

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования «Московский государственный университет имени
М.В. Ломоносова»

На правах рукописи

Иванов Лев Александрович

**Особенности процессов намагничивания редкоземельных
соединений на основе железа и их гидридов
в сильных импульсных магнитных полях**

1.3.12 – физика магнитных явлений

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук
Терёшина Ирина Семёновна

Москва – 2025

СОДЕРЖАНИЕ

СОДЕРЖАНИЕ	2
ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ.....	4
ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	16
1.1. Кристаллическая структура соединений $R_2Fe_{14}V$ и их гидридов.....	16
1.2. Магнитные свойства соединений $R_2Fe_{14}V$ и их гидридов.....	22
1.3. Спин-переориентационные фазовые переходы, индуцированные внешним магнитным полем в соединениях $R_2Fe_{14}V$ и их гидридах.....	26
1.4. Обменные взаимодействия в редкоземельных интерметаллидах на основе железа	34
1.5. Магнитокристаллическая анизотропия в редкоземельных соединениях ...	39
1.6. Процессы намагничивания и перемангничивания в магнетиках. Расчёт энергии намагниченного образца	43
1.7. Методы получения сильных и сверхсильных магнитных полей	47
1.8. Заключение по обзору литературы	49
ГЛАВА 2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ	51
2.1. Объекты исследования.....	51
2.2. Гидрирование соединений $R_2Fe_{14}V$	53
2.3. Методы исследования структуры	55
2.4. Методы исследования магнитных свойств	57
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ НАМАГНИЧЕННОСТИ СОЕДИНЕНИЙ $(Nd, Ho)_2Fe_{14}V$ И ИХ ГИДРИДОВ В СИЛЬНЫХ И СВЕРХСИЛЬНЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ.....	64
3.1 Результаты рентгенодифракционного анализа.....	65
3.2 Высокополевые исследования намагниченности соединений $Ho_2Fe_{14}V$, Ho_2Fe_{17} и их гидридов	66

3.3	Высокополевые исследования намагниченности соединения $(\text{Nd}_{0,5}\text{Ho}_{0,5})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и его гидрида $(\text{Nd}_{0,5}\text{Ho}_{0,5})_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_{5,5}$	74
3.4	Анализ междоузельных обменных взаимодействий в соединениях R-Fe с высоким содержанием железа.....	79
3.5	Основные результаты и выводы по главе 3	81
ГЛАВА 4. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА БЫСТРОЗАКАЛЁННЫХ СПЛАВОВ $(\text{Nd},\text{Ho})-(\text{Fe},\text{Co})-\text{B}$.....		83
4.1	Результаты рентгенодифракционного анализа.....	83
4.2	Результаты сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии..	85
4.3	Магнитные гистерезисные свойства быстрозакаленного сплава $(\text{Nd},\text{Ho})-(\text{Fe},\text{Co})-\text{B}$	88
4.4	Температурно-временная зависимость магнитных параметров и расчет $(\text{BH})_{\text{max}}$ сплава $(\text{Nd},\text{Ho})-(\text{Fe},\text{Co})-\text{B}$	91
4.5	Высокополевые исследования намагниченности быстрозакаленного сплава $(\text{Nd},\text{Ho})-(\text{Fe},\text{Co})-\text{B}$	94
4.6	Основные результаты и выводы по главе 4	96
ГЛАВА 5. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА $(\text{Nd},\text{Pr})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ В МОНО-, ПОЛИ- И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ		98
5.1	Результаты рентгенодифракционного анализа.....	98
5.2	Результаты атомно-силовой и магнитно-силовой микроскопии.....	102
5.3	Магнитные свойства соединений $(\text{Nd},\text{Pr})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и сплавов MQR-B, MQR-B+ и MQR-16-7	104
5.4	Основные результаты и выводы по главе 5	109
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ		111
СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА		113
СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ		116
БЛАГОДАРНОСТИ.....		127

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

РЗЭ – редкоземельный элемент

РЗМ – редкоземельный металл

ЛРЗМ – легкий редкоземельный металл

ТРЗМ – тяжелый редкоземельный металл

МТМ – магнитотвердый материал

ПМ – постоянный магнит

ДС – доменная структура

БЗС – быстрозакаленный сплав

РДА – рентгенодифракционный анализ

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

АСМ – атомно-силовая микроскопия

МСМ – магнитно-силовая микроскопия

PPMS – Physical Property Measurement System (система измерения физических свойств)

FOMP – First Order Magnetization Process (процесс намагничивания первого рода)

МА – магнитная анизотропия

МКА – магнитокристаллическая анизотропия

СПП – спин-переориентационный переход

ОЛН – ось легкого намагничивания

ОТН – ось трудного намагничивания

ПОЛН – плоскость осей легкого намагничивания

КОЛН – конус осей легкого намагничивания

ФМ – ферромагнетик

КП – кристаллическое поле

T_C – температура Кюри

$T_{СПП}$ – температура спин-переориентационного перехода

B_S – индукция насыщения

H_C – коэрцитивная сила

K – константа магнитокристаллической анизотропии (K_1 – первая константа МКА и т.п.)

M_S – намагниченность насыщения

$(BH)_{\max}$ – максимальное энергетическое произведение

H_a – поле магнитной анизотропии

H_{SO} – энергия спин-орбитального взаимодействия

H_{ex} – энергия обменного взаимодействия

E_a – энергия магнитокристаллической анизотропии

B_r – остаточная индукция

H_c – критическое поле перехода (H_{c1} – первое критическое поле и т.п.)

$T_{отж}$ – температура отжига

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности

В настоящий момент среди магнитотвердых материалов рекорсменом, на основе которого получено максимальное энергетическое произведение $(BH)_{\max}$, является интерметаллид $Nd_2Fe_{14}B$. В научных группах под руководством М. Сагавы [1] (Япония) и Дж. Кроата [2] (США) в конце прошлого столетия впервые были обнаружены магнитотвердые свойства у состава $Nd-Fe-B$ с высоким содержанием железа.

Актуальность изучения соединений с общей формулой $R_2Fe_{14}B$ (где R – редкоземельные металлы от La до Lu и Y – как аналог РЗМ) сегодня определяется не только их уникальными магнитными свойствами, потенциал которых не раскрыт полностью, но и задачами, стоящими перед производителями энергоемких постоянных магнитов на основе соединений $Nd_2Fe_{14}B$ [3-12].

Функциональные свойства $Nd_2Fe_{14}B$ реализуются в определенном температурном интервале. Границами этого интервала являются: температура Кюри ($T_C = 585$ К) и температура спин-переориентационного перехода ($T_{СПП} = 135$ К). Для расширения рабочего температурного интервала достаточно часто используются атомы замещения как в подрешетке неодима (например, атомы Nd частично замещают атомами Pr, сдвигая $T_{СПП}$ в сторону более низких температур), так и в подрешетке железа (например, атомы Fe частично замещают атомами Co, сдвигая T_C в область более высоких температур). Это делает многокомпонентные системы $(Nd,Pr)_2Fe_{14}B$ и $Nd_2(Fe,Co)_{14}B$ крайне важными объектами для исследования их функциональных и фундаментальных свойств. Не менее важной для исследования является система $(Nd,Dy)_2Fe_{14}B$. Атомы Dy, замещая атомы Nd, способны существенным образом увеличить коэрцитивную силу постоянных магнитов, благодаря усилению одноосной магнитокристаллической анизотропии. Кроме того, для многокомпонентной системы $(Nd,Ho)_2(Fe,Co)_{14}B$ возможно подобрать такие соотношения редкоземельных (Nd/Ho) и 3d-переходных металлов (Fe/Co), которые способны обеспечить практически нулевой температурный коэффициент остаточной

индукции в широкой области климатических температур, что крайне важно для практического использования магнитов Nd-Ho-Fe-Co-B [3]. Данный подход требует детального изучения свойств не только системы $(\text{Nd,Ho})_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B}$, но и $(\text{Nd,Ho})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

Фундаментальная значимость исследования процессов намагничивания монокристаллов $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ($\text{R} = \text{Nd, Pr, Dy, Ho}$ и др.) и их замещенных составов заключается в том, что анализ поведения намагниченности в достаточно сильных магнитных полях позволяет с высокой точностью и однозначно определить как константы магнитокристаллической анизотропии, так и параметры обменных взаимодействий. При этом следует учитывать тот факт, что редкоземельные элементы Nd и Pr относятся к подгруппе легких РЗМ. В соединениях $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ магнитные моменты их трехвалентных ионов Nd^{3+} и Pr^{3+} упорядочиваются параллельно магнитным моментам ионов железа (имеет место ферромагнитный тип упорядочения). Редкоземельные элементы Dy и Ho относятся к подгруппе тяжелых РЗМ и их магнитные моменты, наоборот, упорядочиваются антипараллельно магнитным моментам железа (ферримагнитный тип упорядочения). Сильные и сверхсильные магнитные поля способны в ферримагнетиках индуцировать ферромагнитное упорядочение. При переходах ферримагнетик – ферромагнетик возможно наблюдать различные спин-переориентационные фазовые переходы первого или второго рода под действием сильных полей.

Ограниченная экспериментальная база делает такие эксперименты малодоступными для широкого научного сообщества, поскольку исследования в магнитных полях величиной 50-100 Тл возможны лишь в нескольких специализированных лабораториях мира. Так, европейская система лабораторий сильных магнитных полей (EMFL) включает в себя ведущие исследовательские центры: лаборатория в Институте структурных исследований и низких температур (Вроцлав, Польша), французская Национальная лаборатория сильных магнитных полей LNCMI в Гренобле, немецкая Лаборатория сильных магнитных полей в Дрездене (Hochfeld-Magnetlabor Dresden, HLD), Лаборатория сильных магнитных

полей (HMFL) в Нидерландах. Кроме этого, существует Национальная лаборатория сильных магнитных полей в США (NHMFL). В Китае есть две лаборатории: Лаборатория сильных магнитных полей Китайской академии наук (CHMFL) и Уханьский национальный центр сильных магнитных полей (WHMFC). В Японии в настоящий момент функционируют четыре специализированные лаборатории.

В некоторых из вышеперечисленных лабораторий используются как традиционные, так и новые методы (например, взрывное сжатия магнитного потока). Рекордные по величине магнитные поля были достигнуты во взрывных магнитокумулятивных генераторах МК-1, разработанных в Российском федеральном центре – ВНИИЭФ (г. Саров). На такой лабораторной установке возможно проводить систематические исследования намагниченности в полях выше 100 Тл. Подобные исследования, безусловно, являются уникальными и единичными. Актуальность таких исследований для соединений $R_2Fe_{14}B$ сомнений не вызывает, поскольку, только используя сильные и сверхсильные магнитные поля в них можно наблюдать процессы полного намагничивания, которые включают в себя явления индуцированного внешним магнитным полем ферромагнитного состояния для ферримагнетиков.

Внедрение атомов легких элементов, таких как водород, в кристаллическую решетку соединений $R_2Fe_{14}B$, приводит к увеличению межатомных расстояний и ослаблению обменных (внутри- и межадреточных) взаимодействий, что позволяет наблюдать вынужденное ферромагнитное упорядочение в значительно меньших магнитных полях, чем в исходных соединениях. Таким образом, исследования свойств гидридов крайне важны с фундаментальной точки зрения.

Цель данной работы заключается в определении основных фундаментальных магнитных параметров при анализе процессов намагничивания редкоземельных интерметаллидов на основе железа с общей формулой $R_2Fe_{14}B$ и их гидридов $R_2Fe_{14}B-H$ в сильных и сверхсильных магнитных полях в области низких температур, а также в установлении общих закономерностей и специфических особенностей изменения магнитных параметров при варьировании химического состава и изменении структурного состояния.

В качестве **исследуемых объектов** были использованы поликристаллические образцы следующих составов $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_{5,5}$, $(\text{Nd}_{0,5}\text{Ho}_{0,5})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $(\text{Nd}_{0,5}\text{Ho}_{0,5})_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_{5,5}$, моно- и поликристаллические образцы $(\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x)_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (где $x = 0,25, 0,5, 0,75$), а также образцы, полученные по технологии спиннингования – наноструктурированный многокомпонентный сплав $(\text{Nd,Ho})\text{-(Fe,Co)-B}$ (близкий к составу $(\text{Nd}_{0,55}\text{Ho}_{0,45})_{2,7}(\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_{14}\text{B}_{1,2}$) и сплавы марок MQR-B+, MQR-B и MQR-16-7 (близкие к составам $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $(\text{Nd}_{0,75}\text{Pr}_{0,25})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ соответственно). Последние были приобретены у коммерческого производителя (Magnequench International).

Для достижения поставленной цели были сформулированы и решены следующие **задачи**:

1. Выбор, изготовление/приобретение исходных образцов в различном структурном состоянии (монокристаллическом, поликристаллическом и наноструктурированном), а также гидридов с максимальным содержанием водорода.
2. Осуществление аттестации образцов методом рентгенодифракционного анализа и изучение состояния их поверхности с применением сканирующей электронной микроскопии, а также атомно-силовой и магнитно-силовой микроскопии.
3. Проведение измерений полевых зависимостей намагниченности в квазистатических магнитных полях (до 14 Тл) с помощью стандартного оборудования (МагEq201 и PPMS-14), а также в сильных (до 60 Тл) и сверхсильных (до 135 Тл) импульсных магнитных полях на специальном оборудовании.
4. Определение значений критических полей, при которых происходят индуцированные полем магнитные фазовые переходы в ферритмагнетиках и оценка параметров междоузельных обменных взаимодействий. Проведение сравнительного анализа полученных данных для соединений типа $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ с данными для других соединений, в частности R_2Fe_{17} , для установления особенностей изменения магнитных параметров при

варьировании состава.

5. Анализ температурных зависимостей констант магнитокристаллической анизотропии для многокомпонентных монокристаллических образцов $(\text{Nd,Pr})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.
6. Оценка основных параметров магнитного гистерезиса и расчет максимального энергетического произведения для образцов в наноструктурированном состоянии. Выяснение основных механизмов, ответственных за повышение магнитных гистерезисных свойств.

Научная новизна работы

В ходе проведенных исследований впервые:

- Для соединений $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, замещенных составов $(\text{R,R}')_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ($\text{R} = \text{Ho}$, $\text{R}' = \text{Nd}$) и их гидрированных аналогов проведено поэтапное исследование полевых зависимостей намагниченности в квазистационарных магнитных полях (до 14 Тл), сильных (до 60 Тл) и сверхсильных (до 135 Тл) импульсных магнитных полях в области низких температур.
- Определены экспериментальные и теоретические значения не только первого, но и второго критических полей (последнее важно для достижения ферромагнитного состояния в ферримагнетиках под действием внешнего магнитного поля).
- Установлено влияние гидрирования на параметры междоузельного обменного взаимодействия для двухдоменных магнетиков с высоким содержанием железа $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и R_2Fe_{17} .
- Выполнено исследование влияния временного фактора на магнитные гистерезисные характеристики быстрозакаленного многокомпонентного сплава $(\text{Nd,Ho})-(\text{Fe,Co})-\text{B}$.

Теоретическая и практическая значимость результатов диссертации заключается в расширении знаний о комбинированном влиянии атомов замещения и атомов внедрения на фундаментальные магнитные характеристики редкоземельных интерметаллических соединений $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ с высоким содержанием

железа, а также на процессы их намагничивания в сильных и сверхсильных магнитных полях. Полученные экспериментальные данные будут способствовать созданию теоретической модели, с помощью которой можно будет адекватно описать процессы полного намагничивания редкоземельных ферримагнетиков $R_2Fe_{14}B$.

Результаты данной работы могут быть использованы при разработке новых магнитных материалов на основе многокомпонентных составов типа $R_2Fe_{14}B$, а также для создания перспективных высокоэнергетических магнитов, стабильно работающих в заданной области температур.

Полученные в работе данные о влиянии гидрирования на основные магнитные характеристики составов $R_2Fe_{14}B$ позволяют дополнить существующую научную информацию об изменении их свойств, а также разработать рекомендации по их использованию в водородосодержащих средах.

Результаты исследований могут быть востребованы в курсах лекций по магнитным материалам в МГУ имени М.В. Ломоносова, ТвГУ, МИСИС, УрФУ и других университетах.

Работа выполнена в рамках проекта РНФ № 18-13-00135 «Исследование комбинированного влияния атомов внедрения и замещения на фундаментальные и функциональные характеристики перспективных материалов на основе тяжелых редкоземельных и 3d - переходных металлов в различном структурном состоянии от моно- до нанокристаллического».

Методология и методы исследования

В данной работе использовано современное научное оборудование и проведено поэтапное сравнительное исследование поведения намагниченности в квазистационарных магнитных полях (до 14 Тл), сильных (до 60 Тл) и сверхсильных (до 135 Тл) импульсных магнитных полях для порошковых и монокристаллических образцов соединений типа $R_2Fe_{14}B$. При обработке экспериментальных данных использован хорошо зарекомендовавший себя аналитический подход. Кроме того, в работе использовались методы рентгенодифракционного анализа, сканирующей электронной микроскопии,

атомно-силовой и магнитно-силовой микроскопии.

Основные положения, выносимые на защиту

1. При наводороживании соединений типа $R_2Fe_{14}V$ и замещенных составов $(R,R')_2Fe_{14}V$ (где $R = Ho$, $R' = Nd$) максимальное количество водорода может достигать 5,5 ат. Н/форм. ед. При этом образуются стабильные твердые растворы внедрения, магнитные характеристики которых (намагниченность насыщения M_S , значения критических полей H_{c1} и H_{c2} , параметры междоузельного обменного взаимодействия λ) могут значительно отличаться от характеристик исходных составов.
2. Параметр междоузельного обменного взаимодействия для соединения $Ho_2Fe_{14}V$ на 20% превышает аналогичный параметр для Ho_2Fe_{17} , при этом замещение половины атомов Ho на атомы Nd в редкоземельной подрешётке в $Ho_2Fe_{14}V$ не приводит к значимому изменению величины этого параметра и составляет 3%, что подтверждается анализом процессов намагничивания в сильных магнитных полях при низких температурах.
3. При внедрении максимально возможного количества водорода (5,5 ат. Н/форм. ед.) в кристаллическую решётку соединений $Ho_2Fe_{14}V$ и $(Nd_{0,5}Ho_{0,5})_2Fe_{14}V$ уменьшение параметра междоузельного обменного взаимодействия достигает $\sim 30\%$ в результате увеличения объема элементарной ячейки исследуемых составов на 4%.
4. Варьирование состава и содержания элементов в $(Nd_{0,5}Ho_{0,5})_2Fe_{14}V$ приводит к снижению (на 20%) обменного параметра λ в составе $(Nd_{0,55}Ho_{0,45})_{2,7}(Fe_{0,8}Co_{0,2})_{14}V_{1,2}$. При комбинированном воздействии (состоящем из быстрой закалки из расплава, интенсивной пластической деформации и кратковременного высокотемпературного отжига) на сплав $(Nd_{0,55}Ho_{0,45})_{2,7}(Fe_{0,8}Co_{0,2})_{14}V_{1,2}$ происходит трансформация его структурного состояния. Увеличение аспектного соотношения основных структурных элементов обеспечивает повышенные значения максимального энергетического произведения $(BH)_{max}$.

5. Петли магнитного гистерезиса наноструктурированных образцов Nd-Fe-B и Pr-Fe-B, полученных с помощью процедуры спиннингования, могут иметь особенности, связанные с наличием спин-переориентационных фазовых переходов, которые демонстрируют монокристаллические образцы Nd₂Fe₁₄B и Pr₂Fe₁₄B при приложении внешнего магнитного поля вдоль осей трудного намагничивания.

Степень достоверности полученных результатов

Достоверность результатов, представленных в данной диссертационной работе, обеспечена проведением всех экспериментов на современном научном оборудовании в ведущих мировых центрах, использованием апробированных расчетных методов обработки полученных экспериментальных данных, а также взаимодополняющих друг друга экспериментального и аналитического методов. Кроме того, достоверность результатов подтверждается их воспроизводимостью, непротиворечивостью известным литературным данным, апробацией на международных и всероссийских конференциях и симпозиумах, публикациями в рецензируемых ведущих журналах.

Апробация результатов и публикации

Результаты работы были представлены на следующих международных и всероссийских конференциях: Fifth Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials ASCO-NANOMAT 2020 (г. Владивосток, Россия, 2020 г.); Международная конференция Ломоносов-2019 (г. Москва, Россия, 8-12 апреля, 2019 г.); VII Euro-Asian Symposium “Trends in Magnetism” (EASTMAG-2019) (г. Екатеринбург, Россия, 2019 г.); AVS 65th International Symposium and Exhibition (г. Лонг-Бич, США, 2018 г.); 26th International Conference on Metallurgy and Materials (METAL-2017) (г. Брно, Чехия, 24-26 мая 2017 г.); XXI Международная конференция по постоянным магнитам (г. Суздаль, Россия, 18-22 сентября, 2017 г.); Всероссийская конференция по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи (г. Москва, Россия, 22-25 ноября, 2016 г.).

Личный вклад автора

Все основные результаты, представленные в диссертации, получены автором лично или при его непосредственном участии, за исключением синтеза образцов. Совместно с научным руководителем – д.ф.-м.н. И.С. Терешинной – проводились выбор темы, постановка целей и задач исследования и обсуждение полученных результатов. Автором лично выполнены представленные в работе эксперименты в сильных магнитных полях, проведены расчеты и анализ полученных результатов. Автор принимал непосредственное участие в написании статей по теме диссертации и тезисов докладов для международных и всероссийских конференций. Выполнение ряда экспериментальных и теоретических работ проводилось совместно с д.ф.-м.н. Киселёвой Т.Ю., д.ф.-м.н. Кодесс Б.Н., к.ф.-м.н. Гавико В.С. (рентгеновские исследования), с к.т.н. Каминской Т.П. (исследования образцов с помощью атомно-силовой микроскопии), с к.ф.-м.н. Горбуновым Д.И., д-р Доерром М., к.ф.-м.н. Политовой Г.А. (исследования в сильных и сверхсильных магнитных полях), с д.ф.-м.н. Звездиным А.К., к.ф.-м.н. Костюченко Н.В. (теоретические исследования).

Соответствие диссертации паспорту специальности

Содержание диссертации соответствует пункту 3 «Экспериментальные исследования магнитных свойств и состояний веществ различными методами, установление взаимосвязи этих свойств и состояний с химическим составом и структурным состоянием, выявление закономерностей их изменения под влиянием различных внешних воздействий», пункту 4 «Исследование изменений различных физических свойств вещества, связанных с изменением их магнитных состояний и магнитных свойств» Паспорта специальности 1.3.12. Физика магнитных явлений.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 6 научных статей в ведущих рецензируемых научных российских и зарубежных журналах, входящих в перечень ВАК, и 12 публикаций в сборниках материалов и тезисах докладов всероссийских и международных конференций.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка публикаций по теме диссертации и списка литературы. Общий объем диссертации составляет 127 страниц, включая 65 рисунков и 13 таблиц. Список цитированной литературы состоит из 102 наименований.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Кристаллическая структура соединений $R_2Fe_{14}B$ и их гидридов

Интерметаллическое соединение $Nd_2Fe_{14}B$ как основа для постоянных магнитов было открыто в 1983–1984 годах практически одновременно двумя независимыми группами: группой М. Сагавы из Японии [1] и группой Дж. Кроута из США [2], которые в своей работе использовали разные методики. Группа М. Сагавы использовала метод порошковой металлургии, в то время как группа Дж. Кроута применила метод быстрой закалки. Интерес к магнитным свойствам интерметаллического соединения $Nd_2Fe_{14}B$ сразу после его получения и до настоящего времени остается значительным в связи с тем, что данное соединение является рекордсменом по достигнутому максимальному энергетическому произведению $(BH)_{max}$, а также в связи с непрерывным совершенствованием имеющихся и созданием новых методов исследования.

В процессе кристаллизации в системе $Nd - Fe - B$, как правило, формируются три стабильные фазы: $Nd_2Fe_{14}B$, $Nd_{1,1}Fe_4B_4$ и $Nd_5Fe_2B_6$. Наряду со стабильными, возможно формирование метастабильных фаз, таких как $Nd_2Fe_{23}B_3$ и $NdFe_{12}B_6$ [13]. Последние формируются из аморфного состояния. При создании постоянных магнитов на основе соединения $Nd_2Fe_{14}B$ значительное влияние на его магнитные свойства оказывает наличие посторонних фаз и их структура. Как правило, посторонние фазы присутствуют в межкристаллитных областях, которые окружают кристаллы $Nd_2Fe_{14}B$ и именно от их свойств во многом зависят процессы намагничивания и перемагничивания.

$Nd_2Fe_{14}B$ – это одноосный ферромагнетик с температурой магнитного упорядочения $T_C = 585$ К (312°C) и индукцией насыщения $B_S = 1,6$ Тл [14]. Осью легкого намагничивания данного соединения при комнатной температуре является тетрагональная ось c (кристаллографическое направление $[001]$). При понижении температуры до 135 К ОЛН начинает отклоняться от оси c . Константа магнитокристаллической анизотропии при комнатной температуре $K_1 = 4,9$ МДж/м³. Зная основные параметры данного соединения $Nd_2Fe_{14}B$, можно

оценить величину коэрцитивной силы, используя формулу $H_C = 2K_1/M_S = 6,2 \text{ МА/м}$ (в системе СГС - 77 кЭ), а также оценить максимальное энергетическое произведение

$(BH)_{\max} = 516 \text{ кДж/м}^3$ (в системе СГС 64 МГс·Э). В настоящий момент экспериментально достигнуто значение коэрцитивной силы $H_C = 2,6 \text{ МА/м}$ (33 кЭ) и $(BH)_{\max} = 480 \text{ кДж/м}^3$ (60 МГс·Э) для спеченных постоянных магнитов [15-17]. Критический размер однодоменности частиц порошка $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ составляет приблизительно 200-300 нм [18].

Кристаллическая структура соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ определялась на порошковых образцах с помощью дифракции нейтронов [19, 20]. Установлено, что структура соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ тетрагональная (пространственная группа $P4_2/mnn$). Элементарная ячейка, схематично изображенная на рисунке 1.1.1 [21], содержит 68 атомов, при этом атомы Fe занимают 6 различных кристаллографических положений, а именно 4e, 4c, 8j₁, 8j₂, 16k₁, 16k₂ и образуют объемно-центрированные гексагональные призмы. Атомы Nd занимают два различных положения, а именно 4f и 4g и группируются в пары в кристаллографических направлениях [110]. Атомы бора находятся в центрах тригональных призм, образованных атомами Fe в позициях 16k и 4e. Как следует из рисунка 1.1.1, каждая элементарная ячейка соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ состоит из восьми слоев атомов, чередованием которых и строится решетка вдоль кристаллографической оси c (направление [001]). Наличие сразу нескольких кристаллографически неэквивалентных положений как у редкоземельных атомов, так и у атомов железа значительно усложняет теоретические расчеты, которые могли бы дать ценную информацию о поведении намагниченности при изменении внешних условий, таких как температура, магнитное поле, гидростатическое давление, упругие напряжения и др. В таблице 1.1.1 показаны положения атомов Nd, Fe и B и значения их координат (x, y, z) [14].

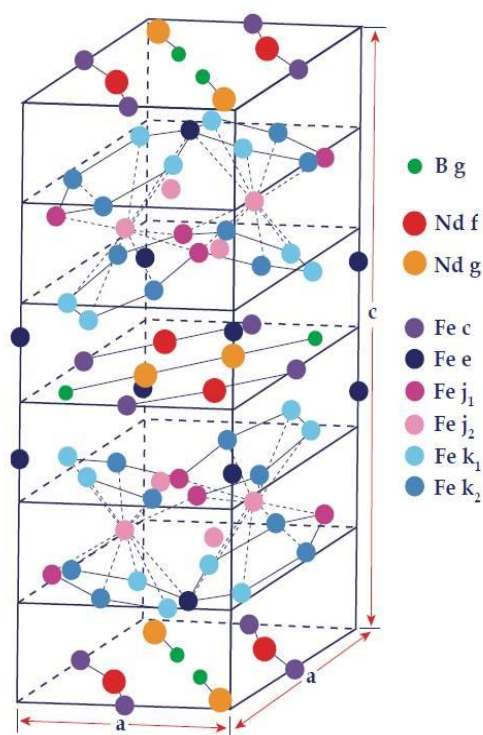


Рисунок 1.1.1. Элементарная ячейка интерметаллида $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [21].
Соотношение параметров c/a увеличено для наглядности.

Таблица 1.1.1. Положения атомов и их координаты в соединении $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [14].

АТОМЫ	x	y	z
Nd (4f)	0,268	0,268	0
Nd (4g)	0,140	-0,140	0
Fe (16 k_1)	0,223	0,567	0,127
Fe (16 k_2)	0,037	0,360	0,176
Fe (8 j_1)	0,098	0,098	0,204
Fe (8 j_2)	0,317	0,317	0,246
Fe (4e)	0,5	0,5	0,114
Fe (4c)	0	0,5	0
B (4g)	0,371	-0,371	0

На рисунке 1.1.2 изображены проекции различных плоскостей и слоев в соединении $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [14]. Параметры кристаллической решетки a и c занесены в таблицу 1.1.2 [14], в которой также для сравнения даны параметры для всего ряда соединений $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, где R от La до Lu, а также Y (аналог РЗМ).

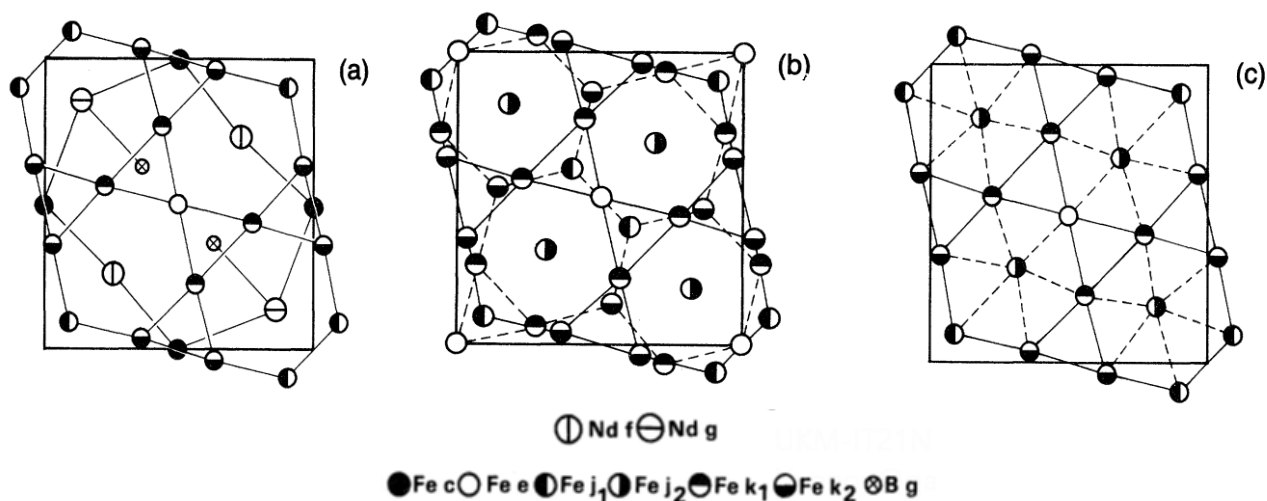


Рисунок 1.1.2. (а) Проекция базисной плоскости и первого слоя Fe ($Z \sim 1/6$) в $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [14], (б) Проекция трех слоев Fe между базисной плоскостью и плоскостями $Z=1/2$ [14], (в) Проекция первого слоя Fe и соседнего слоя Fe(j_2) атомов ($Z \sim 1/4$) [14].

Таблица 1.1.2. Параметры кристаллической решетки a и c соединений $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ($\text{R} = \text{La-Lu}$ и Y) и их плотность, измеренные при комнатной температуре [14].

$\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$\rho, \text{г/см}^3$
La	8,82	12,34	7,40
Ce	8,76	12,11	7,67
Pr	8,80	12,23	7,54
Nd	8,80	12,20	7,60
Sm	8,80	12,15	7,72
Gd	8,79	12,09	7,87
Tb	8,77	12,05	7,96
Dy	8,76	12,01	8,05
Ho	8,75	11,99	8,12
Er	8,73	11,95	8,22
Tm	8,73	11,93	8,26
Lu	8,70	11,85	8,47
Y	8,76	12,00	7,00

Исходные соединения $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ способны поглощать атомы водорода (дейтерия), образуя твердые растворы внедрения (далее по тексту гидриды) с общей формулой $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}(\text{D})_x$, где x - содержание водорода (дейтерия) в образцах, которое может достигать 5 ат. Н/форм. ед. Рассмотрим кристаллическую структуру гидридов (дейтеридов) (см. рисунок 1.1.3.). Как и в случае исходных соединений

$R_2Fe_{14}B$, экспериментальные данные были получены с помощью метода порошковой нейтронной дифракции. Установлено, что при гидрировании тип кристаллической структуры не изменяется. В работе [22] приведены спектры, обработка которых показала, что водород может занимать несколько различных тетраэдрических пор (до 4-х), в зависимости от типа атомов (R и Fe) их образующих. Возможно заполнение следующих пор (междоузлий) (3R, Fe), (2R, 2Fe), (2R, 2Fe) и (2R, Fe) с центром в позициях 8j, 16k(1), 16k(2) и 4e соответственно. При этом атомы водорода (дейтерия) располагаются в порах, где их концентрация не может превышать один атом на одну пору.

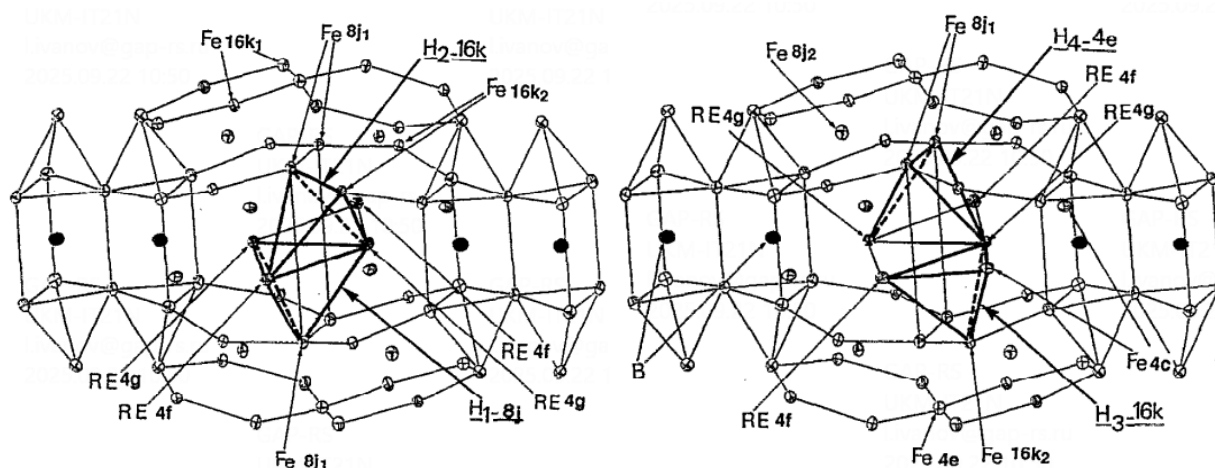


Рисунок 1.1.3. Расположение атомов водорода (дейтерия) в структуре типа $Nd_2Fe_{14}B$ [22].

Важной особенностью соединений $R_2Fe_{14}B$ является тот факт, что они способны поглощать водород из окружающей среды при их хранении. Увеличение объема кристаллической решетки происходит за счет увеличения как параметра a , так и параметра c , и составляет в среднем $1,1 \text{ \AA}^3$ в расчете на каждый атом водорода. Наличие в кристаллической решетке $R_2Fe_{14}B$ атомов водорода (дейтерия) приводит к тому, что межатомные расстояния в парах Fe-Fe, R-R, R-Fe могут меняться существенным образом. Это способно вызывать изменение всех основных фундаментальных характеристик соединений $R_2Fe_{14}B$.

В таблице 1.1.3 приведены межатомные расстояния между магнито-активными ионами Nd и Fe для исходного соединения $Nd_2Fe_{14}B$.

Таблица 1.1.3. Межатомные расстояния в парах Fe-Fe, Nd-Fe и Nd-Nd в соединении $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [23].

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

При гидрировании соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ атомы водорода (дейтерия) прежде всего занимают позиции с наибольшим числом редкоземельных атомов в ближайшем окружении [24]. Этот факт связан с тем, что сродство водорода

(дейтерия) с редкоземельными металлами существенно выше, чем сродство с железом. Причина, по которой концентрация водорода является ограниченной [25] – это отрицательное электростатическое взаимодействие между ионами H(D) в кристаллической решетке, в результате которого они не могут находиться на расстоянии меньше некоторого критического значения ($r_{кр} < 2,1 \text{ \AA}$).

Гидрирование хоть и не изменяет тип кристаллической решетки, однако приводит к её расширению. В литературе можно найти соотношения, связывающие между собой параметры кристаллической решетки (a и c) и количество поглощенного водорода (x). Так, например, для системы $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{VH}_x$ в области концентраций водорода $0 \leq x \leq 3$ при комнатной температуре были получены следующие линейные соотношения [26]:

$$a = 0,8736(4) + 0,0022(1) \times x \text{ (нм)}, \quad (1.1.1)$$

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

При более высоких концентрациях водорода ($x > 3$) возможно отклонение от линейного поведения.

1.2. Магнитные свойства соединений $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ и их гидридов

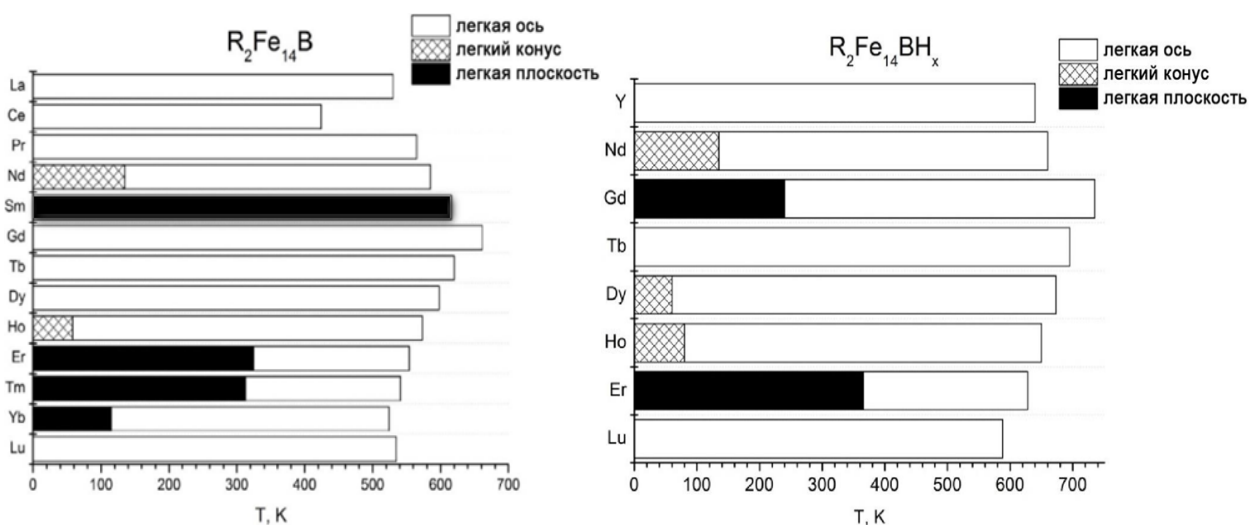
В технологии производства постоянных магнитов на основе $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ широко используется метод водородного диспергирования. В связи с этим, сравнительный анализ магнитных свойств исходных соединений и их гидридов представляет особый научный и практический интерес.

Для получения постоянных магнитов в том числе и на основе соединений $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ крайне важны значения намагниченности насыщения M_s , поля магнитной анизотропии H_a и температуры Кюри T_C . В таблице 1.2.1 приведены данные характеристики для исходных соединений $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$. Кроме того даны температуры спин-переориентационных фазовых переходов и тип магнитокристаллической анизотропии (ОЛН, ПОЛН и КОЛН) до и после магнитного фазового перехода [14].

Таблица 1.2.1. Основные магнитные характеристики соединений $R_2Fe_{14}B$ [14].

$R_2Fe_{14}B$	T = 4,2 K		T = 300 K		T_C , K	$T_{СПП}$, K	Тип МКА
	M_S , $\mu_B/\text{ф.е.}$	H_a , ТЛ	M_S , $\mu_B/\text{ф.е.}$	H_a , ТЛ			
La	30,6	12	28,4	20	530		ОЛН
Ce	29,4	26	23,9	26	424		ОЛН
Pr	37,6	~200	31,9	75	565		ОЛН
Nd	37,7	~170	32,5	73	585	135	КОЛН-ОЛН
Sm	33,3	>200	30,2	>150	616		ПЛН
Gd	17,9	19	17,5	24	661		ОЛН
Tb	13,2	~300	14,0	~220	620		ОЛН
Dy	11,3	~170	14,0	~150	598		ОЛН
Ho	11,2	>100	15,9	75	573	58	КОЛН-ОЛН
Er	12,9	~260	17,7	8	554	325	ПЛН-ОЛН
Tm	18,1	~170	22,6	8	541	313	ПЛН-ОЛН
Yb	~23		~23		524	115	ПЛН-ОЛН
Lu	28,2	20	22,5	26	535		ОЛН
Y	31,4	18	27,7	26	565		ОЛН
Th	28,4	~20	24,7	26	481		ОЛН

Для большей наглядности на рисунке 1.2.1 приведены магнитные фазовые диаграммы для исходных соединений $R_2Fe_{14}B$ и для сравнения представлены аналогичные диаграммы для гидридов $R_2Fe_{14}BH_x$ с содержанием водорода $x = 2,5$ ат. Н/форм. ед. [27].

Рисунок 1.2.1. Магнитные фазовые диаграммы соединений типа $R_2Fe_{14}B$ и гидридов $R_2Fe_{14}BH_{2,5}$ [27].

Из рисунка 1.2.1 (слева) видно, что соединения $R_2Fe_{14}B$ с La, Ce, Pr, Gd, Tb, Dy, Lu демонстрируют одноосный тип магнитокристаллической анизотропии во всем интервале температур магнитного упорядочения (от 0 до T_C). Соединение с Sm при этом обладает плоскостным типом МКА. Из рисунка 1.2.1 также видно, что в ряде соединений $R_2Fe_{14}B$, а именно с Nd, Ho, Er, Tm и Yb наблюдается спонтанные спин-переориентационные переходы, при которых меняется тип МКА при изменении температуры. В соединениях с Nd и Ho наблюдается переход типа «легкий конус-легкая ось» при повышении температуры, в то время как в соединениях с Er, Tm и Yb происходит переход типа «легкая плоскость – легкая ось».

Рисунок 1.2.1 (справа) показывает, что гидрирование даже с небольшим содержанием водорода ($x = 2,5$ ат. Н/форм. ед.) способно оказывать значительное влияние на тип и температуру спонтанных спин-переориентационных переходов. Так, спин-переориентационные переходы в гидридах наблюдаются для соединений $R_2Fe_{14}B$ с Nd, Gd, Dy, Ho, Er. В гидриде $Nd_2Fe_{14}BH_{2,5}$ температура перехода практически не меняется, в то время как в соединениях $R_2Fe_{14}B$ с Ho и Er температура перехода возрастает.

Зависимость температуры $T_{СПП}$ от содержания водорода представлено на рисунке 1.2.2 как для борсодержащих соединений (бориды) $R_2Fe_{14}B$, так и для соединений, содержащих в своем составе углерод - $R_2Fe_{14}C$ [28]. Содержание водорода в соединении $Nd_2Fe_{14}B$ варьировалось от 0 до 5 ат. Н/форм. ед., учитывая особый интерес к свойствам данного соединения. Видно, что в интервале концентраций водорода от 0 до 2,5 ат. Н/форм. ед. $T_{СПП}$ сохраняется практически неизменной ($135 \leq T_{СПП} \leq 140$ К). Однако с увеличением содержания водорода выше 2,5 ат. Н/форм. ед. температура перехода $T_{СПП}$ начинает плавно снижаться и при $x = 5$ ат. Н/форм. ед. приближается к 100 К. Содержание водорода в соединении $Nd_2Fe_{14}C$ варьировалось в пределах от 0 до 4,2 ат. Н/форм. ед. (возможно, что это и есть максимальное содержание водорода для карбидов $R_2Fe_{14}C$). Температура перехода в исходном соединении $T_{СПП} = 120$ К и слабо меняется в исследуемых гидридах (изменение в пределах 5 градусов).

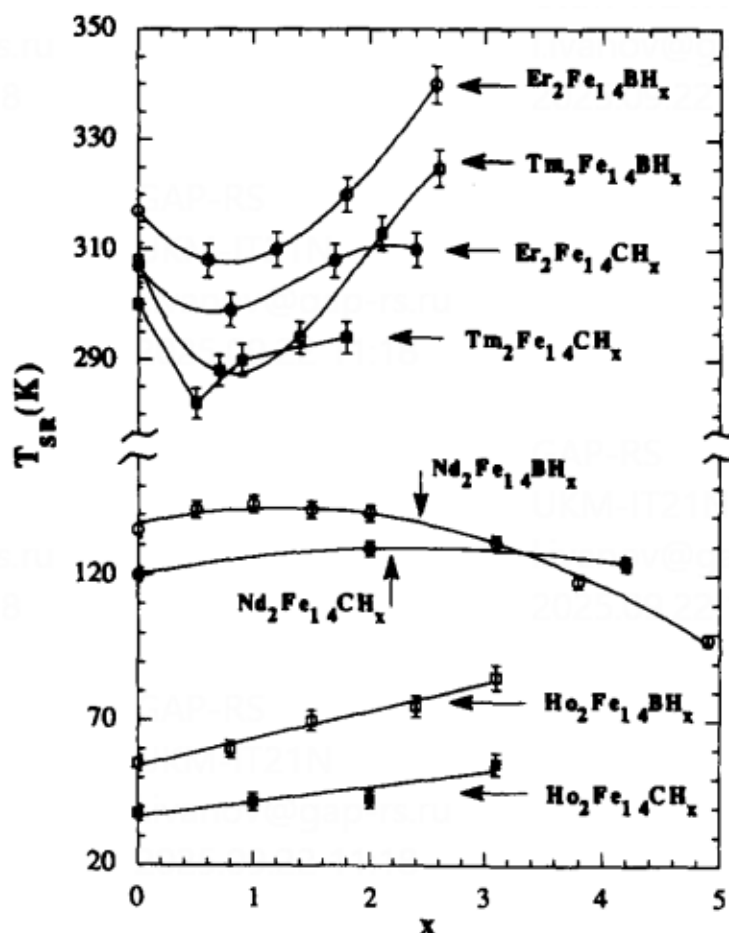


Рисунок 1.2.2. Температуры спин-переориентационных фазовых переходов в зависимости от содержания водорода в $R_2Fe_{14}BH_x$ и $R_2Fe_{14}CH_x$ [28].

Для остальных боридов $R_2Fe_{14}B$ содержание водорода варьировалось от 0 до 3 ат. Н/форм. ед. Как видно из рисунка 1.2.2, линейное поведение зависимости $T_{СПП}(x)$ наблюдается только для соединения с Ho. В случае с Er и Tm зависимость $T_{СПП}(x)$ демонстрирует ярко выраженный минимум в районе концентрации водорода $x = 1$ ат. Н/форм. ед. Для карбидов $R_2Fe_{14}C$ отмеченные выше особенности практически полностью воспроизводятся.

Таким образом, можно констатировать, что на сегодняшний день влияние атомов водорода на температуры спонтанных фазовых переходов в соединениях $R_2Fe_{14}B$ изучены лишь в ограниченном интервале концентрации водорода. Кроме того, на ряду со спонтанными, важно исследовать магнитные фазовые переходы, индуцированные внешним магнитным полем.

1.3. Спин-переориентационные фазовые переходы, индуцированные внешним магнитным полем в соединениях $R_2Fe_{14}B$ и их гидридах

Создание сильных импульсных магнитных полей (до 100 Тл) является достаточно сложной технической задачей. Такое оборудование доступно не всем исследователям и ученым. В случае квазистатических магнитных полей максимальные значения напряженности внешнего поля, доступные для проведения экспериментов на сегодняшний день, составляют 14 - 15 Тл. Для генерации таких полей используется стандартное оборудование, например PPMS-14. Следует подчеркнуть, что при изучении свойств магнитных материалов квазистатические магнитные поля играют ключевую роль, поскольку процессы намагничивания и перемангничивания в образцах не происходят мгновенно — они требуют определённого времени.

Проведенные в квазистатических магнитных полях эксперименты показали, что величины таких полей недостаточно для изучения свойств (полей магнитной анизотропии, намагниченности насыщения и др.) соединений $R_2Fe_{14}B$ и их гидридов. Именно исследования соединений типа $R_2Fe_{14}B$ в магнитных полях, превышающих 15 Тл могут дать важную дополнительную информацию об этих свойствах.

Получить сильные, а также сверхсильные магнитные поля удастся только в импульсном режиме. Максимальные значения напряженности импульсного магнитного поля, доступные ученым для проведения исследований в лабораторных условиях составляют около 130-150 Тл, т.е. на порядок выше, чем в случае квазистатических магнитных полей [29]. Сами эксперименты являются уникальными и разовыми из-за их высокой стоимости и сложного технического сопровождения (требуется специальное оборудование и обученный персонал).

Сегодня наиболее доступными исследователям и ученым являются эксперименты, использующие внешние магнитные поля до 60 Тл [30], которые реализованы сразу в нескольких лабораториях США, Китая, Японии и в некоторых странах Евросоюза. Поэтому в литературе имеется некоторое количество работ, выполненных по специальным заявкам, поданным в такие лаборатории и

поддержанными Учеными Советами этих лабораторий. Из них доля работ, посвященная изучению редкоземельных интерметаллидов $R_2Fe_{14}V$ и их гидридов в сильных магнитных полях, к сожалению, невысокая.

Определим, в каких случаях должны быть использованы сильные и сверхсильные магнитные поля для соединений типа $R_2Fe_{14}V$. На рисунке 1.3.1 показаны лантаноиды и их расположение в периодической таблице Менделеева. Видно, что их порядковые номера с 57 (La) до 71 (Lu). Напомним, что элементы от La до Eu относятся к лёгким редкоземельным металлам, магнитные моменты которых (при наличии) упорядочиваются параллельно магнитным моментам железа (ферромагнетики). В тоже самое время, элементы от Gd до Lu – это тяжелые РЗМ. Их магнитные моменты (при наличии) упорядочиваются антипараллельно магнитным моментам железа (ферримагнетики).

ЛАНТАНОИДЫ														
57 La ЛАНТАН 138,906	58 Ce ЦЕРИЙ 140,12	59 Pr ПРАЗЕОДИМ 140,908	60 Nd НЕОДИМ 144,24	61 Pm ПРОМЕТИЙ [145]	62 Sm САМАРИЙ 150,4	63 Eu ЕВРОПИЙ 151,96	64 Gd ГАДОЛИНИЙ 157,25	65 Tb ТЕРБИЙ 158,926	66 Dy ДИСПРОЗИЙ 162,5	67 Ho ГОЛЬМИЙ 164,93	68 Er ЭРБИЙ 167,26	69 Tm ТУЛИЙ 168,934	70 Yb ИТТЕРБИЙ 173,04	71 Lu ЛЮТЕЦИЙ 174,97

Рисунок 1.3.1. Редкоземельные элементы в периодической таблице химических элементов Менделеева

Согласно данной классификации, элемент Nd является легким РЗМ, а само соединение $Nd_2Fe_{14}V$ является ферромагнетиком. В данной работе в качестве объектов исследования использовались, главным образом, соединения $R_2Fe_{14}V$ с тяжелыми РЗМ или с комбинацией легких и тяжелых РЗМ.

Действительно, наибольший интерес для высокополевых измерений, безусловно, представляют редкоземельные интерметаллиды в состав которых входят тяжелые редкоземельные металлы. Магнитные моменты подрешетки РЗМ и подрешетки железа связаны сильным межподрешеточным обменным взаимодействием. Обменный интеграл для ферримагнетиков имеет отрицательный знак.

Итак, в отсутствие внешнего магнитного поля магнитные моменты R и Fe антипараллельны друг другу (см. рисунок 1.3.2). Приложение достаточно сильного магнитного поля в направлении, вдоль которого выстроились магнитные моменты,

может приводить к нарушению антипараллельного порядка и повороту магнитных моментов R и Fe по направлению внешнего приложенного поля. При развороте магнитных моментов возможно наблюдение различных спин-переориентационных фазовых переходов, а также возможно наблюдение полного выстраивания магнитных моментов редкоземельной подрешетки и подрешетки железа параллельно друг другу и приложенному внешнему магнитному полю (см. рисунок 1.3.3.).

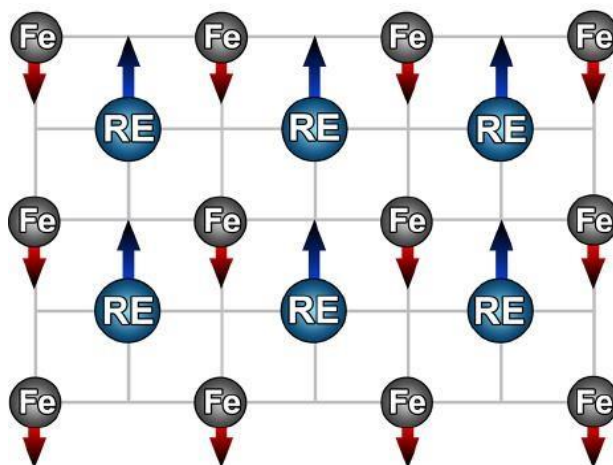


Рисунок 1.3.2. Магнитная структура ферримагнетика в отсутствие внешнего магнитного поля.

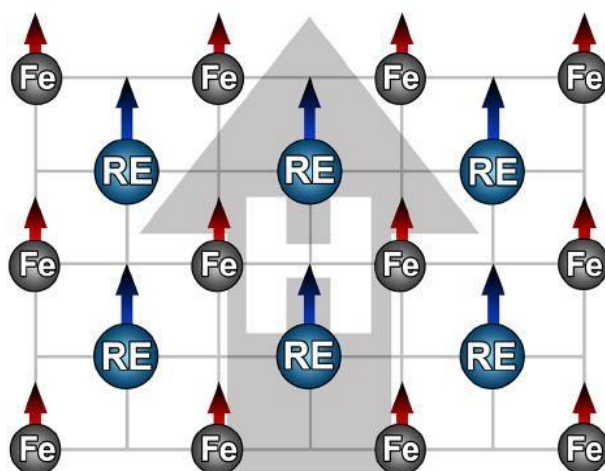


Рисунок 1.3.3. Магнитная структура ферримагнетика в сильном магнитном поле, индуцирующем ферромагнитное состояние.

Возникает ферромагнетизм, индуцированный внешним магнитным полем, после снятия которого порядок вновь становится ферримагнитным. Величина магнитного поля, при котором происходит нарушение антипараллельного магнитного порядка, называется первым критическим полем H_{c1} .

Полная энергия магнетика Φ , помещенного во внешнее магнитное поле, может быть представлена в виде следующего уравнения:

$$\Phi(M_{Fe}, M_R, H) = \lambda M_{Fe} M_R - \mu_0 H (M_{Fe} + M_R) + E_a^{Fe} + E_a^R, \quad (1.3.1)$$

здесь M_{Fe} – магнитный момент подрешетки железа, M_R – магнитный момент подрешетки РЗМ, H – внешнее магнитное поле, λ – обменный параметр, E_a^{Fe} и E_a^R – энергия магнитокристаллической анизотропии подрешетки железа и редкоземельной подрешетки соответственно. Вращение магнитных моментов R и Fe может происходить скачком или плавно в зависимости от соотношения отдельных вкладов в уравнении 1.3.1.

К настоящему времени в литературе существует несколько экспериментально-теоретических работ по исследованию редкоземельных интерметаллидов $R_2Fe_{14}B$ с тяжелыми РЗМ, в которых используются сильные магнитные поля (60 – 120 Тл) и монокристаллические образцы. Чтобы наблюдать процесс полного намагничивания вдоль различных кристаллографических направлений образца (как легком, так и трудном), требуются внешние магнитные поля разной величины, при этом величина внешнего магнитного поля будет зависеть от типа РЗМ [14].

Известно, что взаимная ориентация спинового (S_R) и орбитального (L_R) моментов редкоземельного иона определяется спин-орбитальным взаимодействием $H_{SO} = \xi \cdot S_R \cdot L_R$, где константа ξ является атомной константой РЗМ. Все тяжелые РЗМ имеют константу ξ отрицательного знака и достаточно большую величину по модулю ($|\xi| \sim 100$ К). В отличие от этого обменное взаимодействие между подрешетками R и Fe $H_{ex} = J \cdot S_R \cdot S_{Fe}$ намного слабее и $|J| \sim 10$ К (более подробно об обменных взаимодействиях будет сказано в следующем разделе). Именно поэтому в определенных случаях магнитного поля в несколько десятков Тл может быть достаточно для выстраивания спиновых магнитных моментов редкой земли S_R и железа S_{Fe} параллельно друг другу. Важно, что J не является атомной константой. Величина J может варьироваться от соединения к соединению, в частности, в зависимости от межатомных расстояний между

магнитоактивными ионами. Высокополевые эксперименты важно, прежде всего, проводить на соединениях, в состав которых входит редкоземельный элемент тулий, поскольку тулий является тяжелым РЗМ с фактором Ланде, близким к единице. Тогда для достижения ферромагнитного состояния в таких соединениях потребуется наименьшее по величине внешнее магнитное поле.

В работе [29] представлены экспериментальные данные по измерению намагниченности в полях до 100 Тл для монокристаллических образцов $\text{Tm}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (см. рисунок 1.3.4). Магнитное поле приложено вдоль двух направлений [100] и [110].

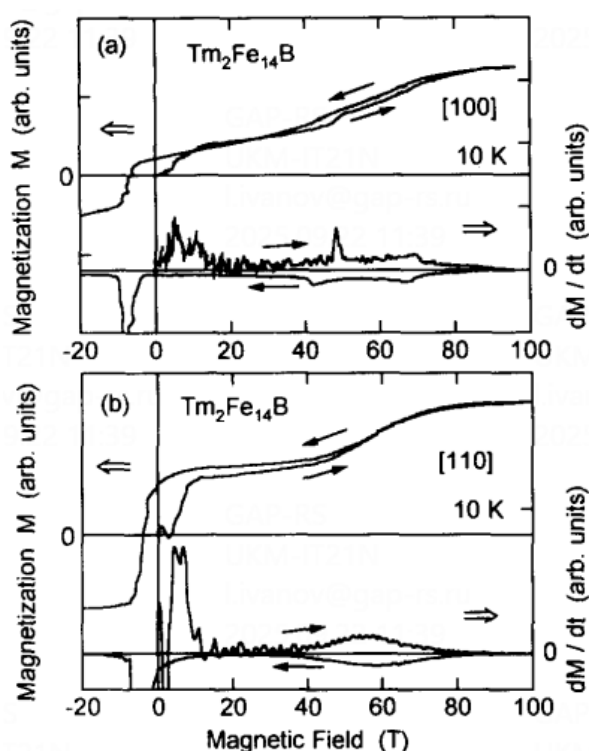


Рисунок 1.3.4. Полевая зависимость намагниченности монокристалла $\text{Tm}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ при температуре 10 К и ее производная по времени dM/dt , полученные для двух кристаллографических направлений [100] (a) и [110] (b) [29].

К сожалению, данные по намагниченности приведены на графиках в относительных единицах, что не позволяет сделать однозначный вывод о явлении индуцированного внешним магнитным полем ферромагнетизма. Для соединения $\text{Tm}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ кроме экспериментального было также проведено теоретическое исследование полевых зависимостей намагниченности по методике расчета, подробно описанной в работе [29] для трех основных кристаллографических направлений [001], [100] и [110] при температуре $T = 0$ К (см. рисунок 1.3.5).

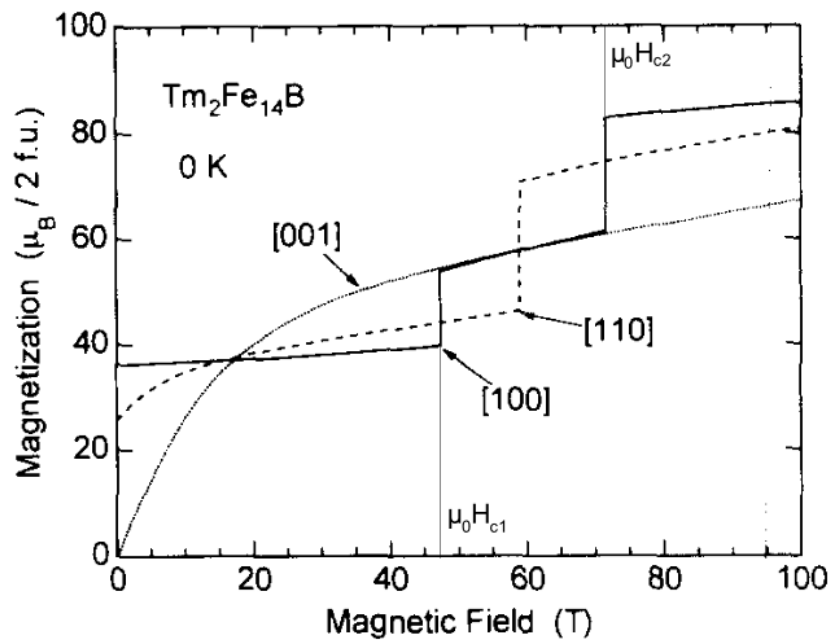


Рисунок 1.3.5. Рассчитанные кривые намагничивания монокристалла $\text{Tm}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ с параметром молекулярного поля $\mu_B H_m / k = 145 \text{ K}$ [29].

Видно, что в магнитных полях до 100 Тл вдоль кристаллографического направления $[100]$ можно наблюдать явление индуцированного внешним магнитным полем ферромагнетизма, в то время как для двух других направлений требуются более сильные магнитные поля.

Более того, на кривой $M(H)$, измеренной вдоль направления $[100]$, наблюдаются сразу два спин-переориентационных перехода первого рода в полях $\mu_0 H_{c1} = 47$ и $\mu_0 H_{c2} = 72$ Тл (H_{c2} – второе критическое поле – поле, при котором происходит переход в ферромагнитное состояние). Только один переход первого рода (согласно расчетам) наблюдается на кривой $M(H)$, измеренной вдоль направления $[110]$ в магнитном поле $\mu_0 H = 60$ Тл. Эксперимент, однако, демонстрирует плавный рост намагниченности, а, следовательно, демонстрирует переход второго рода. Таким образом, полного согласия между экспериментом и теорией не было получено в данном исследовании.

Известно, что атомы легких элементов внедрения (такие как водород, азот и др.) способны уменьшить величину междоузельного обменного взаимодействия (из-за увеличения расстояния между R и Fe ионами) и, следовательно, явление индуцированного ферромагнетизма можно наблюдать в более слабых магнитных полях, чем для исходных составов (см. рисунок 1.3.6).

На рисунке 1.3.6 показаны полевые зависимости намагниченности исходного соединения $\text{Tm}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ по данным работы [29] и его гидрида с максимально возможным содержанием водорода $\text{Tm}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_{5,5}$ (данные получены в нашей научной группе [31]). Видно, что величина магнитного поля, при котором достигается полное насыщение снизилась с 80 до 60 Тл (наблюдается уменьшение на 25%).

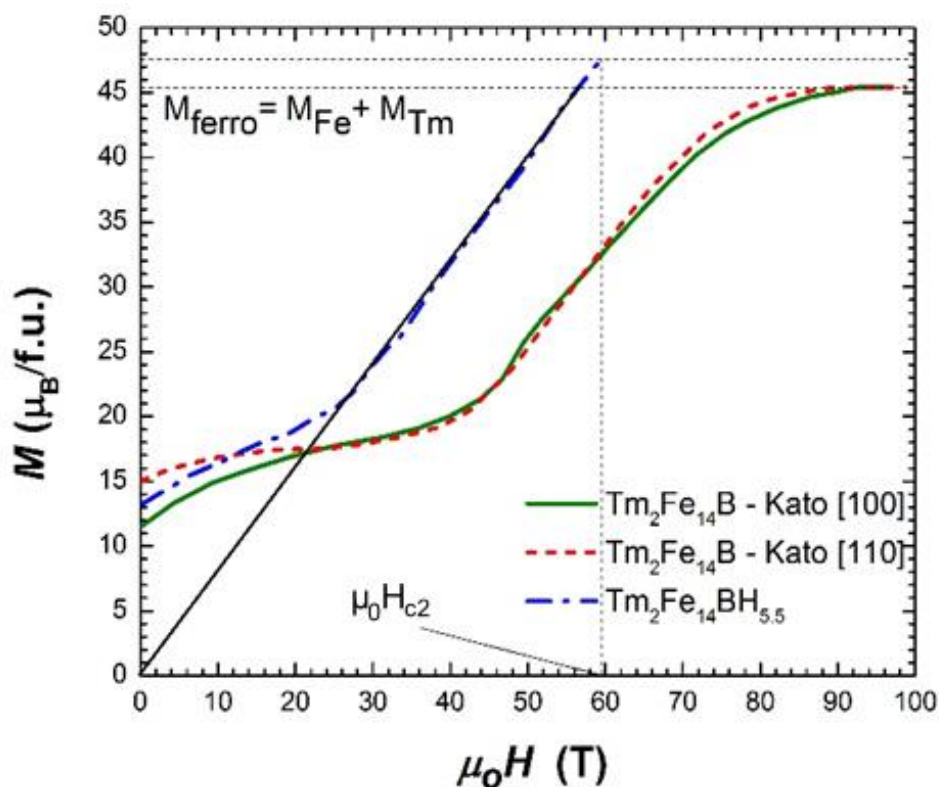


Рисунок 1.3.6. Полевые зависимости намагниченности соединений $\text{Tm}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [29] и его гидрида $\text{Tm}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_{5,5}$ [31].

В работе [29] также приведены результаты экспериментального (см. рисунок 1.3.7) и теоретического (см. рисунок 1.3.8) исследования другого соединения, а именно $\text{Dy}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Из анализа теоретических кривых $M(H)$ видно, что для наблюдения явления индуцированного внешним магнитным полем ферромагнетизма в соединении с Dy вдоль оси легкого намагничивания ([001]) нужны магнитные поля в два раза больше, чем в случае с соединением $\text{Tm}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

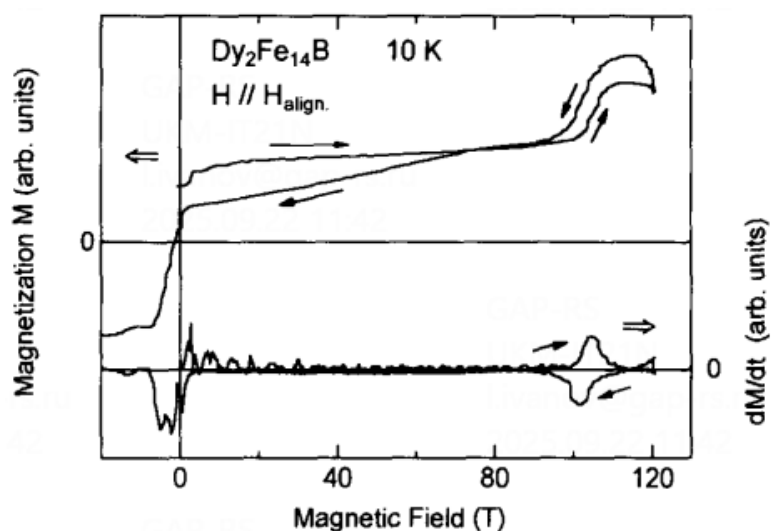


Рисунок 1.3.7. Полевая зависимость намагниченности поликристаллического (ориентированного в магнитном поле) образца $\text{Dy}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ при температуре 10 К и ее производная по времени dM/dt [29].

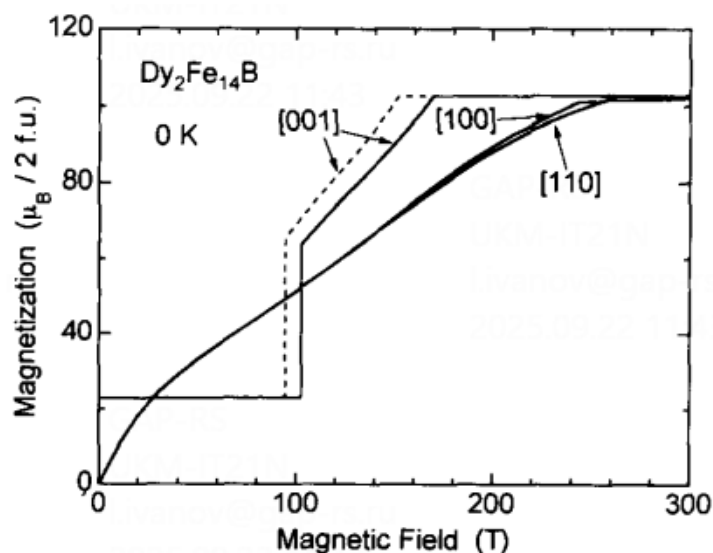


Рисунок 1.3.8. Рассчитанные кривые намагничивания монокристалла $\text{Dy}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ с параметром молекулярного поля $\mu_B H_m/k = 145$ К (штрихованная линия) и 160 К (сплошная линия) [29].

При проведении эксперимента в магнитных полях до 120 Тл удалось наблюдать один спин-переориентационный фазовый переход первого рода на кривой $M(H)$. Измерения проводились на порошковых поликристаллических образцах, ориентированных во внешнем магнитном поле. Род перехода подтверждается наличием достаточно заметного по величине магнитного гистерезиса. Влияние атомов легких элементов внедрения на процессы намагничивания в соединении $\text{Dy}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ не проводились.

Еще один состав, а именно $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, был исследован в полях до 60 Тл в нашей научной группе [31]. Рисунок 1.3.9 демонстрирует полевые зависимости намагниченности для монокристалла $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ для случая, когда магнитное поле было приложено вдоль направления [100] при $T = 2$ К. Обнаружен СПП первого рода. Видно, что для исследования процессов полного намагничивания нужны внешние магнитные поля, превышающие 60 Тл.

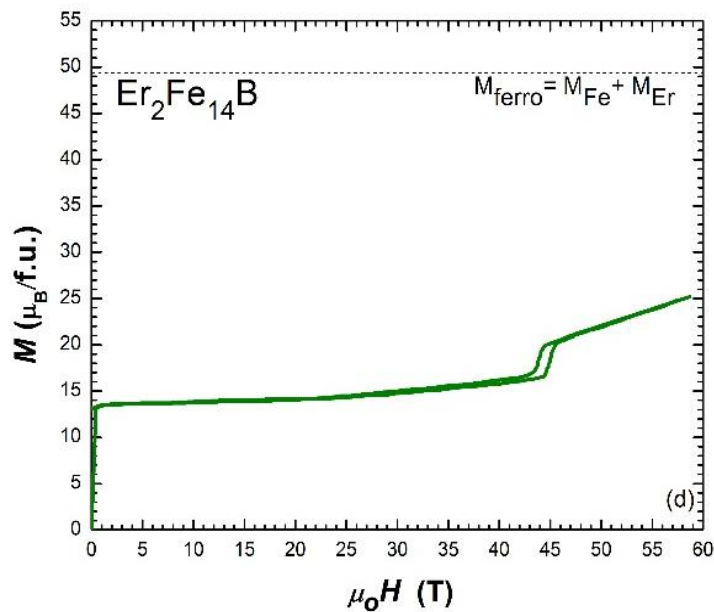


Рисунок 1.3.9. Полевые зависимости намагниченности монокристалла $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Магнитное поле приложено вдоль направления [100] [31].

Так же в нашей научной группе были исследованы многокомпонентные составы $(\text{R}_{0,5}\text{Nd}_{0,5})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (где $\text{R} = \text{Er}$ или Tm) и их гидриды [31]. Эти экспериментальные данные будут приведены ниже для сравнения их с новыми результатами, полученным в данной диссертационной работе.

1.4. Обменные взаимодействия в редкоземельных интерметаллидах на основе железа

Обменные взаимодействия – это квантово-механическое явление. Хорошо известно, что в двухподрешеточных магнетиках $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ возникают 3 типа обменных взаимодействий:

1. между магнитными моментами ионов железа ($\text{Fe} - \text{Fe}$ или $3d - 3d$);
2. между магнитными моментами редкоземельных ионов ($\text{R} - \text{R}$ или $4f - 4f$);

3. между магнитными моментами редкоземельных ионов и ионов железа ($R - Fe$ или $4f - 3d$).

На рисунке 1.4.1 представлена схема, иллюстрирующая связь между магнитными моментами редкоземельного металла и железа ($4f$ - и $3d$ -моментами): μ_{4f} и μ_{3d} , в результате которого формируется ферро- или ферримагнитная структура для ЛРЗМ и ТРЗМ соответственно.

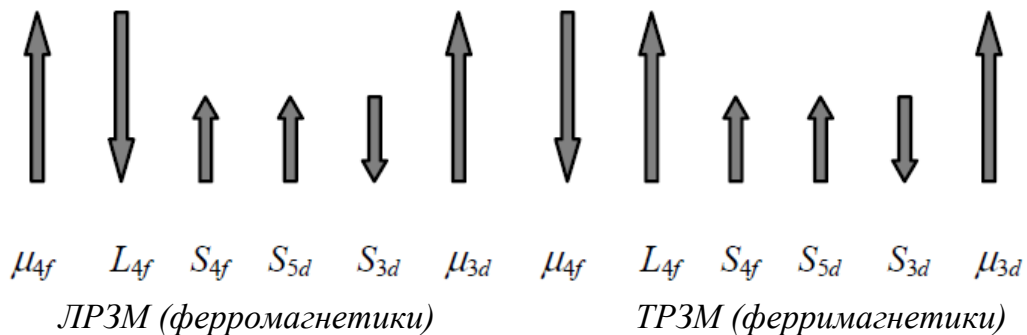


Рисунок 1.4.1. Схема, иллюстрирующая связь между магнитными моментами редкоземельного металла и железа ($4f$ - и $3d$ - моментами).

В общем случае обменные взаимодействия можно разделить на прямые и косвенные в зависимости от расстояния между магнитными моментами, а также от их ближайшего окружения. На рисунке 1.4.2 схематически показаны внешние оболочки атомов и спиновые магнитные моменты в случае различных типов обменного взаимодействия.

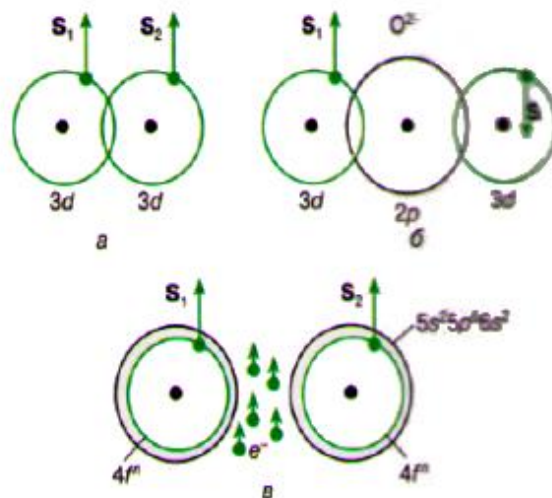


Рисунок 1.4.2. Схематическое представление основных типов обменных взаимодействий: а – прямое, б – косвенное (через анионы кислорода), в – косвенное (через электроны проводимости).

Рассмотрим наиболее подробно прямое обменное взаимодействие. В работах Гейзенберга и Френкеля [32, 33] было показано, что прямое обменное взаимодействие возникает между спинами атомов, которые находятся на соседних позициях в кристаллической решетке, в том случае, когда электронные оболочки соседних атомов перекрываются.

Если спины направлены произвольным образом гамильтониан обменного взаимодействия (гамильтониана Гейзенберга) обычно записывают в виде:

$$H_{ex} = \sum_{i,j} 2J_{ij}S_iS_j, \quad (1.4.1)$$

здесь S_i и S_j – спиновые магнитные моменты ближайших соседей, J_{ij} – обменный интеграл, убывающий с увеличением расстояния. Если обменный интеграл больше нуля ($J > 0$), то минимум обменной энергии соответствует параллельному упорядочению спинов. И наоборот, если обменный интеграл меньше нуля ($J < 0$) наблюдается антипараллельное упорядочение спинов. Суммирование производится по всем парам спинов в кристаллической решетке.

Гейзенберг также показал, что эффективное молекулярное поле Вейсса H_m есть ни что иное, как обменное взаимодействие, которое действует на спиновый магнитный момент в определенной позиции со стороны окружающих спинов (в нашем случае для соединений $R_2Fe_{14}B$, на спиновый магнитный момент редкоземельного иона в заданной кристаллографической позиции со стороны ионов Fe, которые его окружают):

$$H_{ex} = -g\mu_B \sum_{i,j} S_i H_m \quad (1.4.2)$$

Используя данную модель, можно произвести оценку температуры магнитного упорядочения (температуры Кюри) для различных магнетиков по следующей формуле:

$$T_C = \frac{2ZJ_{i,j}S(S+1)}{3k_B}, \quad (1.4.3)$$

здесь Z – число ближайших соседей.

Такая оценка обычно дает заниженные значения (иногда на порядок ниже) относительно значений, которые определяются экспериментально. Дело том, что в основу данной модели (которая демонстрирует правильное объяснение ферро- и

антиферромагнитного упорядочения в магнетиках) заложены очень жесткие условия, которые и способствуют ограничению области применения данной модели на практике. К этим условиям относятся следующие:

1. электронные спины в узлах решетки локализованы;
2. электронные облака соседних магнитоактивных атомов перекрываются;
3. обменное взаимодействие носит изотропный характер.

Первое условие не выполняется в магнетиках группы железа, т.к. в них 3d-электроны локализованы лишь частично. Второе условие не выполняется в магнетиках группы редкоземельных металлов, так как атомы сильно удалены друг от друга и нет перекрытия электронных облаков. Третье условие нарушается в ряде многих редкоземельных магнетиков.

В связи с этими фактами были разработаны и широко используются другие модели обменного взаимодействия. Так, на основе фенологического подхода к описанию зависимости обменного интеграла от межатомных расстояний, было установлено [34-36], что знак J для 3d-переходных металлов (Mn, Fe, Co, Ni и др.) зависит от соотношения межатомного расстояния (a) и радиуса не полностью заполненной 3d-оболочки (r). Знак обменного интеграла и его величину для 3d-металлов можно определить, используя кривую Бете-Слейтера (см. рисунок 1.4.3) [34].

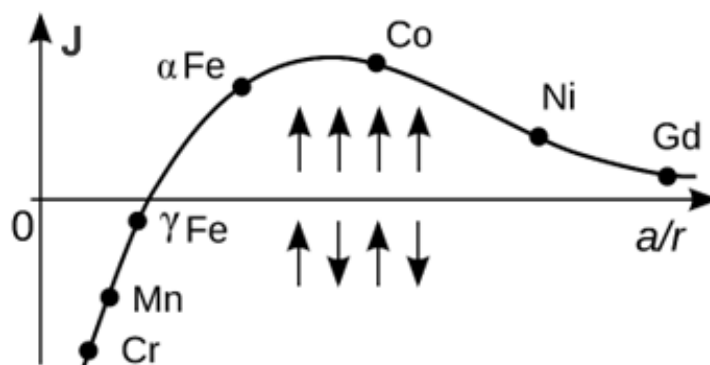


Рисунок 1.4.3. Кривая Бете-Слейтера для 3d-переходных металлов [34].

С помощью кривой Бете-Слейтера наглядно видно, что обменный интеграл для ионов Fe изменяет знак, когда расстояние между атомами меньше некоторого критического, а именно $d_{Fe-Fe} < 2,5 \text{ \AA}$. Данный факт позволяет понять, почему при

столь высоком содержании Fe, какое имеют соединения $R_2Fe_{14}B$, их температуры Кюри (420 K – 660 K) намного меньше, чем у α -Fe (1050 K).

В магнитотвердых материалах на основе соединений $R_2Fe_{14}B$, наряду с обменным взаимодействием между электронами отдельных ионов по аналогии с прямым обменом, рассматривают также межзеренное обменное взаимодействие. В этом случае обменное взаимодействие присутствует между приграничными областями зерен. Причем тип взаимодействия, как правило, такой же, как и внутри зерна. О межзеренном обменном взаимодействии сообщается во многих работах [37-39]. Его особенность заключается в том, что в случае изотропного ансамбля однодоменных одноосных взаимодействующих частиц отношение $M_r/M_s > 0,5$, а если ансамбль представлен невзаимодействующими частицами, то $M_r/M_s \leq 0,5$.

В связи с большим многообразием объектов исследования, содержащих в своем составе магнитоактивные ионы, разработаны также модели косвенного обменного взаимодействия. К ним относятся сверхобменное взаимодействие, s-d (или s-f) обменная модель, обменное взаимодействие в системе коллективизированных электронов (электронов проводимости), также известное как косвенное обменное взаимодействие Рудермана-Киттеля-Касуи-Иосиды (РККИ) и др. [40-44].

Сверхобменное взаимодействие было предложено с целью объяснения магнитного упорядочения в материалах с магнитоактивными атомами, разделенными немагнитными анионами, такими как O^{2-} , F^{2-} , и др. Взаимодействие зависит от перекрытия d- и f-орбиталей магнитных катионов и s- и/или p-орбиталей анионов.

Обменная s-d (или s-f) модель — это модель, предложенная С.В. Вонсовским для описания магнитных свойств переходных металлов, редкоземельных металлов, их сплавов и соединений. Данная модель описывает взаимодействие между электронами проводимости (s-электронами или f-электронами) и электронами, локализованными на ионах (d-электронами) в кристаллической решетке.

Обменное взаимодействие в системе коллективизированных d-электронов (РККИ) возникает между локализованными магнитными моментами, которые не

имеют прямого перекрытия, а именно между 4f-орбиталями в случае лантаноидов (или 5f-орбиталями в случае актинидов). Главную роль в этих взаимодействиях играют 5d и 6s электроны проводимости редкоземельных ионов, которые поляризуются при появлении в окрестности магнитного иона. Электронная плотность осциллирует (изменяя знак) и падает с увеличением расстояния от магнитного иона по закону $1/r_{ij}^3$.

Определение параметров обменных взаимодействий является одной из важнейших задач физики конденсированного состояния и физики магнитных явлений.

1.5. Магнитокристаллическая анизотропия в редкоземельных соединениях

Согласно определению, магнитокристаллической анизотропией в кристаллах называют различие их магнитных свойств при исследовании вдоль разных кристаллографических направлений [45, 46]. Именно поэтому конкретное математическое выражение для энергии магнитокристаллической анизотропии будет зависеть от симметрии кристалла. Как правило, магнитокристаллическая энергия магнетика определяется зависимостью его свободной энергии от направления вектора спонтанной намагниченности относительно кристаллографических осей. Для одноосного кристалла, каким и являются соединения $R_2Fe_{14}B$ с тетрагональной кристаллической структурой, энергия магнитокристаллической анизотропии может быть представлена в виде ряда по четным степеням $\sin\theta$, и будет иметь следующий вид [47]:

$$E_a = K_1 \sin^2 \theta + (K_2 + K'_2 \cos 4\varphi) \sin^4 \theta + (K_3 + K'_3 \cos 4\varphi) \sin^6 \theta, \quad (1.5.1)$$

здесь θ - угол между направлением вектора спонтанной намагниченности и осью с (кристаллографическое направление [001]), φ - угол между проекцией вектора спонтанной намагниченности на базисную плоскость и осью a (кристаллографическое направление [100]). В данном уравнении величины K_1 , K_2 , K_3 называют первой, второй и третьей константами магнитокристаллической анизотропии соответственно. В литературе их также называют константами

магнитокристаллической анизотропии второго, четвертого и шестого порядка (в соответствие с четными степенями $\sin \theta$). Кроме того, в уравнении (1.5.1) присутствуют константы МКА K_2' и K_3' , которые описывают анизотропию в базисной плоскости одноосного кристалла. В том случае, когда магнитокристаллическая анизотропия в базисной плоскости мала и ей можно пренебречь, в выражении для энергии анизотропии можно ограничиться только двумя членами, содержащими первую и вторую константы МКА:

$$E_a = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta. \quad (1.5.2)$$

В зависимости от соотношения величины, а также знака констант магнитокристаллической анизотропии K_1 , K_2 , K_3 и др. в кристалле может реализовываться три различных типа МКА:

1. Ось легкого намагничивания (ОЛН). Данный тип МКА имеет место, когда вектор спонтанной намагниченности направлен вдоль выделенной кристаллографической оси, например, оси c .
2. Плоскость осей легкого намагничивания (ПОЛН). Данный тип МКА реализуется, когда вектор спонтанной намагниченности находится в базисной плоскости кристалла (т.е. перпендикулярно к оси c);
3. Конус осей легкого намагничивания (КОЛН). Данный тип МКА возникает, когда вектор спонтанной намагниченности отклоняется от оси c (или от базисной плоскости) и ориентируется под некоторым углом к оси c . Тип КОЛН имеет место при условии, что величина констант МКА высокого порядка (K_2 , K_3 и др.) соизмерима с величиной константы K_1 .

В приближении, когда $K_3 = 0$, МКА типа ОЛН реализуется при условии, что $K_1 > 0$, а $K_2 > -K_1$. При этих же условиях МКА типа КОЛН будет иметь место, если выполняются соотношения $K_1 < 0$, $K_2 > -K_1/2$. В остальных случаях в кристалле реализуется состояние с анизотропией типа ПОЛН.

Отметим также, что уравнение 1.5.1 (и его упрощенная версия при $K_3 = 0$) записаны для случая, когда внешнее магнитное поле отсутствует. Уравнение для энергии магнетика, помещенного во внешнее магнитное поле, будет определяться

с помощью следующего уравнения:

$$E = E_a - HM_s \cos \delta, \quad (1.5.3)$$

здесь первый член определяет энергию магнитокристаллической анизотропии, в то время как второй член (скалярное произведение $(H \cdot M_s)$) определяет влияние внешнего магнитного поля. H – величина внешнего магнитного поля, M_s – величина спонтанной намагниченности, δ – угол между направлением внешнего магнитного поля и направлением вектора спонтанной намагниченности.

С помощью экспериментально измеренных вдоль разных кристаллографических направлений полевых зависимостей намагниченности $M(H)$ для монокристаллических образцов можно определить значения констант магнитокристаллической анизотропии. Наиболее информативной в этом случае является кривая намагничивания $M(H)$, измеренная вдоль оси (или осей) трудного намагничивания.

Экспериментальные зависимости $M(H)$, в некоторых отдельных случаях могут быть довольно сложными по форме, а именно могут демонстрировать скачкообразные изменения намагниченности. Полную классификацию таких переходов первого рода, индуцированных внешними магнитными полями, а также условия их возникновения в магнетиках можно найти в специальных обзорных теоретических работах [48, 49], посвященных данной проблематике.

Для соединений типа $R_2Fe_{14}B$, в которые входят редкоземельные металлы и железо, анизотропию этих двух подрешеток, как правило, можно рассматривать отдельно друг от друга, что связано с различной природой возникновения магнитокристаллической анизотропии для 4f- и 3d-переходных металлов. По сути, для соединений $R_2Fe_{14}B$ может быть использована двухподрешеточная модель при описании их магнитных свойств. При этом, константы МКА K_j (где $j = 1, 2, 3$ и т.д.) представлены в виде суммы констант:

$$K_j = K_{jR} + K_{jFe}, \quad (1.5.4)$$

здесь K_{jR} и K_{jFe} – константы МКА анизотропии подрешеток редкой земли и железа соответственно.

Одним из основных постулатов при экспериментально-теоретическом исследовании МКА соединений типа $R_2Fe_{14}B$ является следующий: МКА 3d-подрешетки в соединениях с магнитоактивными РЗМ, а также с Y и Lu ($Y_2Fe_{14}B$ и $Lu_2Fe_{14}B$) практически не меняется (либо изменяется слабо). Напомним, что для 3d-переходных металлов магнитные свойства определяются спиновой составляющей магнитного момента их электронов, поскольку орбитальная составляющая «заморожена».

Еще один важный факт, который необходимо учитывать, состоит в том, что точное определение констант магнитокристаллической анизотропии может быть значительно усложнено, если в магнетиках существует более, чем одна подрешетка (две, три и т.д.), которые выстроены, к примеру, антипараллельно друг другу (ферритмагнетики и др.). В этом случае необходимо учитывать энергию обменного взаимодействия между отдельными подрешетками и возможность нарушения коллинеарной магнитной структуры, в том числе под действием внешнего магнитного поля [50].

Основным механизмом формирования высокой магнитокристаллической анизотропии в соединениях типа $R_2Fe_{14}B$ является одноионный. Данный механизм связан с действием кристаллического электрического поля на отдельный РЗ ион, расположенный в узле кристаллической решетки. Потенциал кристаллического поля $V(r)$ создается зарядами соседних ионов (ионами железа). Отметим, что кристаллическое электрическое поле снимает вырождение по энергии, которое имеется в свободном состоянии РЗ иона. Расщепление энергетических уровней определяется симметрией окружения и величиной кристаллического поля. Учитывая тот факт, что орбитали 4f-электронов не перекрываются друг с другом, потенциал КП $V(r)$ удовлетворяет уравнению Лапласа и его можно разложить в ряд по сферическим гармоникам Y_n^m :

$$V(r) = \sum_n \sum_{m=-n}^n A_{nm} r^n Y_n^m(\theta, \varphi) = \sum_{n, |m| < n} V_n^m, \quad (1.5.5)$$

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

В самом общем случае, электронные состояния РЗ ионов определяются не только симметрией и величиной кристаллического поля, но и величиной обменного поля, действующего на редкоземельный ион со стороны окружающих магнитоактивных ионов. Определение параметров кристаллического поля является важнейшей задачей физики конденсированного состояния.

1.6. Процессы намагничивания и перемагничивания в магнетиках.

Расчёт энергии намагничённого образца

На рисунке 1.6.1 изображена зависимость намагниченности от напряженности внешнего магнитного поля для магнитотвердого материала (для случая, когда он находится в размагничённом состоянии). Данная кривая может быть разбита на несколько участков:

- I. линейный участок;
- II. квадратичный участок;
- III. участок с максимальной магнитной восприимчивостью (наиболее сильная зависимость $M(H)$);
- IV. участок приближения намагниченности $M(H)$ к насыщению;
- V. участок насыщения намагниченности (другие названия: участок парапроцесса или участок технического насыщения).

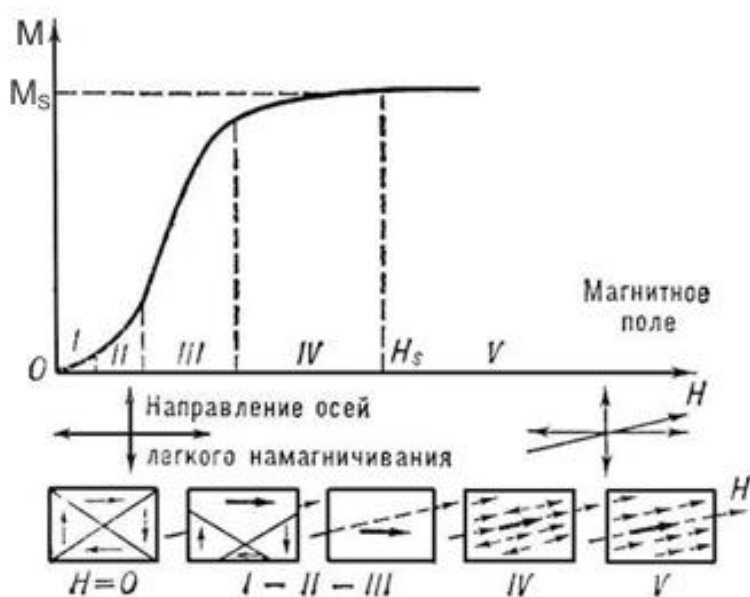


Рисунок 1.6.1. Кривая намагничивания МТМ [51]

Ферромагнитный образец в размагниченном состоянии, как правило, состоит из большого числа доменов, каждый из которых намагничен до насыщения. Вектор намагниченности M_S отдельных доменов направлен таким образом, что суммарный магнитный момент образца равен нулю. Процесс намагничивания образца состоит в переориентации векторов намагниченности отдельных доменов в направлении приложенного внешнего магнитного поля и включает в себя такие основные процессы, как процессы смещения доменных границ, процессы вращения вектора намагниченности M_S и парапроцесс.

Характерная петля магнитного гистерезиса для магнитотвердого материала представлена на рисунке 1.6.2. Черной стрелкой обозначен участок петли гистерезиса, на котором образец намагничивается из размагниченного состояния. Синими и красными стрелками показан процесс размагничивания и перемагничивания, соответственно. Учитывая, что $B = \mu_0(M + H)$, где $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м, можно построить график $B(H)$, который на рисунке 1.6.2 изображен пунктирными линиями.

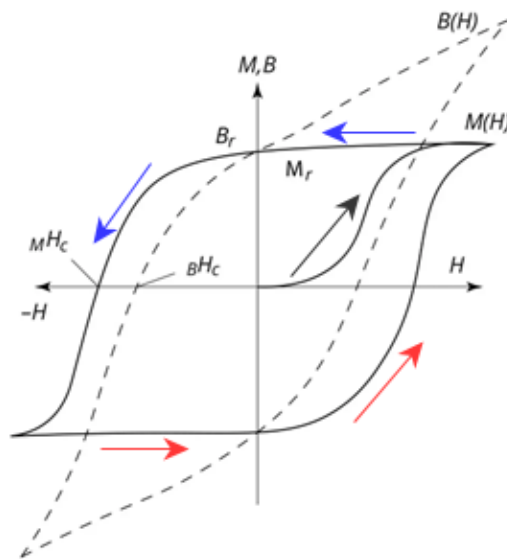


Рисунок 1.6.2. Петля магнитного гистерезиса МТМ

Магнитные гистерезисные свойства магнитных материалов могут определяться сразу несколькими механизмами [51]:

- закрепление (или задержка смещения) доменной границы на структурных неоднородностях материала [52, 53];
- задержка формирования и роста зародышей перемагничивания [54];

- необратимое вращение вектора спонтанной намагниченности;
- квантовое туннелирование доменных границ или намагниченности при необратимом вращении через потенциальный барьер [55, 56];
- механизм локального нагрева (термоактивационный механизм) [57].

Следует отметить, что упомянутые выше механизмы магнитного гистерезиса за счет задержки смещения доменных границ на структурных неоднородностях и необратимого вращения вектора спонтанной намагниченности отличаются друг от друга различным характером угловых зависимостей коэрцитивной силы. В ферромагнетиках, которые не содержат заметного количества дефектов строения, реализуется механизм магнитного гистерезиса, связанный с задержкой формирования и роста зародышей перемagnetивания.

Важнейшей характеристикой МТМ является энергия намагниченного тела. Эффективность работы технических устройств, использующих постоянные магниты, в значительной степени определяется энергией магнитного поля, которое создает ПМ. Все магниты имеют конечные размеры, а, следовательно, имеют некий размагничивающий фактор N , которым определяются условия работы постоянного магнита. Другими словами, на кривой размагничивания (см. рисунок 1.6.3) определяется рабочая точка d .

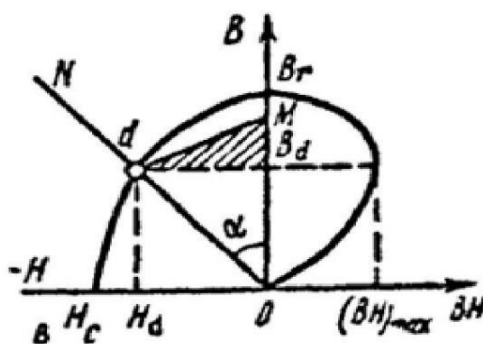


Рисунок 1.6.3. Кривая размагничивания и магнитной энергии [51].

Так, пересечение прямой ($\alpha = \arctg \frac{N}{4\pi}$), проведенной из начала координат, с кривой размагничивания определяет эту рабочую точку; B_d – остаточная индукция магнита; H_d – магнитное поле магнита. Площадь заштрихованного треугольника пропорциональна потенциальной энергии ПМ, которую можно использовать при

работе магнита. Для примера рассмотрим расчёт энергии постоянного магнита, выполненного в виде кольца с зазором (см. рисунок 1.6.4).



Рисунок 1.6.4. Кольцевой магнит, в виде кольца с зазором.

Обозначим длину кольцевого магнита L_M , а длину расстояния между его полюсами L_3 ; S_M – площадь поперечного сечения магнита, S_3 – площадь пространства между полюсами. В отсутствие внешних магнитных полей

$$\oint H dL = 0. \quad (1.6.1.)$$

Здесь интегрирование производится по замкнутому контуру, который образуют линии индукции, включая расстояние между полюсами L_3 . При постоянной индукции и поля в пространстве ($H = \text{const}$ и $H_3 = \text{const}$)

$$HL_M + H_3L_3 = 0. \quad (1.6.2)$$

Поскольку линии магнитной индукции непрерывны (условие непрерывности магнитного потока $\Phi = \text{const}$), то

$$H_3S_3 = BS_M. \quad (1.6.3)$$

Перемножив уравнения 1.6.2 и 1.6.3, получаем:

$$H_3^2 = -BH \frac{V_M}{V_3}, \quad (1.6.4)$$

где V_M и V_3 – объем магнита и объем пространства между полюсами соответственно. Из этого уравнения следует, что при данном объеме магнита и пространства между полюсами напряженность поля в межполюсном пространстве H_3 будет максимальна при максимальном значении произведения магнитной индукции и поля - (BH) .

Как видно из рисунка 1.6.3, зависимость (BH) от B имеет максимум, который

определяет максимально возможную энергию для данного материала $(BH)_{\max}$. Эта энергия может быть реализована путем подбора специальной формы магнита, соотношения между длиной, площадью сечения и объемом пространства между полюсами.

Как уже было отмечено ранее, максимальное энергетическое произведение $(BH)_{\max}$ для современных магнитных материалов может колебаться в достаточно широком диапазоне значений. Оно зависит в том числе от структурно-фазового состояния того или иного магнитного материала:

$$(BH)_{\max} = 1 - 480 \text{ кДж/м}^3 (0,1 - 60 \text{ МГс} \cdot \text{Э}).$$

Наиболее высокие значения максимального энергетического произведения $(BH)_{\max}$ на сегодняшний день демонстрируют постоянные магниты на основе интерметаллического соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Оценка перспективности материала для применения в качестве постоянных магнитов основывается на его основных магнитных характеристиках, определение которых представляет собой задачу фундаментально-прикладного значения.

1.7. Методы получения сильных и сверхсильных магнитных полей

Проведение исследований магнитных материалов в сильных и сверхсильных магнитных полях в настоящее время сосредоточено в специализированных лабораториях. Как правило, данные лаборатории являются лабораториями общего пользования. Решение о выполнении исследований на основании поданных заявок принимают Ученые Советы, действующие при данных лабораториях. Сами лаборатории занимаются решением широкого круга проблем в различных областях физики, таких как физика низких температур и сверхпроводимости, физика магнитных явлений, физика конденсированного состояния и др. Основные методы получения сильных и сверхсильных магнитных полей (в координатах величины поля и длительности импульса) представлены на рисунке 1.7.1.

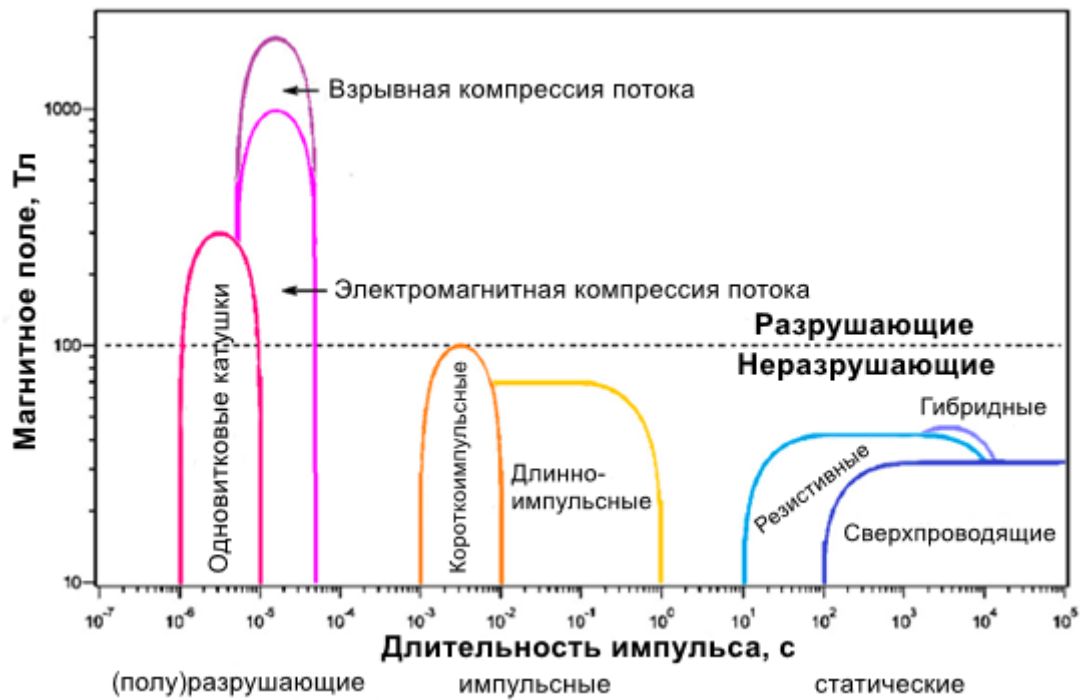


Рисунок 1.7.1. Основные методы получения сильных и сверхсильных магнитных полей [58].

Классификация магнитных полей:

- Слабые и средние: до 4 Тл.
- Сильные: до 100 Тл. Достигаются с помощью сверхпроводящих соленоидов.
- Сверхсильные: более 100 Тл. Достигаются с помощью взрывного сжатия магнитного потока.

В настоящее время к существующей технике одновитковых катушек были добавлены такие новые методы и подходы, как, например, электромагнитное сжатие магнитного потока (метод, предложенный академиком А.Д. Сахаровым). В современных лабораториях для получения сильных и сверхсильных магнитных полей широко используют короткие импульсы тока, сжатие магнитного потока, а также комбинации этих методов. Отметим, что эксперименты со сжатием магнитного потока неизбежно сопровождаются разрушением магнитной системы и исследуемого образца.

На установках, использующих (генерирующих) импульсные магнитные поля в лабораториях Лос-Аламоса (США) и Дрездене (Германия), недавно было достигнуто рекордное (для неразрушаемых установок) пиковое значение

магнитного поля 100 Тл. На этих установках активно проводятся исследования магнитных и сверхпроводящих материалов. В оснащение американской лаборатории входит также самый большой в мире генератор мощностью 1,4 ГВт.

В нашей стране рекордные магнитные поля в лабораторных установках были достигнуты во взрывных магнитокумулятивных генераторах МК-1, разработанных в Российском федеральном центре – ВНИИЭФ (РФЯЦ-ВНИИЭФ), г. Саров [59].

1.8. Заключение по обзору литературы

1. Исследуя динамику увеличения $(BH)_{\max}$ современных магнитотвердых материалов (см. рис. 1.8.1), можно сделать вывод о том, что магниты на основе Nd-Fe-B лидируют и возможно будут продолжать лидировать в ближайшем будущем. Поэтому данные материалы остаются в фокусе внимания ученых-физиков и технологов.

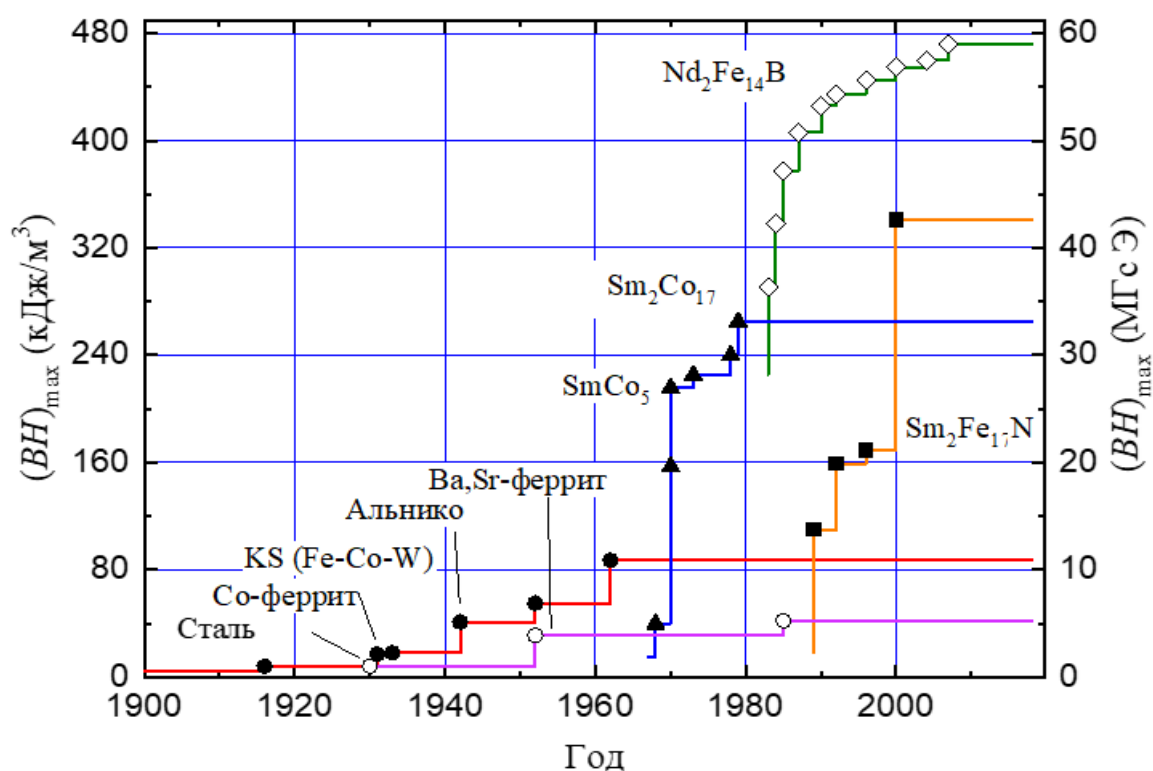


Рисунок 1.8.1. Динамика изменения максимального энергетического произведения $(BH)_{\max}$ в зависимости от времени [60].

2. Основные направления исследований в области редкоземельных магнитотвердых материалов с высоким содержанием железа связаны с получением и изучением свойств материалов, в состав которых входят атомы легких элементов замещения, такие как бор (в системе Nd-Fe-B со стехиометрией 2:14:1), а также атомы легких элементов внедрения, такие как азот (в системе Sm-Fe-N со стехиометрией 2:17).

3. Исследования эффектов, обусловленных внедрением атомов лёгких элементов (включая водородом) в кристаллическую решетку соединений $R_2Fe_{14}B$, являются крайне актуальными вследствие того факта, что эти соединения способны поглощать достаточно большое количество водорода, образуя при этом гидриды, магнитные свойства которых отличаются от свойств исходных соединений.

4. При производстве постоянных магнитов на основе соединения $Nd_2Fe_{14}B$ применяется такая процедура как водородное диспергирование, при которой некоторое количество водорода может задерживаться в кристаллической решетке типа $Nd_2Fe_{14}B$, оказывая влияние на свойства магнитов.

5. Исследованиям намагниченности соединений типа $R_2Fe_{14}B$ и их гидридов в сильных и сверхсильных магнитных полях уделено в литературе недостаточное внимание, в то время как такие исследования дают важную информацию о фундаментальных характеристиках исследуемых соединений.

ГЛАВА 2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Данная глава посвящена описанию основных методов приготовления образцов, а также описанию экспериментального оборудования и методик комплексного исследования магнитных свойств и структуры исследуемых образцов.

2.1. Объекты исследования

В качестве исследуемых объектов были использованы:

1. Поликристаллические образцы $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и образцы с частичным замещением атомов редкоземельного металла Ho на атомы Nd – $(\text{Nd}_{0,5}\text{Ho}_{0,5})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, также их гидриды $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_{5,5}$ и $(\text{Nd}_{0,5}\text{Ho}_{0,5})_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_{5,5}$, полученные в результате прямой реакции исходных образцов с газообразным водородом H_2 высокой чистоты.
2. Быстрозакаленный сплав (Nd,Ho)-(Fe,Co)-B (близкий по составу к $(\text{Nd}_{0,55}\text{Ho}_{0,45})_{2,7}(\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_{14}\text{B}_{1,2}$).
3. Моно- и поликристаллические образцы $(\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x)_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ($x = 0,25, 0,5, 0,75$).
4. Быстрозакаленные сплавы (Nd,Pr)-Fe-B марок MQP-B+, MQP-16-7 и MQP-B (близкие по составу к $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $(\text{Nd}_{0,75}\text{Pr}_{0,25})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ соответственно, приобретённые у производителя «Magnequench International») [61].

Исходные компоненты для приготовления указанных выше образцов (за исключением тех, что были приобретены у производителя) — редкоземельные металлы, железо, кобальт и бор — использовались в высокочистом состоянии, чтобы максимально снизить влияние посторонних примесей на формирование кристаллической структуры и магнитных свойств.

Образцы $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, а также замещенные составы $(\text{Nd,R})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ были получены по модифицированному методу Чохральского в трехдуговой печи в атмосфере аргона в Карловом университете г. Прага (Чешская Республика) профессором А. В. Андреевым. Процедура получения образцов в трехдуговой печи продемонстрирована на рисунке 2.1.1. Полный вид установки для выращивания кристаллов и её подробное описание можно найти в работе [31].

Структурное состояние образцов (моно- или поликристаллическое) определялось с помощью рентгеновского метода Лауэ на Laue diffractometer Photonic Science. Более того, в случае получения монокристаллов можно было оценить их качество, а также сориентировать их относительно основных кристаллографических осей.

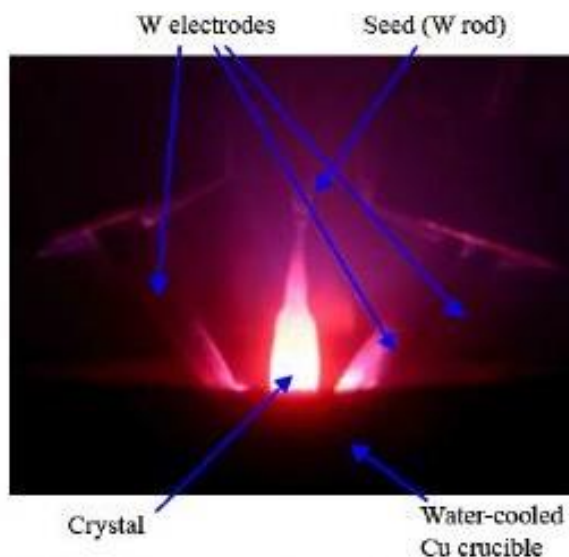


Рисунок 2.1.1. Установка (вид камеры изнутри) для выращивания монокристалла в трехдуговой печи по модифицированному методу Чохральского.

Анализ экспериментальных данных показал, что монокристаллические образцы были получены только для составов с легкими редкоземельными металлами: $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $(\text{Nd}_{0,75}\text{Pr}_{0,25})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $(\text{Nd}_{0,5}\text{Pr}_{0,5})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Монокристаллы для $(\text{Nd}_{0,25}\text{Pr}_{0,75})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и для соединений с гольмием $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $(\text{Nd}_{0,5}\text{Ho}_{0,5})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ получить не удалось. Поэтому в процессе работы с этими составами были использованы порошковые образцы, полученные путем их измельчения непосредственно перед экспериментами.

Быстрозакаленный сплав $(\text{Nd},\text{Ho})\text{-(Fe,Co)-B}$ был получен в УрГУ в лаборатории профессора Н.В. Кудреватых. Схема установки получения образца приведена на рисунке 2.1.2 [62]. Расплав выдавливается на внутреннюю поверхность барабана. Весь металлургический процесс проводится в защитной атмосфере аргона. БЗС были получены при $V_s = 20$ м/с и по внешнему виду представляли собой кусочки ленты толщиной 30–50 мкм шириной 2–5 мм и длиной до 4 см.

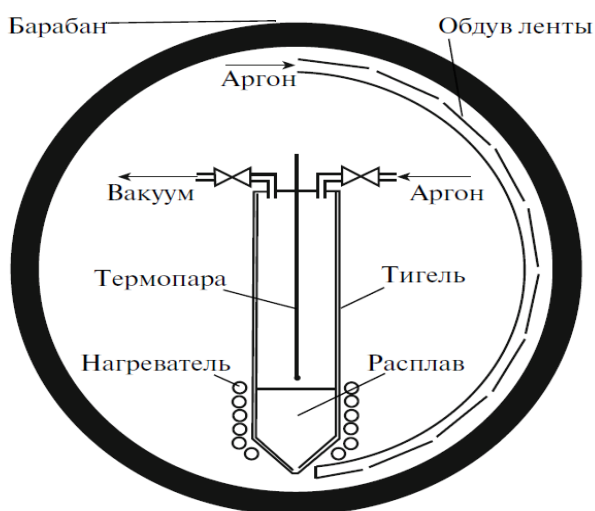


Рисунок 2.1.2. Схема установки для получения быстрозакаленных сплавов [62].

2.2. Гидрирование соединений $R_2Fe_{14}B$

Процедура гидрирования исследуемых соединений была проведена как результат прямой реакции исходных образцов с газообразным водородом H_2 высокой чистоты (содержание примесей 10^{-3} - 10^{-4} масс. %), полученным разложением гидрида $LaNi_5H_6$. Наводораживание образцов осуществлялось в Карловом университете (г. Прага, Чешская Республика) в лаборатории профессора Л. Хавела сотрудником к.ф.-м.н. М. Пауковым. Полный вид установки для гидрирования и её подробное описание дано в работе [31]. На рисунке 2.2.1. представлена принципиальная схема данной установки.

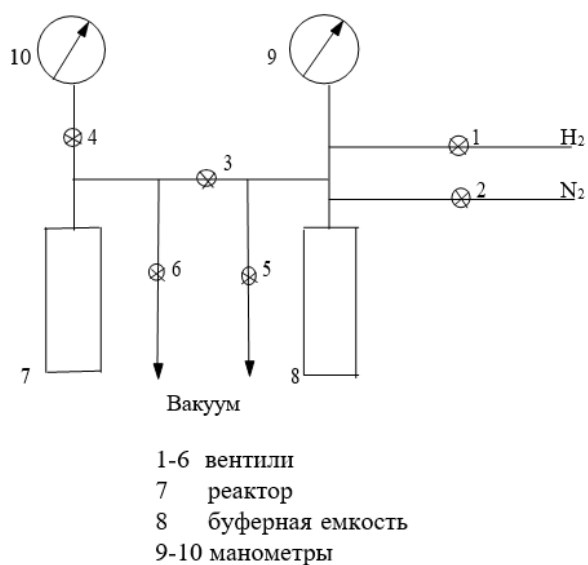


Рисунок 2.2.1. Схема установки для проведения процедуры гидрирования редкоземельных интерметаллических соединений.

Для активации процесса адсорбции газообразного водорода проводился предварительный кратковременный нагрев исходного моно- или поликристаллического образца. Непосредственно перед этой процедурой поликристаллические образцы как правило измельчались. Далее образцы нагревались до 623 К со скоростью нагрева 0,033 К/с в динамическом вакууме, затем охлаждали до 573 К со скоростью 0,017 К/с и выдерживали при этой температуре в течение 12 часов (см. рисунок 2.2.2-а).

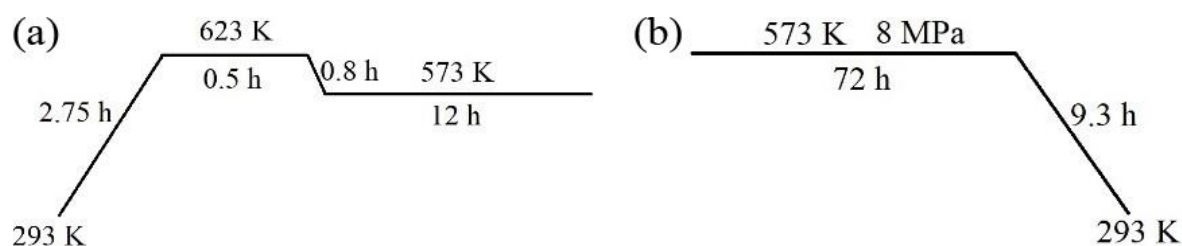


Рисунок 2.2.2. Процедура активации поверхности образца (а) и процедура гидрирования образца (б).

Саму процедуру гидрирования поликристаллических образцов проводили при температуре 573 К и давлении водорода 8 МПа с целью получения максимальной концентрации водорода (см. рисунок 2.2.2 - б).

Содержание водорода в образцах оценивали двумя независимыми методами. В первом методе расчёт осуществлялся с использованием данных о разнице давления газа до и после реакции. Точность такого метода определения содержания водорода в образцах составляла $\pm 0,02$ атома Н на формульную единицу. Во втором методе, содержание водорода в образцах определялось в результате разложения части гидрированной пробы в замкнутой вакуумированной системе. Точность такого метода определения содержания водорода в образцах была несколько выше, а именно $\pm 0,01$ атом Н на формульную единицу.

В дальнейшем, при работе с монокристаллическими образцами температура нагрева, длительность нагрева, а также давление водорода в системе и длительность процедуры наводороживания подбирались опытным путем и корректировались для каждого отдельного соединения в зависимости от его состава (в частности, в зависимости от типа редкоземельных металлов).

2.3. Методы исследования структуры

2.3.1. Рентгенодифракционный анализ

Рентгенодифракционный анализ полученных образцов проводился на порошковых образцах при комнатной температуре на кафедре физики твердого тела физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, в лаборатории метрологического обеспечения рентгеновской дифрактометрии ВНИИМС, а также в центре коллективного пользования «Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов» Института физики металлов УрО РАН.

2.3.2. Сканирующая электронная микроскопия

В настоящей работе микроструктура образцов была изучена методами сканирующей электронной микроскопии в режиме вторичных электронов при помощи микроскопа FEI Nova NanoSEM 230. Элементный состав был уточнен на этом же микроскопе с использованием энергодисперсионного рентгенофлуорисцентного анализатора EDAX Genesis XM4. SEM (СЭМ) - изображение и EDX - спектры были получены при ускоряющем напряжении 20 кВ. Данные исследования были проведены в Институте структурных исследований и низких температур (г. Вроцлав, Польша).

2.3.3. Атомно-силовая и магнитно-силовая микроскопия

Исследование морфологии поверхности образцов проводилось с помощью атомно-силовой микроскопии, в основе которой лежит силовое взаимодействие между иглоподобным специальным устройством (кантилевером) и поверхностью образца. Существует несколько режимов сканирования. При контактном режиме сканирования происходит непосредственный контакт острия кантилевера с поверхностью образца. При полу-контактном или прерывисто-контактном режимах острие кантилевера совершает колебания над поверхностью образца, не находясь в непосредственном контакте.

В данной работе для исследования образцов был использован атомно-силовой микроскоп SMENA-A (на платформе «Solver», изготовитель ЗАО

«НТ-МДТ», Россия). Внешний вид измерительной головки атомно-силового микроскопа можно видеть на рисунке 2.3.1. Все исследования проводились при комнатной температуре. Сканирование поверхности образцов производилось с помощью кремниевых кантилеверов HA_NC ETALON длиной от 80 до 110 мкм и резонансными частотами от 140 кГц до 235 кГц, константами жесткости 3.5 – 12 Н/м. Радиус закругления острия кремниевого кантилевера составлял 10 нм, что обеспечивает достаточно высокое разрешение при выполнении исследований. Для МСМ-исследований были использованы кантилеверы MFM-01 с магнитным покрытием (Co) с частотами 50 – 85 кГц.



Рисунок 2.3.1. Внешний вид измерительной головки атомно-силового микроскопа SMENA-A.

Важным этапом таких исследований является обработка полученных АСМ- и МСМ-изображений. Обработка и анализ данных проводились с помощью программного комплекса визуализации и анализа Image Analysis 2.1.2, встроенного в программный пакет Nova RC1 (1.0.26.1440). Программный комплекс Image Analysis позволяет воспроизводить не только двух-, но и трехмерное АСМ-изображение поверхности изучаемых образцов с высоким разрешением. Данные исследования были проведены на кафедре общей физики физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

2.4. Методы исследования магнитных свойств

2.4.1. Измерения в сильных магнитных полях

Измерения полевых зависимостей намагниченности в импульсных магнитных полях до 60 Тл на моно- и поликристаллических образцах проводились в лаборатории сильных магнитных полей (г. Дрезден, Германия [30]). В измерениях использовался конденсаторный модуль (см. рисунок 2.4.1) емкостью 1,44 МДж, который заряжался до 22 кВ и создавал пиковый ток величиной около 30 кА. В результате чего возникало магнитное поле величиной до 60 Тл с длительностью импульса 25 мс. Отметим, что конструкция катушки, в которую помещается исследуемый образец, может также обеспечивать неразрушающую работу магнита в полях до 65 Тл. Создаваемое магнитное поле измеряется с помощью системы из двух катушек, соединенных последовательно и расположенных выше и ниже катушки с образцом. Чтобы предотвратить влияние образца на процесс измерения величины создаваемого внешнего магнитного поля, обе измерительные катушки располагают на достаточно далеком расстоянии от образца. Время нарастания магнитного поля в области нахождения образца составляет 7 мс (полное время импульса, как отмечалось выше, 25 мс). Сигнал от катушки с образцом, пропорциональный dH/dt , регистрируется цифровым преобразователем и затем численно интегрируется.



Рисунок 2.4.1. Общий вид на зал с банками конденсаторов

При подготовке к измерениям намагниченности с помощью магнетометра образец помещается в систему катушек. При выполнении данной процедуры магнетометр не вынимают из криостата (другими словами, используется система с верхней загрузкой (см. рисунок 2.4.2)). Корпус магнетометра выполнен из пластика. Каждое измерение образца при заданной температуре дополняется измерением фона (т.е. без образца) в идентичных условиях с последующим учетом этих данных (путем вычитания). Специальные держатели образца позволяют проводить измерения полевых зависимостей намагниченности вдоль главных кристаллографических осей монокристаллических образцов. Для исключения влияния магнитной текстуры на процессы намагничивания при измерении кривых $M(H)$ поликристаллические образцы измельчал в порошок. Измерения возможно проводить как на свободных порошковых образцах, так и на порошках, предварительно ориентированных во внешнем магнитном поле и зафиксированных в эпоксидной смоле.



Рисунок 2.4.2. Магнетометр с образцом, помещенный в камеру с жидким гелием

Однородность магнитного поля составляет $\pm 0,01\%$. Величина ошибки измерения намагниченности составляет $\pm 1\%$. Измерения всех образцов проводились как правило при температуре кипения жидкого гелия (4,2 K). Однако установка позволяет проводить измерения полевых зависимостей

намагниченности при фиксированных температурах вплоть до комнатной. Точность температурного контроля составляет $\pm 1\%$ при всех значениях магнитного поля.

2.4.2. Измерения в сверхсильных магнитных полях

Измерения намагниченности проводились также в мегагауссовых импульсных магнитных полях до 135 Тл в Национальной лаборатории сильных магнитных полей (г. Гренобль, Франция) [63, 64]. Напомним для сравнения, что длительность импульсов магнитных полей в установках до 60 Тл (г. Дрезден, Германия) составляла 25 мс, время нарастания – 7 мс. В случае мегагауссовых импульсов тот же диапазон магнитных полей достигался всего за 1,4 мкс, что соответствовало скорости развертки магнитного поля в 4000 раз большей и равной ~ 25 Тл/нс. Измерения намагниченности большинства образцов проводились на свободных порошках. Размер частиц порошков не превышал 50 мкм (для уменьшения размера зерна до 10–50 мкм проводилось двухступенчатое измельчение [65]). Полученные экспериментальные данные полевых зависимостей намагниченности $M(H)$ были нормированы на данные измерений намагниченности в квазистатических магнитных полях до 14 Тл, полученные на стандартном оборудовании – на установке PPMS-14 (производства Quantum Design, США).

Мегагауссовый генератор — это установка, которая использует быстрый разряд конденсатора, направленный в одновитковые катушки для получения микросекундных импульсов различной длительности. Для обоснования важнейших принципов проектирования таких генераторов применяются достаточно простые конструкционные концепции. Для работы генератора и проведения рутинных воспроизводимых научных экспериментов в широкой области температур необходима подборка основных параметров самого генератора, измерительной катушки и параметров создаваемого магнитного поля.

Следует отметить, что метод одновитковой катушки в настоящее время не имеет альтернативы в том, что касается воспроизводимых экспериментов, проводимых в мегагауссовых полях. Генерация сверхсильных магнитных полей

осуществляется без разрушения исследуемых образцов и оборудования внутри катушки. Ограничения и характеристики метода одновитковой катушки были проанализированы и подробно описаны в ряде публикаций: в книге Кнопфеля [66], в обзорной статье Герлаха [67] и в статье Шнеерсона [68, 69].

В Национальной лаборатории сильных магнитных полей (г. Гренобль, Франция) была разработана методика измерения намагниченности в вертикально ориентированной одновитковой катушке. Намагниченность образцов измерялась с использованием специальной вертикальной системы V-STC. На рисунке 2.4.3 представлены: общий вид измерительного зонда, схематический вид его основных компонентов и фотография деталей для исследования образцов с верхней загрузкой.

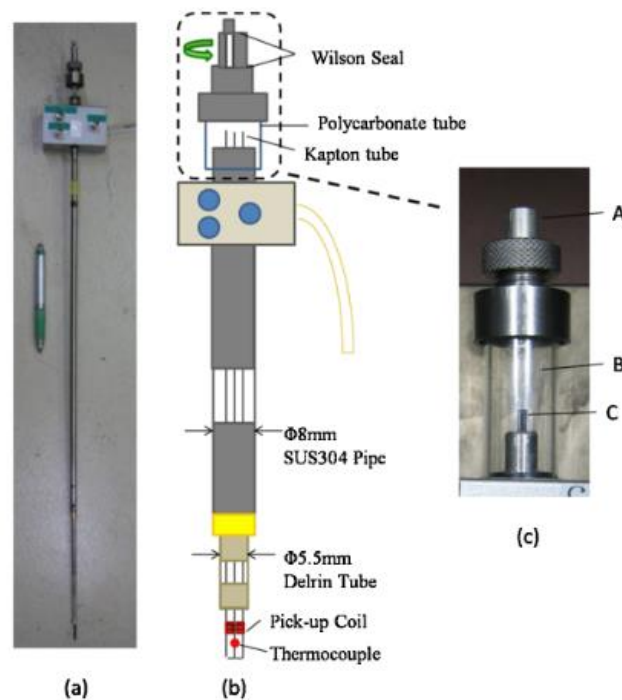


Рисунок 2.4.3. (а) Общий вид измерительного зонда;
 (б) схематический вид основных компонентов;
 (в) фотография деталей для исследования образцов с верхней загрузкой.

Благодаря плотной намотке и избирательному положению образца в магнитной катушке с внутренним диаметром 14 мм коэффициенты компенсации порядка 10^{-4} были достигнуты, главным образом, за счет самокомпенсации в параллельных сдвоенных катушках без использования электронной схемы компенсации сигнала от вспомогательной катушки. В данной установке

использовалась высокоэффективная криогенная техника. Конструкция криостата, содержащего жидкий гелий, специально разработана и изготовлена для данной системы (V-STC). На рисунке 2.4.4 представлена фотография криогенного контейнера для системы V-STC, а также схема поперечного сечения его хвостовой части.

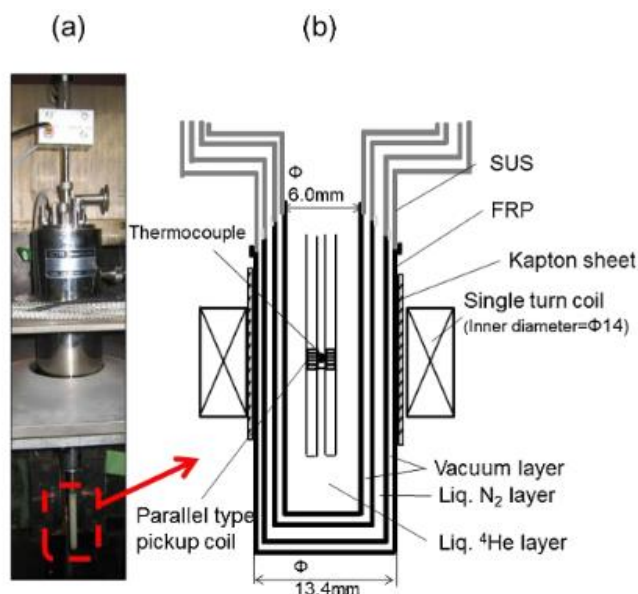


Рисунок 2.4.4. (а) Фото криогенного контейнера для системы V-STC; (б) схема поперечного сечения его хвостовой части.

Установлено, что с помощью одновитковой катушки (с внутренним диаметром 14 мм) в магнитных полях до 135 Тл можно оценивать не только поле магнитного фазового перехода с точностью до 3-5%, но и абсолютную величину намагниченности благодаря тому, что удалось подавить фоновые сигналы. Полевые зависимости намагниченности исследуемых образцов были практически такого же высокого качества, как и кривые намагничивания, полученные в обычном неразрушающем длинноимпульсном магните.

С помощью данной экспериментальной установки можно было получить кривые намагничивания как при нарастании, так и убывании внешнего магнитного поля в интервале от 0 до 135 Тл. Возможно выявить точные зависимости не только для dM/dt , но и для $M(H)$ в магнитных полях до 135 Тл в широкой области температур от 4,2 К до комнатной. Описанная система позволяет внести существенный вклад в исследования магнетизма соединений типа $R_2Fe_{14}B$ в области мегагауссовых магнитных полей.

2.4.3. Измерения в квазистатических магнитных полях

Как уже отмечалось выше, значения намагниченности, полученных в сильных и сверхсильных магнитных полях, были откалиброваны с помощью измерений намагниченности в статических полях на стандартном магнетометре PPMS-14 (Physical Property Measurement System) производства компанией Quantum Design в полях до 14 Тл в широком интервале температур от 4,2 К до комнатной в объединенной лаборатории магнитных исследований в г. Прага (Чехия). Внешний вид установки изображен на рисунке 2.4.5.



Рисунок 2.4.5. Общий вид установки PPMS-14.

Однородность магнитного поля стандартного оборудования в цилиндрическом объеме 5,5 см (высота) $\times$ 1 см (диаметр) составляет $\pm 0,01\%$. Скорость развертки магнитного поля варьируется от 1 до 19 Тл/с. Разрешение по полю соответствует 20 мТл в полях до 1 Тл и 0,2 Тл в полях до 9 Тл.

Также измерения намагниченности выполнялись на кафедре физики твердого тела физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова на индукционном магнетометре на базе автоматизированного измерительного комплекса MagEq 201 (см. рисунок 2.4.6). Магнитное поле в рабочей области могло меняться от -1,8 до +1,8 Тл. Измерения намагниченности проводились при разных температурах. Исследуемый образец помещается в измерительную катушку (рисунок 2.4.7), установленную на держателе образца, оборудованном резистивным электронагревателем и температурным датчиком.



Рисунок 2.4.6. Общий вид установки измерительного комплекса MagEq 201.



Рисунок 2.4.7. Измерительная вставка для измерения намагниченности (индукционный магнитометр) и держатель для установки образца.

В катушке образец фиксируется с помощью винта. Образец представляет собой стержень с максимальной длиной 4 мм и максимальным диаметром 1,8 мм. Относительная погрешность измерений намагниченности составляет $\sim 1\%$ и чувствительность $\sim 5 \cdot 10^{-20}$ Тл $\cdot$ м 3 ($5 \cdot 10^{-10}$ Гс $\cdot$ см 3) (отнесенная к одному грамму в поле 1 Тл).

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ НАМАГНИЧЕННОСТИ СОЕДИНЕНИЙ $(\text{Nd},\text{Ho})_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ И ИХ ГИДРИДОВ В СИЛЬНЫХ И СВЕРХСИЛЬНЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ

Многокомпонентные системы $(\text{Nd},\text{Ho})_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ привлекают особое внимание ученых [70]. Ионы Nd^{3+} имеют магнитный момент $3 \mu_B$ и упорядочиваются параллельно магнитным моментам Fe, в то время как ионы Ho^{3+} имеют магнитный момент $10 \mu_B$ и упорядочиваются антипараллельно относительно магнитных моментов Fe. Это приводит к увеличению суммарного магнитного момента в соединениях $(\text{Nd},\text{Ho})_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ по сравнению с соединением $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$. Поле магнитокристаллической анизотропии при комнатной температуре в соединении $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ составляет порядка 15 Тл, что в 2 раза превосходит аналогичную величину в соединении $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ ($H_a = 7,5$ Тл) [14]. Температура Кюри у соединений $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ и $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ близки и равны соответственно 598 К и 585 К [14].

Соединения $(\text{Nd},\text{Ho})_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ легко поглощают водород, который может значительным образом изменить их магнитные свойства. В данной главе исследованы магнитные свойства соединений:

- $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ и его гидроида с максимальным содержанием водорода;
- $(\text{Nd}_{0,5}\text{Ho}_{0,5})_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ и его гидроида с максимальным содержанием водорода.

Измерения намагниченности проведены в квазистатических слабых и средних магнитных полях, а также в сильных (до 60 Тл) и сверхсильных (до 135Тл) магнитных полях. Для системы $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{VH}_x$ проведено сравнение её магнитных свойств со свойствами системы $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_x$. Кроме того, выполнено сопоставление характеристик систем типа $(\text{Nd}_{0,5}\text{R}_{0,5})_2\text{Fe}_{14}\text{VH}_x$ (где $x = 0$ и 5,5, а $R = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$). Все сравнительные исследования выполнены с целью выявления общих закономерностей и специфических особенностей магнитных свойств редкоземельных соединений с высоким содержанием железа [A1, A2].

3.1 Результаты рентгенодифракционного анализа

Рентгенодифракционный анализ, выполненный как для исходных образцов, так и для их гидридов, показал, что образцы являются практически однофазными (содержание основной фазы достигает 95%). На рисунке 3.1.1, для примера, приведены две дифрактограммы: для соединения $(\text{Nd}_{0,5}\text{Ho}_{0,5})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и его гидрида $(\text{Nd}_{0,5}\text{Ho}_{0,5})_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_{5,5}$. Каждая дифрактограмма содержит экспериментальные данные (черные линии) и расчетные (красные линии). На основании экспериментальных спектров была получена информация об основных структурных параметрах.

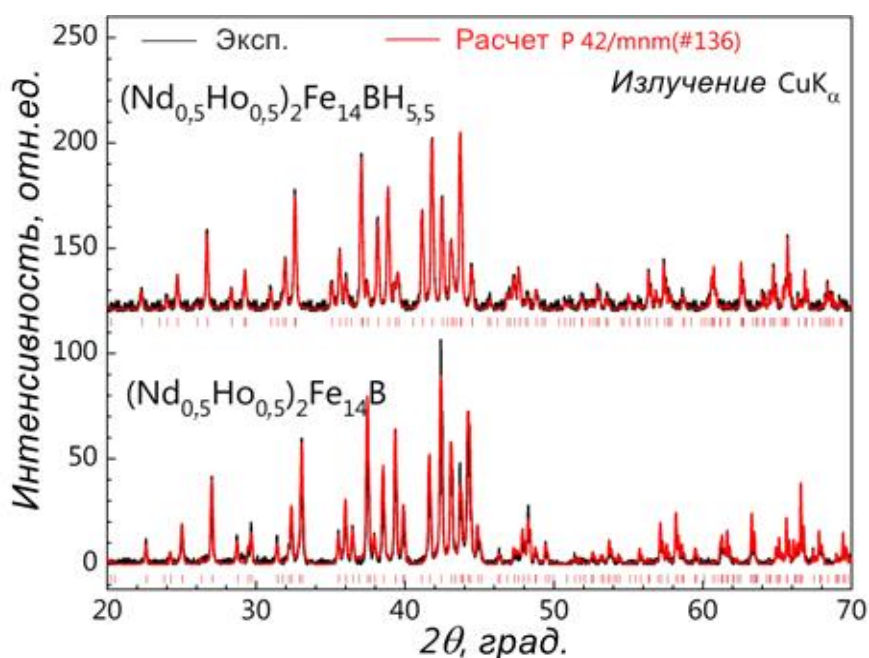


Рисунок 3.1.1. Рентгенограммы соединения $(\text{Nd}_{0,5}\text{Ho}_{0,5})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и его гидрида $(\text{Nd}_{0,5}\text{Ho}_{0,5})_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_{5,5}$ при комнатной температуре.

Параметры решетки a и c , осевое соотношение c/a , объем элементарной ячейки V , а также изменение объема при гидрировании $\Delta V/V$ для $(\text{Nd}_{0,5}\text{Ho}_{0,5})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и его гидрида представлены в таблице 3.1.1. В таблице также даны кристаллографические данные для соединений $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$ и их гидридов. Следует отметить, что соединение $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ содержит максимально возможное количество водорода 5,5 ат. Н/форм. ед., в то время как в соединение $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$ удалось внедрить меньшее количество водорода – 3,4 ат. Н/форм. ед. (при максимальной величине 5 ат. Н/форм. ед.). Известно, что образцы $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_5$

являются нестабильными [A2]: ранее было показано, что со временем количество поглощенного водорода снижается со значения 5 ат. Н/форм. ед. до значений 3 - 3,4 ат. Н/форм. ед. Таким образом в данной работе исследуются свойства стабильных гидридов.

Таблица 3.1.1. Структурные параметры соединений $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $(\text{Nd}_{0,5}\text{Ho}_{0,5})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$ и их гидридов.

Соединения	a (нм)	c (нм)	c/a	V (нм ³)	$\Delta V/V_0$
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [4]	0,80	1,220	1,525	0,781	-
$\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	0,8752	1,1991	1,370	0,918	-
$\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_{5,5}$	0,8873	1,2150	1,368	0,956	4,1
$(\text{Nd}_{0,5}\text{Ho}_{0,5})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	0,8776	1,2098	1,379	0,932	-
$(\text{Nd}_{0,5}\text{Ho}_{0,5})_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_{5,5}$	0,8906	1,2227	1,373	0,970	4,1
$\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$	0,8449	0,8312	0,984	0,513	-
$\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_{3,4}$	0,8531	0,8325	0,976	0,522	1,8

Из таблицы 3.1.1 видно, что у образцов $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $(\text{Nd}_{0,5}\text{Ho}_{0,5})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ при внедрении 5,5 ат. Н/форм. ед. происходит увеличение параметров a и c, однако осевое соотношение c/a при этом не изменяется; объем элементарной ячейки возрастает более чем на 4%. У образца $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$ внедрение атомов водорода в количестве 3,4 ат. Н/форм. ед. вызывает увеличение объема элементарной ячейке на 1,8%. При этом после гидрирования фиксируется изменение осевого соотношения c/a, которое превышает данное изменение в гидридах $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_{5,5}$, $(\text{Nd}_{0,5}\text{Ho}_{0,5})_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_{5,5}$.

3.2 Высокополевые исследования намагниченности соединений $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$ и их гидридов

Исследования намагниченности проводились в 4 этапа:

1 этап. Были проведены оценочные исследования полевых зависимостей намагниченности в квазистатических магнитных полях до 1,8 Тл (Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова).

2 этап. Полевые зависимости намагниченности были получены в квазистатических магнитных полях до 14 Тл с использованием стандартного оборудования PPMS-14 (г. Прага, Чехия). Эти данные использованы для нормировки измерений намагниченности в импульсных магнитных полях.

3 этап. Полевые зависимости намагниченности были получены в импульсных магнитных полях до 60 Тл с использованием специального лабораторного оборудования (г. Дрезден, Германия).

4 этап. Полевые зависимости намагниченности были получены в импульсных магнитных полях до 135 Тл с использованием специального лабораторного оборудования (г. Гренобль, Франция).

На рисунке 3.2.1 представлены нормированные кривые намагниченности соединений $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ и его гидроида $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{VH}_{5,5}$, измеренные в сильных магнитных полях до 60 Тл при $T = 5$ К. Были использованы образцы в виде свободных порошков. Из рисунка видно, что намагниченность исходного образца $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ достаточно быстро выходит на насыщение. Величина первого критического поля H_{c1} , после которого начинается резкий рост намагниченности, составляет 37 Тл. Для образца с содержанием водорода в 5,5 ат. Н/форм. ед. наблюдается уменьшение величины первого критического поля перехода $\mu_0 H_{c1}$ с 37 до 30 Тл.

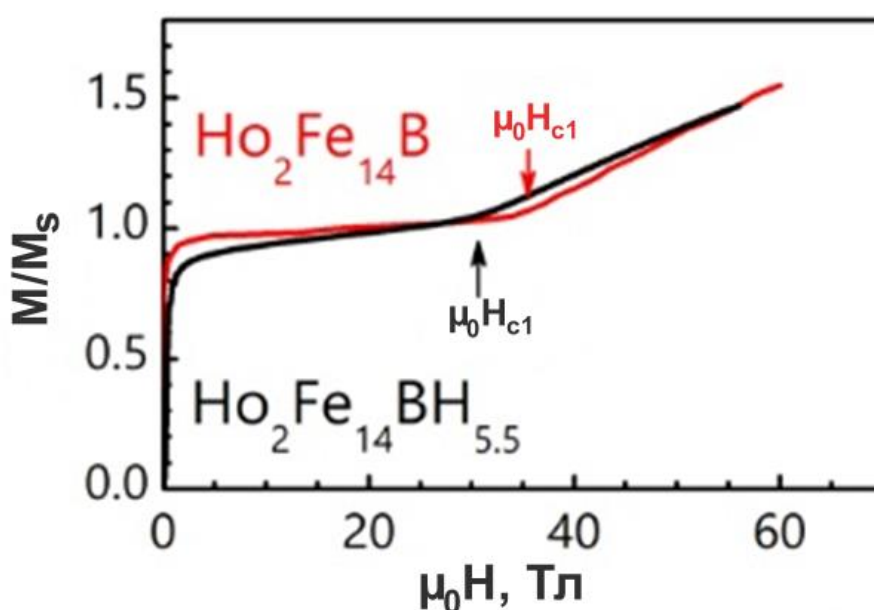


Рисунок 3.2.1. Нормированные полевые зависимости намагниченности $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ и его гидроида $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{VH}_{5,5}$, измеренные при $T = 5$ К в импульсных полях до 60 Тл.

На рисунке 3.2.2 представлены полевые зависимости намагниченности соединения $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и его гидрида $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_{5.5}$, полученные при той же температуре ($T = 5 \text{ K}$) в импульсных магнитных полях до 135 Тл. В данном эксперименте также использованы свободные порошки.

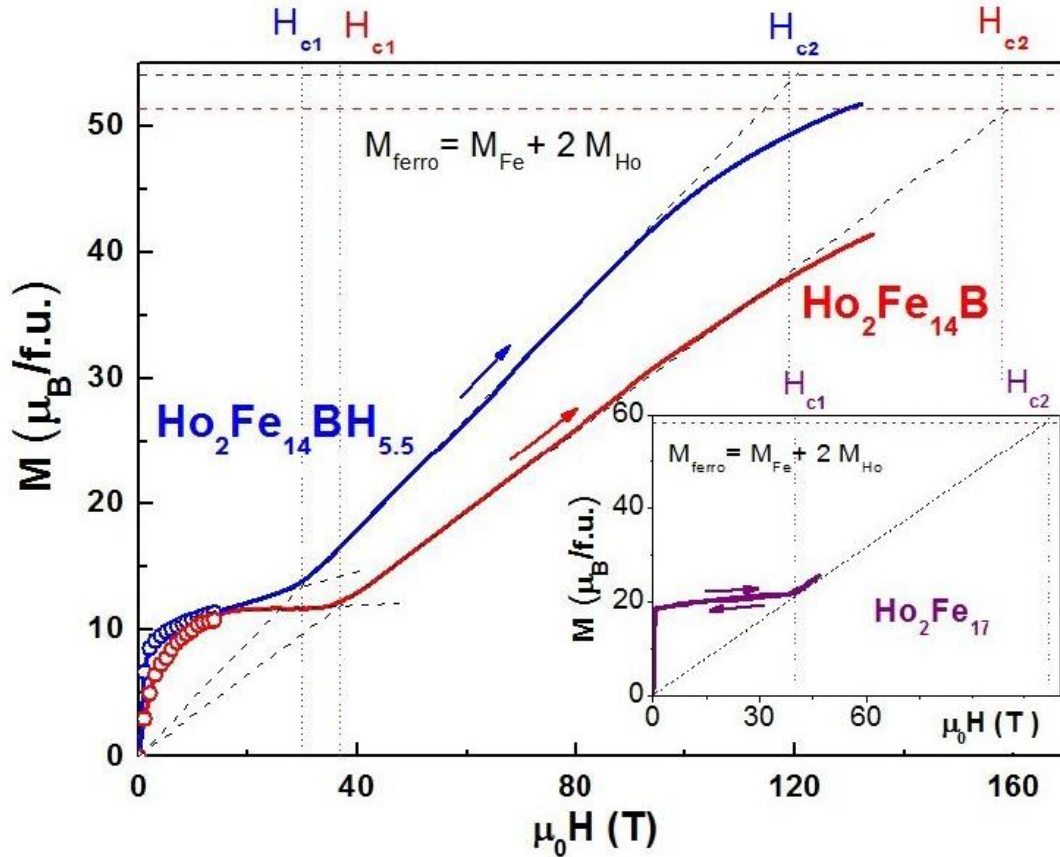


Рисунок 3.2.2. Полевые зависимости намагниченности $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и его гидрида $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_{5.5}$, измеренные при $T = 5 \text{ K}$ в импульсных полях до 135 Тл. Кружками показаны данные, полученные в статических полях до 14 Тл. На вставке: кривая намагничивания незакрепленного (свободного) монокристаллического образца $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$ [71].

Данные по намагниченности, полученные в статических магнитных полях до 14 Тл, представлены на рисунке 3.2.2 (обозначены кружками). Сравнение с результатами измерений тех же образцов в полях до 60 Тл (см. рисунок 3.2.1) показывает совпадение значений первого критического поля H_{c1} как для исходного соединения, так и для его гидрида. Это согласие подтверждает высокую стабильность гидридных фаз: измерения проводились на различных установках с временным интервалом около 6 месяцев, при этом образцы в течение всего периода хранились при комнатной температуре и атмосферном давлении.

Также как и ранее наблюдается резкий рост намагниченности с увеличением внешнего магнитного поля при $H > H_{c1}$. На рисунке 3.2.2 горизонтальными штрихованными линиями обозначены те предельные значения намагниченности, которые могут быть получены. Данные величины рассчитаны по формуле $M_{\text{ferro}} = M_{\text{Fe}} + 2M_{\text{Ho}}$, где $M_{\text{Ho}} = 10 \mu_B$ (магнитный момент Ho^{3+}), а M_{Fe} — намагниченность подрешетки железа (данные получены из измерений намагниченности соединения $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и его гидрида). По факту — это ферромагнитное состояние, которое может индуцироваться внешним магнитным полем. Для нахождения значений второго критического поля $\mu_0 H_{c2}$ для $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и его гидрида $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_{5,5}$ было выполнено следующее построение: высокополевая часть кривых намагничивания была экстраполирована как к началу координат, так и к горизонтальным штрихованным линиям. По точкам пересечения горизонтальных линий были установлены значения второго критического поля $\mu_0 H_{c2}$, которые оказались равны 158 Тл и 119 Тл для исходного состава $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и его гидрида $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_{5,5}$ соответственно. Отметим тот факт, что, если разница в значении первого критического поля $\Delta\mu_0 H_{c1}$ между исходным составом и его гидридом составляла всего 7 Тл, то разница в значении второго критического поля $\Delta\mu_0 H_{c2}$ достигает уже 39 Тл. Следует также отметить, что экспериментально наблюдается замедление роста намагниченности и ее отклонение от линейного роста в магнитном поле ~ 120 Тл для исходного состава и ~ 100 Тл для гидрида. Одной из причин такого отклонения может быть наличие в образцах магнитокалорического эффекта. Следует констатировать, что величины внешнего магнитного поля в 135 Тл недостаточно для выхода кривых намагниченности на полное насыщение.

Под действием сильного внешнего магнитного поля происходит разворот подрешетки Ho и Fe относительно друг друга. Схематично данная ситуация может быть представлена в виде процесса, изображенного на рисунке 3.2.3. Видно, что происходит спин-переориентационный переход из ферримагнитного состояния к ферромагнитному состоянию, индуцированному внешним магнитным полем. После снятия поля, магнитные моменты, как правило, возвращаются в исходное положение.

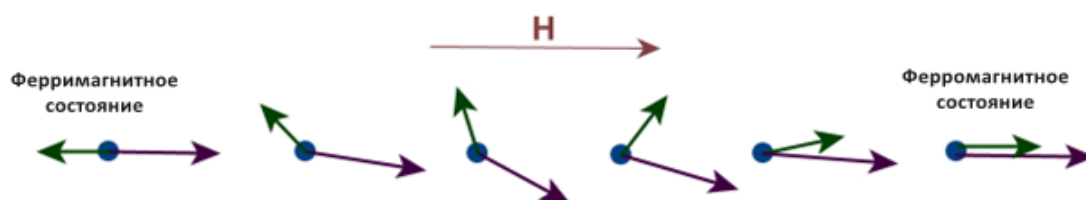


Рисунок 3.2.3. Схема разворота магнитных моментов в ферримагнетике под действием внешнего магнитного поля.

Отметим важный факт, что при измерениях, выполненных на свободных (незафиксированных) порошковых образцах кривые намагниченности $M(H)$ экстраполируются к началу координат. На вставке к рисунку 3.2.2 для сравнения показана кривая $M(H)$ незакрепленного монокристаллического образца $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$ [71]. Образец (как и отдельные порошинки) под действием внешнего магнитного поля может устанавливаться вдоль оси легкого намагничивания. Именно поэтому экстраполяция высокополевой части кривых $M(H)$ дает нулевое значение намагниченности в нулевом магнитном поле. Этот факт позволяет исключить влияние магнитокристаллической анизотропии на процессы намагничивания для исследуемых образцов. Другими словами, вклад в процессы намагничивания от энергии магнитокристаллической анизотропии становится намного меньше, чем от энергии междоузельного обменного взаимодействия.

На рисунке 3.2.4 представлены кристаллические структуры соединений $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (слева) и R_2Fe_{17} (справа). Соединения R_2Fe_{17} с тяжелыми РЗМ, такими как Ho, имеют гексагональную кристаллическую структуру типа $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ (с легкими РЗМ — структура ромбоэдрического типа $\text{Zn}_2\text{Ni}_{17}$), в то время как соединения $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ имеют тетрагональную структуру типа $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ как для тяжелых, так и для легких РЗМ.

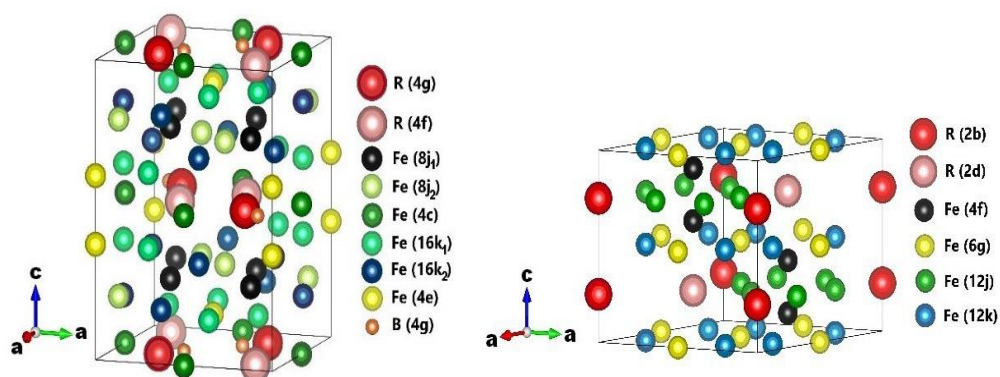


Рисунок 3.2.4. Кристаллическая структура $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (слева) и R_2Fe_{17} (справа).

Оба класса соединений, как уже отмечалось выше, могут поглощать до 5 - 5,5 ат. Н/форм. ед. Сравнительные исследования свойств соединений с высоким содержанием железа $R_2Fe_{14}V$ и R_2Fe_{17} , а также их гидридов важны при проведении высокополевых исследований намагниченности.

На рисунке 3.2.5 представлены экспериментальные кривые намагниченности как исходного соединения Ho_2Fe_{17} , так и для его гидрида $Ho_2Fe_{17}H_{3.4}$. Оба образца исследованы в виде мелкодисперсного свободного порошка. Из рисунка 3.2.5 видно, что намагниченность образца Ho_2Fe_{17} с ферримагнитным типом упорядочения выходит на насыщение. В магнитных полях, превышающих величину первого критического поля $H > H_{c1}$ (42,5 Тл), начинается резкий линейный рост намагниченности, связанный с нарушением коллинеарной магнитной структуры свободно вращающегося в магнитном поле порошкового образца Ho_2Fe_{17} .

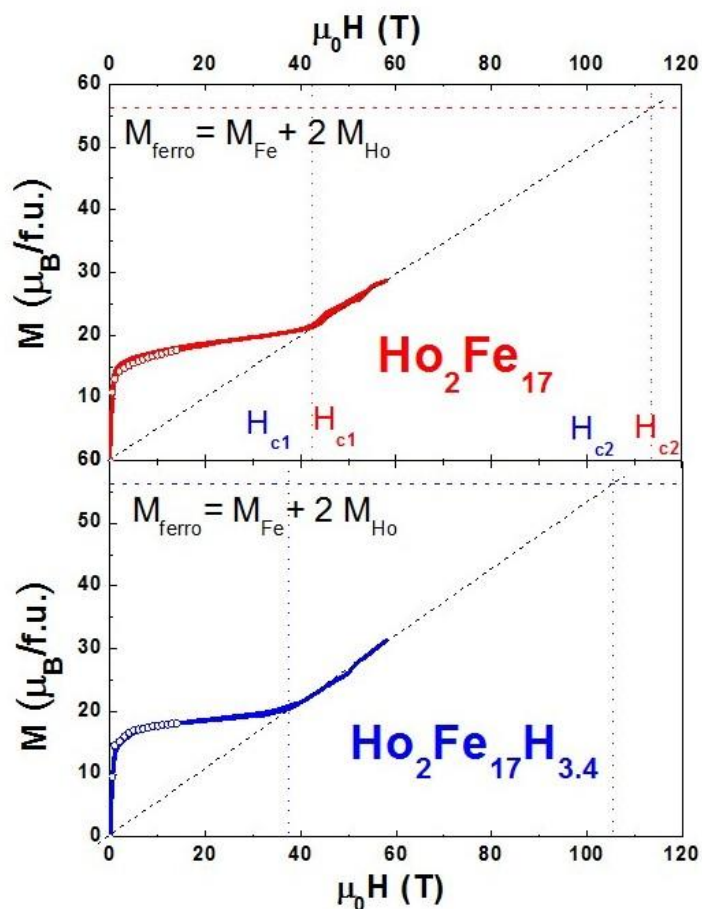


Рисунок 3.2.5. Полевые зависимости намагниченности для соединения Ho_2Fe_{17} и его гидрида $Ho_2Fe_{17}H_{3.4}$, измеренные при $T = 5$ К в импульсных полях до 60 Тл.

Кружочками показаны данные, полученные в статических полях до 14 Тл.

На кривых $M(H)$ для гидрида также обнаружен ярко выраженный излом, который позволил получить информацию о величине первого критического поля $\mu_0 H_{c1}$. Для гидрида $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_{3,4}$ наблюдается уменьшение значения $\mu_0 H_{c1}$ (как и в случае $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{VH}_{5,5}$) и составляет 37,5 Тл, что меньше на 5 Тл по сравнению с исходным составом $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$.

Аналогично для составов $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_x$ ($x = 0$ и 3,4 ат. Н/форм. ед.) методом экстраполяции до горизонтальных штрихованных линий, определяемых предельные значения намагниченности по формуле $M_{\text{ferro}} = M_{\text{Fe}} + 2M_{\text{Ho}}$, где M_{Fe} — намагниченность подрешетки железа (данные получены из измерений намагниченности соединения Y_2Fe_{17} и его гидрида), можно было определить величину второго критического поля $\mu_0 H_{c2}$, которое составляет 113,5 и 105,5 Тл для $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$ и его гидрида, соответственно. Уменьшение после гидрирования в данном случае составляет 8 Тл.

Для уточнения полученных экспериментальных данных о величинах H_{c1} и H_{c2} для интерметаллических соединений $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ и $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$ и их гидридов был применен хорошо зарекомендовавший себя аналитический подход, который подробно описан в работе [72] применительно к магнетикам, имеющим две магнитные подрешетки. Согласно этому подходу уравнения для определения критических полей H_{c1} и H_{c2} имеют вид [65, 72, 10]:

$$H_{c1} = \lambda(M_{\text{Fe}} - 2M_{\text{Ho}}) - \frac{H_a 2M_{\text{Ho}}}{\lambda(M_{\text{Fe}} - 2M_{\text{Ho}})}, \quad (3.2.1)$$

$$H_{c2} = \lambda(M_{\text{Fe}} + 2M_{\text{Ho}}) + \frac{H_a 2M_{\text{Ho}}}{\lambda(M_{\text{Fe}} + 2M_{\text{Ho}})},$$

здесь λ — обменный параметр (между подрешетками Fe и Ho), H_a — поле магнитокристаллической анизотропии.

Как видно из формулы 3.2.1, уравнения для определения критических полей H_{c1} и H_{c2} состоят из двух частей. Первая часть описывает межподрешеточный обмен и содержит кроме обменного параметра λ разность (в ферромагнитном

состоянии) и сумму (в ферромагнитном состоянии) намагниченностей подрешёток Fe и Ho. Вторая часть описывает вклад магнитокристаллической анизотропии.

Рассчитанные значения параметра обмена λ между подрешетками Fe и Ho даны в таблице 3.2.1. Также приведены экспериментальные и расчетные значения критических полей H_{c1} и H_{c2} , полученных для $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$ и их гидридов, и значения намагниченности подрешетки железа M_{Fe} , которое было взято из литературных данных [14, 73, 74].

Таблица 3.2.1. Основные магнитные параметры: экспериментальные и расчетные значения критических полей $\mu_0 H_{c1}$ и $\mu_0 H_{c2}$, намагниченность подрешетки железа M_{Fe} и обменный параметр λ для исследуемых соединений.

Соединение	$\mu_0 H_{c1}$ (Тл) эксп./расч.	$\mu_0 H_{c2}$ (Тл) эксп./расч.	M_{Fe} ($\mu_B/\text{ф.е.}$)	λ (Тл/ μ_B)
$\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	37/35	158/158	31,4	3,1
$\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_{5,5}$	30/31	119/119	34	2,2
$\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$ [71]	40/40	110/138	36,3	2,45
$\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$	42,5/41	113,5/141	36,3	2,5
$\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_{3,4}$	37,5/36	105,5/124	36,3	2,2

Анализ полученных данных свидетельствует о том, что экспериментальные и расчетные значения первого критического поля H_{c1} для соединений $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$ и их гидридов достаточно близки между собой. Из таблицы также видно, что гидрирование приводит к снижению величины H_{c1} для обоих составов. Что касается величины второго критического поля H_{c2} , то наблюдается полное совпадение экспериментальных и расчетных значений для $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и его гидроксида $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_{5,5}$, однако для $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$ и $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_{3,4}$ имеется значительное расхождение данных. Напомним, что экспериментальные данные для системы 2-14-1 были получены в сверхсильных магнитных полях до 135 Тл, в то время как исследования системы $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}\text{-H}$ проводились в полях только до 60 Тл и значения H_{c2} определялись по достаточно небольшому участку кривой $M(H)$ путем его экстраполяции в область высоких полей. Возможно, именно этим можно объяснить расхождение экспериментальных и расчётных данных и обосновать необходимость проведения подобных исследований в сверхсильных магнитных полях

достаточных для полной переориентации спинов в направлении внешнего магнитного поля.

В результате произведенных расчетов нами также были получены значения параметров обменного взаимодействия между подрешетками редкоземельного металла (гольмия) и железа. Из таблицы 3.2.1 видно, что $\lambda = 3,07$ и $2,5$ Тл/ μ_B для исходных соединений $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ и $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$, соответственно. Внедрение водорода в образцы $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{VH}_x$ и $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_x$ приводит к уменьшению параметра обменного взаимодействия до одинакового значения $2,2$ Тл/ μ_B при разном содержании водорода $x = 5,5$ и $3,4$ ат. Н/форм. ед. соответственно.

3.3 Высокополевые исследования намагниченности соединения $(\text{Nd}_{0,5}\text{Ho}_{0,5})_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ и его гидрида $(\text{Nd}_{0,5}\text{Ho}_{0,5})_2\text{Fe}_{14}\text{VH}_{5,5}$

В продолжение высокополевых исследований намагниченности, выполненных выше, в данной главе были исследованы многокомпонентное соединение $(\text{Nd}_{0,5}\text{Ho}_{0,5})_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ и его гидрид с максимальным содержанием водорода $(\text{Nd}_{0,5}\text{Ho}_{0,5})_2\text{Fe}_{14}\text{VH}_{5,5}$. На рисунке 3.3.1 для данных составов представлены кривые намагничивания, полученные при температуре 5 К в импульсных магнитных полях до 135 Тл. Из рисунка видно, что намагниченность гидрированного образца $(\text{Nd}_{0,5}\text{Ho}_{0,5})_2\text{Fe}_{14}\text{VH}_{5,5}$ достаточно быстро выходит на насыщение в ферримагнитном состоянии, в то время как исходный образец демонстрирует небольшой рост намагниченности в интервале полей от 20 до 55 Тл. Увеличение магнитного поля в обоих случаях приводит к резкому росту намагниченности при достижении значения первого критического поля H_{c1} . Далее видно, что оба состава демонстрируют переход в ферромагнитное состояние при достижении значения второго критического поля H_{c2} .

Процедура определения как первого, так и второго критического поля, H_{c1} и H_{c2} уже описана выше (см. раздел 3.2). Для исходного образца и его гидрида нами были получены значения первого критического поля 64 и 54 Тл соответственно. Оба значения отражены в таблице 3.3.1. Для определения второго критического поля H_{c2} мы экстраполировали линейную часть наших экспериментальных данных

$M(H)$ до горизонтальных линий $M = M_{Fe} + M_{Nd} + M_{Ho}$ для $(Nd_{0,5}Ho_{0,5})_2Fe_{14}B$ и его гидроида, полученные значения также приведены в таблице 3.3.1. Для сравнения в таблице также указаны основные магнитные параметры для соединения $(Nd_{0,5}Tm_{0,5})_2Fe_{14}B$ и его гидроида с максимальным содержанием водорода [31].

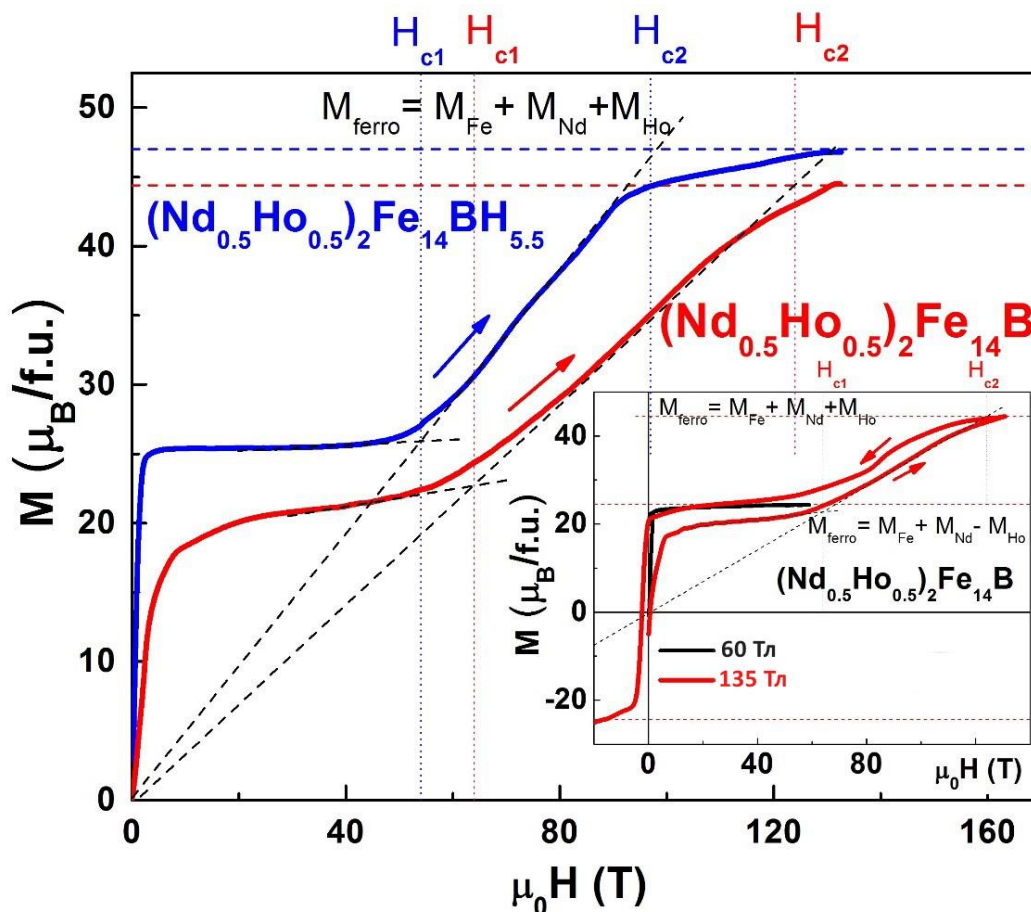


Рисунок 3.3.1. Полевые зависимости намагниченности образцов порошка $(Nd_{0,5}Ho_{0,5})_2Fe_{14}B$ и его гидроида, измеренные при $T = 5$ К в полуразрушающих импульсных магнитных полях. На вставке: сравнение экспериментальных кривых намагниченности $M(H)$ для соединения $(Nd_{0,5}Ho_{0,5})_2Fe_{14}B$ в полуразрушающем и неразрушающем импульсном магнитном поле при $T = 5$ К.

Таблица 3.3.1. Основные магнитные параметры: экспериментальные и расчетные значения критических полей $\mu_0 H_{c1}$ и $\mu_0 H_{c2}$, намагниченность подрешетки железа M_{Fe} и обменный параметр λ для исследуемых соединений.

Соединение	$\mu_0 H_{c1}$ (Тл) эксп./расч.	$\mu_0 H_{c2}$ (Тл) эксп./расч.	$M_{Fe}(\mu_B/f.u.)$	$\lambda(Тл/\mu_B)$
$(Nd_{0,5}Ho_{0,5})_2Fe_{14}B$	64/68	124/124	31,4	3,0
$(Nd_{0,5}Ho_{0,5})_2Fe_{14}BH_{5,5}$	54/55	97/95	34	2,2
$(Nd_{0,5}Tm_{0,5})_2Fe_{14}B$ [31]	-/58	-/87	31,4	2,6
$(Nd_{0,5}Tm_{0,5})_2Fe_{14}BH_{5,5}$ [31]	30/34	55/51	34	1,4

Из вставки к рисунку 3.3.1 можно видеть, что кривые намагничивания для $(\text{Nd}_{0,5}\text{Ho}_{0,5})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, полученные с помощью различных экспериментальных установок, функционирующих в неразрушающем и полуразрушающем режимах, хорошо согласуются между собой. Такой же результат был получен и для гидрида $(\text{Nd}_{0,5}\text{Ho}_{0,5})_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_{5,5}$. При этом исследования в сверхсильных полях до 135 Тл проводилось спустя 6 месяцев после измерений в полях до 60 Тл, что подтверждает высокую стабильность полученных гидридных фаз с максимально высоким содержанием водорода.

Некоторое отличие кривых $M(H)$ (см. вставку к рисунку 3.3.1) может быть обусловлено несколькими причинами, а именно изменением температуры образца во время проведения эксперимента за счет магнитокалорического эффекта, размерами частиц используемого порошка, состоянием образца (намагниченный или размагниченный), а также другими причинами, связанными с особенностями используемых экспериментальных установок. Из вставки к рисунку 3.3.1 видно, что хорошее совпадение кривых $M(H)$, измеренных на разных установках, наблюдается в области полей от 40 до 0 Тл, когда образцы намагничивали и размагничивали в полях до 60 Тл, а также при размагничивании образцов в полях от 135 до 0 Тл.

На рисунке 3.3.2 приведены кривые намагничивания $M(H)$ для гидрида $(\text{Nd}_{0,5}\text{Ho}_{0,5})_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_{5,5}$, полученные при разных температурах: при $T = 5$ и 70 К. На вставке к рисунку 3.3.2 для сравнения представлены кривые $M(H)$ для гидрида $(\text{Nd}_{0,5}\text{Tm}_{0,5})_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_{5,5}$, полученные при тех же температурах. Известно, что для выхода на полное насыщение в соединениях с тулием требуется меньшая величина внешнего магнитного поля по сравнению с соединением, в состав которых входят атомы Ho. Действительно, из рисунка 3.3.2 и таблицы 3.3.1 видно, что величина второго критического поля H_{c2} у гидрида $(\text{Nd}_{0,5}\text{Ho}_{0,5})_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_{5,5}$ превосходит практически в 2 раза величину H_{c2} у гидрида $(\text{Nd}_{0,5}\text{Tm}_{0,5})_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_{5,5}$. Кроме того, можно заметить, что переход к ферромагнитному состоянию в $(\text{Nd}_{0,5}\text{Tm}_{0,5})_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_{5,5}$ является двухступенчатым, что отражает наличие двух неэквивалентных положений редкоземельных ионов в кристаллической структуре

типа $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [14]. В то же самое время в гидриде $(\text{Nd}_{0,5}\text{Ho}_{0,5})_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_{5,5}$ такая особенность не проявляется. Данный факт может быть связан с явлением лантаноидного сжатия. Повышение температуры до 70 К в случае обоих гидридов $(\text{Nd}_{0,5}\text{Ho}_{0,5})_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_{5,5}$ и $(\text{Nd}_{0,5}\text{Tm}_{0,5})_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_{5,5}$ приводит к более плавному ходу кривых $M(H)$.

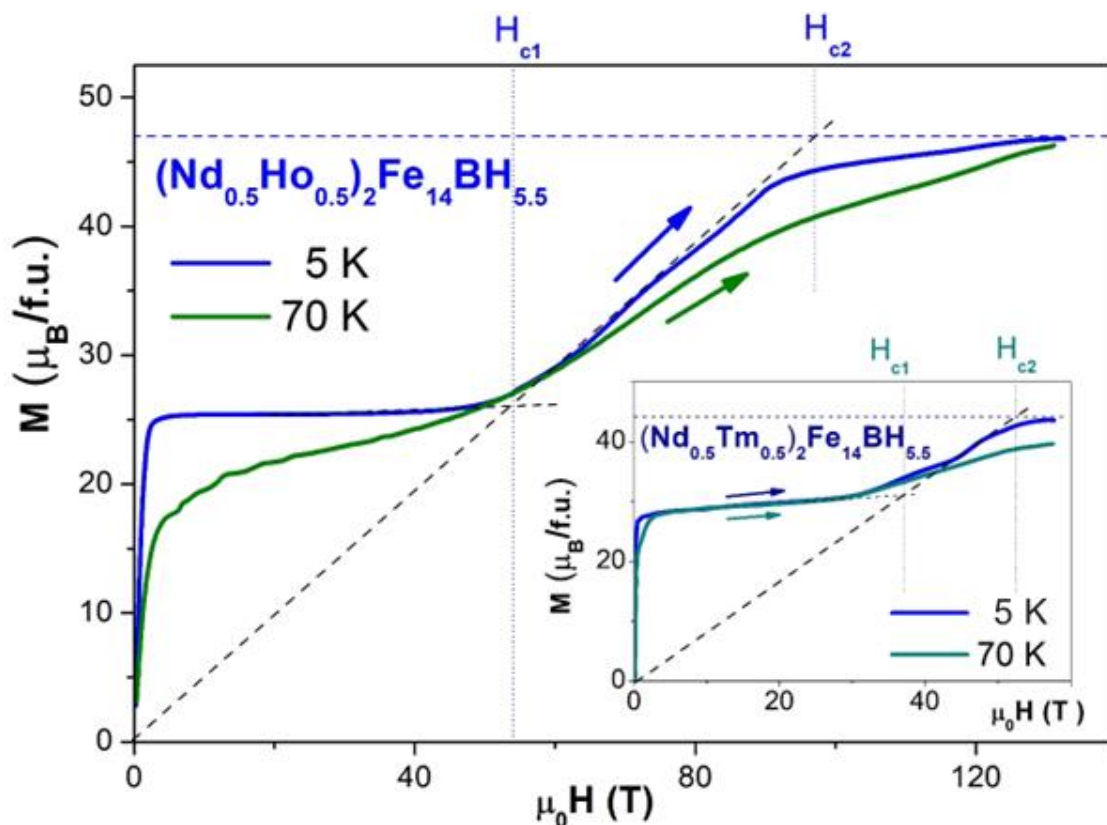


Рисунок 3.3.2. Полевые зависимости намагниченности порошкового образца $(\text{Nd}_{0,5}\text{Ho}_{0,5})_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_{5,5}$, измеренные при $T = 5$ и 70 К. На вставке: полевые зависимости намагниченности порошкового образца $(\text{Nd}_{0,5}\text{Tm}_{0,5})_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_{5,5}$ при тех же температурах.

Сравнивая величину намагниченности насыщения, для исходных соединений $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ и $(\text{Nd}_{0,5}\text{Ho}_{0,5})_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ ($x = 0$ и 5,5) в ферримагнитном состоянии необходимо отметить, что при замещении половины атомов Ho атомами Nd намагниченность увеличивается за счет того, что магнитные моменты атомов Nd и Fe выстраиваются параллельно друг другу. Однако в ферромагнитном состоянии намагниченность насыщения у $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ будет больше, чем у $(\text{Nd}_{0,5}\text{Ho}_{0,5})_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$, поскольку магнитный момент Nd^{3+} меньше, чем Ho^{3+} (3 и 10 μ_B соответственно). Гидрирование также оказывает влияние на величину намагниченности насыщения в ферри- и ферромагнитном состоянии, поскольку

при гидрировании возрастает намагниченность подрешетки железа M_{Fe} (31,4 и 34 μ_B для исходного состава и гидрида с максимальным содержанием водорода). Эти данные представлены в таблице 3.3.1.

В случае многокомпонентных составов $(Nd_{0,5}Ho_{0,5})_2Fe_{14}BH_x$ ($x = 0$ и 5,5 ат. Н/форм. ед.), в которых имеются два разных редкоземельных атома (гольмий и неодим) критические поля H_{c1} и H_{c2} могут быть определены с помощью следующих формул [65]:

$$\begin{aligned} H_{c1} &= \lambda_{Ho}(M_{Fe} - M_{Ho}\xi_1) - \frac{M_{Ho}H_a\xi_1^2}{(M_{Fe} - M_{Ho}\xi_1)} \\ H_{c2} &= \lambda_{Ho}(M_{Fe} + M_{Ho}\xi_2) + \frac{M_{Ho}H_a\xi_2^2}{(M_{Fe} + M_{Ho}\xi_2)} \end{aligned} \quad (3.3.1)$$

$$\xi_i(\mu_0 H_{ci}) = \frac{1}{1 + \lambda_{Nd}\chi_{Nd}(H_{ci})}$$

$$\chi_{Nd}(\mu_0 H_{ci}) = \frac{M_{Nd}}{\lambda_{Nd}M_{Fe} + H_{ci}}; i = 1, 2,$$

где λ_{Nd} и χ_{Nd} — обменный параметр и восприимчивость подрешетки Nd^{3+} соответственно. По нашим оценкам, величина $\xi_i \approx 0,9$.

Рассчитанные значения первого и второго критического поля H_{c1} и H_{c2} с использованием формул (3.3.1) приведены в таблице 3.3.1 вместе с экспериментально полученными значениями, а также со значениями намагниченности подрешетки железа M_{Fe} и значениями обменного параметра λ . Видно, что наблюдается очень хорошее соответствие между экспериментальными и расчетными значениями первого и второго критического поля H_{c1} и H_{c2} (см. таблицу 3.3.1), при этом точность определения значений обоих критических полей достигает 2 - 4 Тл. Оценка величины второго критического поля H_{c2} дает важнейшую информацию о величине внешних магнитных полей, необходимых для достижения ферромагнитного состояния, и позволяет планировать эксперименты по намагничиванию образцов типа $R_2Fe_{14}B$ в сильных и сверхсильных магнитных полях.

Важным выводом проведённых исследований является то, что появился эффективный инструмент, а именно наводораживание образцов (с возможностью варьировать содержание водорода), позволяющий управлять величинами критических полей H_{c1} и H_{c2} независимо от природы редкоземельного металла в соединениях с высоким содержанием железа. Для гидридов с максимальным содержанием водорода $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_{5,5}$ и $(\text{Nd}_{0,5}\text{Ho}_{0,5})_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_{5,5}$ значения критических полей H_{c1} и H_{c2} уменьшаются на $\sim 20\%$ и 25% соответственно по сравнению с исходными составами $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $(\text{Nd}_{0,5}\text{Ho}_{0,5})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Это напрямую связано с ослаблением в результате гидрирования междоузельных обменных взаимодействий. Найдено, что уменьшение параметра λ (см. значения в таблицах 3.2.1 и 3.3.1) достигает 30% .

В то же самое время наши расчеты показывают, что разница в параметре λ для бинарного соединения $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$ и тройного соединения $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ составляет $\sim 20\%$, что полностью согласуется с известными литературными данными [75] и, безусловно является подтверждением правильности аналитического подхода при анализе экспериментальных данных, полученных с применением сильных и сверхсильных магнитных полей.

3.4 Анализ междоузельных обменных взаимодействий в соединениях R-Fe с высоким содержанием железа

В настоящий момент, используя полученные новые экспериментальные данные о параметрах междоузельного обменного взаимодействия, а также хорошо известные литературные данные для соединений $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, R_2Fe_{17} и их гидридов, появляется уникальная возможность провести их сравнение, представив эти результаты для наглядности на одном графике и проанализировать их значения. На рисунке 3.4.1 показаны приведенные значения обменного параметра λ для соединений $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_x$ (где $\text{R} = \text{Ho}$ [71, A2], Tm [76]), $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ и $(\text{Nd},\text{R})_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ (где $\text{R} = \text{Ho}$, Er [65] и Tm [65]) в зависимости от относительного изменения объема элементарной ячейки $\Delta V/V$, которое наблюдается при гидрировании.

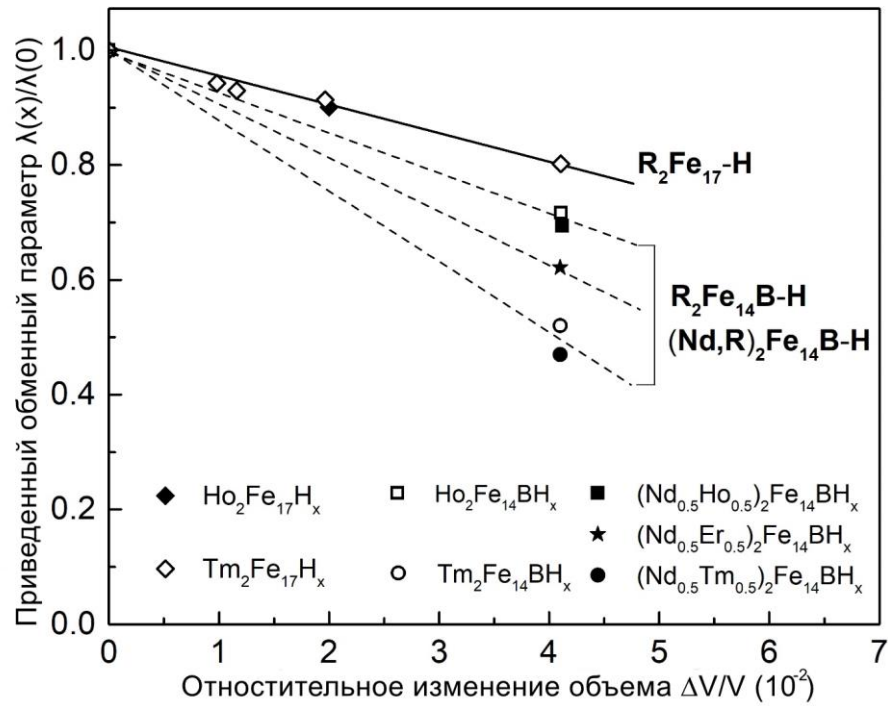


Рисунок 3.4.1. Значения приведенного обменного параметра в зависимости от относительного изменения объема элементарной ячейки $\Delta V/V$ для $R_2Fe_{17}H_x$ ($R = Ho$ [71, A2], Tm [76]), $R_2Fe_{14}BH_x$ и $(Nd,R)_2Fe_{14}BH_x$ ($R = Ho, Er$ [65] и Tm [65]).

Из рисунка можно видеть, что зависимость приведенного обменного параметра $\lambda(x)/\lambda(0)$ от относительного изменения объема элементарной ячейки $\Delta V/V$ является линейной для системы $R_2Fe_{17}H_x$ (где $R = Ho$ и Tm , x – содержание водорода). В системе $R_2Fe_{14}BH_x$ наблюдается заметное уменьшение значения обменного параметра $\lambda(x)/\lambda(0)$ для состава с Tm по сравнению с составом с Ho при $x = 5,5$ ат. Н/форм. ед., что, однако, соответствует одинаковому изменению объема элементарной ячейки $\Delta V/V$ приблизительно на 4%.

При замещении половины атомов Ho и Tm на атомы легкого редкоземельного металла Nd тенденция к уменьшению величины обменного параметра $\lambda(x)/\lambda(0)$ сохраняется. Для соединения с Er , а именно состава $(Nd_{0,5}Er_{0,5})_2Fe_{14}BH_{5,5}$, значения обменного параметра $\lambda(x)/\lambda(0)$ меньше, чем у соединения $(Nd_{0,5}Ho_{0,5})_2Fe_{14}BH_{5,5}$ и наоборот больше, чем у соединения $(Nd_{0,5}Tm_{0,5})_2Fe_{14}BH_{5,5}$ (см. рисунок 3.4.1). Данный факт означает, что именно лантаноидное сжатие, а также возможно магнитоупругие эффекты оказывают влияние на междодрешеточные обменные взаимодействия в гораздо большей степени для соединений со стехиометрией 2:14:1, чем для 2:17.

3.5 Основные результаты и выводы по главе 3

1. Проведены исследования полевых зависимостей намагниченности в сильных (до 60 Тл) и сверхсильных (до 135 Тл) магнитных полях для ряда составов, имеющих ферримагнитный тип упорядочения, а именно $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ и $(\text{Nd}_{0,5}\text{Ho}_{0,5})_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ ($x = 0$ и 5,5), а также для сравнения $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_x$ ($x = 0$ и 3,4) и $(\text{Nd}_{0,5}\text{Tm}_{0,5})_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ ($x = 0$ и 5,5). Исследования проводились на свободных порошковых образцах, что позволило минимизировать влияние магнитокристаллической анизотропии на процессы намагничивания.

2. Для всех исследованных соединений определены экспериментальные значения первого критического поля H_{c1} , а также с помощью процедуры экстраполяции получены значения второго критического поля H_{c2} . В составах $(\text{Nd}_{0,5}\text{Ho}_{0,5})_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ ($x = 0$ и 5,5) обнаружен переход в ферромагнитное состояние.

3. Для получения информации о параметре межадреточного обменного взаимодействия λ применен хорошо зарекомендовавший себя аналитический подход.

4. На примере соединений $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$ показано, что параметр λ (отличие составляет 20%) крайне чувствительный к стехиометрии исследованных сплавов (2:14:1 и 2:17). В то же самое время показано, что для $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ параметр λ меняется слабо при замещении половины атомов Ho на атомы Nd (отличие составляет 3%).

5. Установлено, что параметр λ также крайне чувствителен к содержанию водорода в образцах $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $(\text{Nd}_{0,5}\text{Ho}_{0,5})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ вследствие увеличения объема элементарной ячейки и межатомных расстояний. В гидридах, особенно при максимальном содержании водорода (5,5 ат. H/форм. ед.) параметр λ может значительно меняться и его уменьшение может достигать 30%.

6. Установлено, что экспериментально полученные значения первого и второго критических полей H_{c1} и H_{c2} хорошо совпадают с расчетными значениями, что подтверждает правильность примененного в работе аналитического подхода.

7. Для гидрированных образцов $(\text{Nd}_{0,5}\text{Ho}_{0,5})_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_{5,5}$ и $(\text{Nd}_{0,5}\text{Tm}_{0,5})_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_{5,5}$ проведены исследования полевых зависимостей

намагниченности при температурах 5 и 70 К. Повышение температуры до 70 К в случае обоих гидридов приводит к более плавному ходу кривых $M(H)$. Проведенные исследования свойств гидридов показали, что полученные образцы с максимальным содержанием водорода сохраняют свои свойства со временем.

8. Обнаружено, что в системах $R_2Fe_{17}H_x$, $R_2Fe_{14}BH_x$, $(Nd_{0,5}R_{0,5})_2Fe_{14}BH_x$ ($R = Ho, Tm$) при одинаковом (4%) относительном увеличении объема элементарной ячейки $\Delta V/V$ уменьшение обменного параметра значительнее в соединениях со стехиометрией 2:14:1, чем в 2:17.

Суммируя вышесказанное, можно отметить, что в данной работе одновременно задействованы несколько подходов, позволяющих эффективно управлять магнитными свойствами соединений типа $R_2Fe_{14}B$:

1) Изменение состава ферромагнитных интерметаллидов с помощью атомов замещения и атомов внедрения (в частности, водорода).

2) Применение сверхсильных магнитных полей, способных изменить магнитное состояние образца и инициировать переход из ферромагнитного в ферромагнитное состояние.

ГЛАВА 4. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА БЫСТРОЗАКАЛЁННЫХ СПЛАВОВ (Nd,Ho)-(Fe,Co)-B

Сплавы типа $(\text{Nd,Ho})_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B}$ представляют особый интерес с практической точки зрения. Для данной многокомпонентной системы была подобрана такая концентрация атомов Nd, Ho, Fe, Co и B, которая обеспечила практически нулевой температурный коэффициент остаточной индукции в широкой области климатических температур в составе $(\text{Nd}_{0,55}\text{Ho}_{0,45})_{2,7}(\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_{14}\text{B}_{1,2}$ (по тексту также используется сокращенная запись (Nd,Ho)-(Fe,Co)-B). В главе рассмотрены магнитные свойства исходного (литого) и быстрозакаленного сплава в широкой области магнитных полей и температур. Кроме того, изучены магнитные свойства данного сплава, подвергнутого процедуре гидрирования, интенсивной пластической деформации, длительному хранению, а также различным термообработкам [A3, A4, A10, A11, A13, A17].

4.1 Результаты рентгенодифракционного анализа

Фазовый состав быстрозакаленного сплава (Nd,Ho)-(Fe,Co)-B исследован с помощью РДА. На рисунке 4.1.1 представлена дифрактограмма исследуемого сплава, измеренного при комнатной температуре. Определены типы фаз и их содержание. Результаты исследования представлены в таблице 4.1.1.

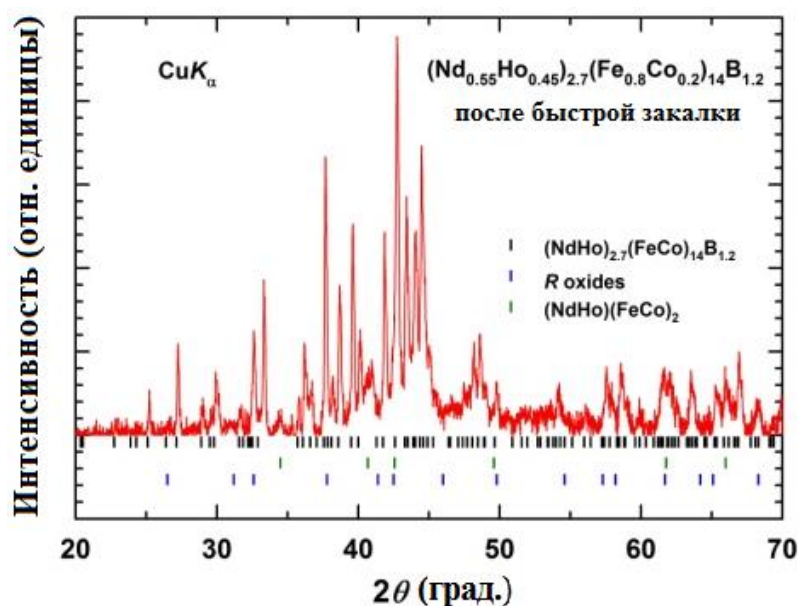


Рисунок 4.1.1. Дифрактограмма быстрозакаленного сплава (Nd,Ho)-(Fe,Co)-B.

Таблица 4.1.1. Результаты РДА быстрозакаленного сплава (Nd,Ho)-(Fe,Co)-В до отжига.

Образец	Фаза	Содержание, %
(Nd _{0,55} Ho _{0,45}) _{2,7} (Fe _{0,8} Co _{0,2}) ₁₄ B _{1,2} (до отжига)	Nd ₂ Fe ₁₄ B	88,4
	Аморфная	4,4
	Остальное	7,2

Из таблицы 4.1.1 видно, что фаза Nd₂Fe₁₄B является преобладающей (88,4%), в образцах имеется небольшое количество аморфной фазы (4,4%). В категорию «Остальное» входят несколько фаз: фаза 1:2 и оксиды редкоземельных металлов. Следует отметить, что фаза α-Fe не была обнаружена, поскольку данный образец имеет сверхстехиометрический состав.

Фазовый состав может быть изменен в результате кратковременного отжига [77]. В частности, после отжига при T = 250°C в течение 30 мин с последующим охлаждением со скоростью 10 К/мин (в дальнейшем эта процедура будет обозначаться как «режим 1») наблюдалось изменение соотношения фаз (см. таблицу 4.1.2).

Таблица 4.1.2. Результаты РДА быстрозакаленного сплава (Nd,Ho)-(Fe,Co)-В после отжига.

Образец	Фаза	Содержание, %
(Nd _{0,55} Ho _{0,45}) _{2,7} (Fe _{0,8} Co _{0,2}) ₁₄ B _{1,2} (после отжига по режиму 1)	Nd ₂ Fe ₁₄ B	91,5
	Аморфная	1,7
	Остальное	7,8

Из таблицы 4.1.2 видно, что после кратковременного отжига доля основной фазы Nd₂Fe₁₄B возросла на 3%, а содержание аморфной фазы сократилось более чем в 2 раза. При этом суммарное процентное содержание примесных фаз практически не изменилось.

4.2 Результаты сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии

На рисунках 4.2.1 и 4.2.2 показаны СЭМ-изображения поперечного сечения и центральной области поверхности ленты быстрозакаленного сплава (Nd,Ho)-(Fe,Co)-B, полученные при комнатной температуре до и после отжига соответственно.

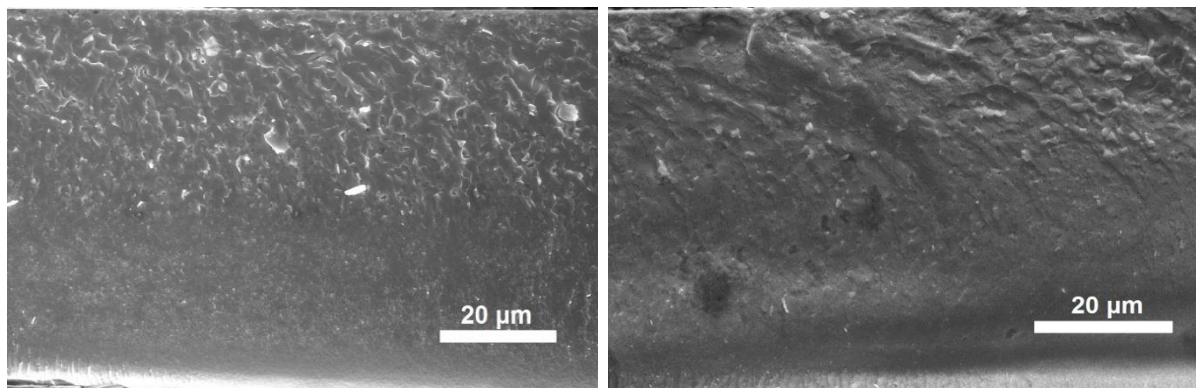


Рисунок 4.2.1. СЭМ-изображения поперечного сечения образцов быстрозакаленного сплава (Nd,Ho)-(Fe,Co)-B до (слева) и после отжига (справа).

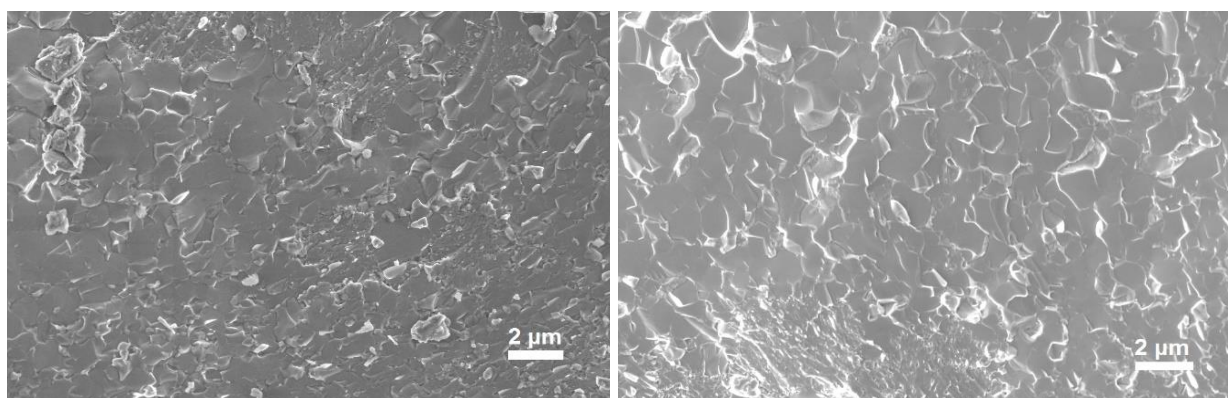


Рисунок 4.2.2. СЭМ-изображения центральной области поверхности ленты быстрозакаленного сплава (Nd,Ho)-(Fe,Co)-B до (слева) и после отжига (справа).

Из рисунков 4.2.1 и 4.2.2 видно, что структура быстрозакаленного сплава неоднородна, что обусловлено особенностями его получения по методу быстрой закалки: одна сторона ленты контактирует с поверхностью водоохлаждаемого медного вращающегося барабана, что обеспечивает быструю кристаллизацию расплава, тогда как противоположная (свободная) поверхность охлаждается значительно медленнее. После отжига структура образца становится более однородной по сравнению с исходным, не подвергавшимся термообработке сплавом.

Наиболее наглядно различие между контактной и свободной поверхностями быстрозакаленного сплава можно продемонстрировать с помощью атомно-силовой микроскопии. Результаты соответствующего исследования приведены на рисунке 4.2.3.

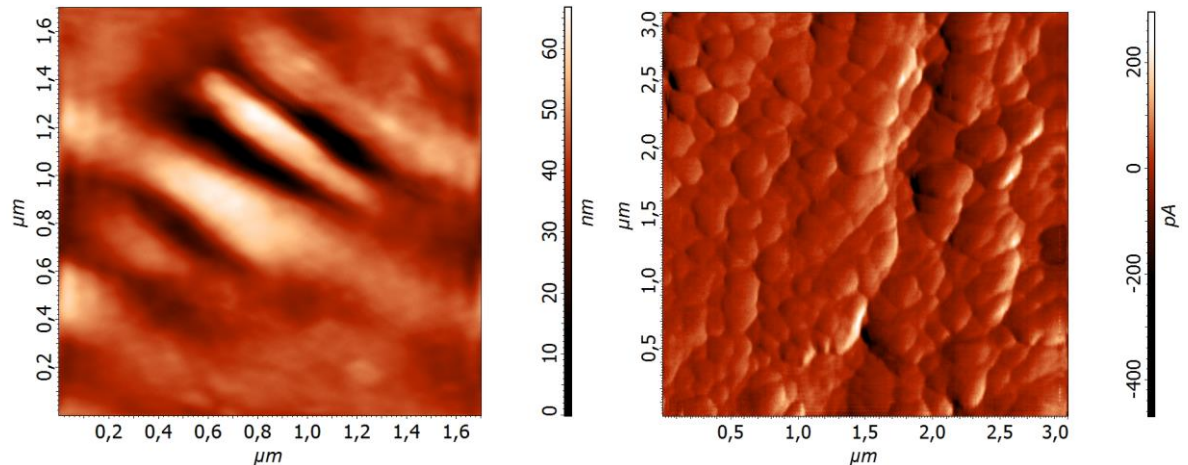


Рисунок 4.2.3. АСМ-изображения свободной (слева) и контактной (справа) поверхности быстрозакаленного сплава (Nd,Ho)-(Fe,Co)-В.

Видно, что контактная поверхность быстрозакаленного сплава характеризуется зернистой структурой с округлыми зёрнами, средний размер которых составляет около 80 нм. На свободной поверхности наблюдаются ориентированные в одном направлении трещины, глубина и ширина которых варьируются в широком диапазоне — от 150 до 350 нм.

Как отмечалось ранее, быстрозакаленные образцы подвергались наводороживанию. На рисунке 4.2.4 приведено СЭМ-изображение гидрированного образца (Nd,Ho)-(Fe,Co)-В с содержанием водорода 3 ат. Н/форм. ед. На поверхности гидрида также наблюдаются трещины, преимущественно ориентированные в одном направлении, однако их количество значительно возрастает по сравнению с исходным (негидрированным) образцом. Это свидетельствует об увеличении хрупкости материала после наводороживания. Хорошо известно, что внедрение водорода в кристаллическую решетку сплавов сопровождается увеличением объема элементарной ячейки, а также изменением всех основных магнитных характеристик. Повышенная хрупкость гидрированных образцов может дополнительно влиять на характеристики материалов, получаемых на основе быстрозакаленного сплава (Nd,Ho)-(Fe,Co)-В.

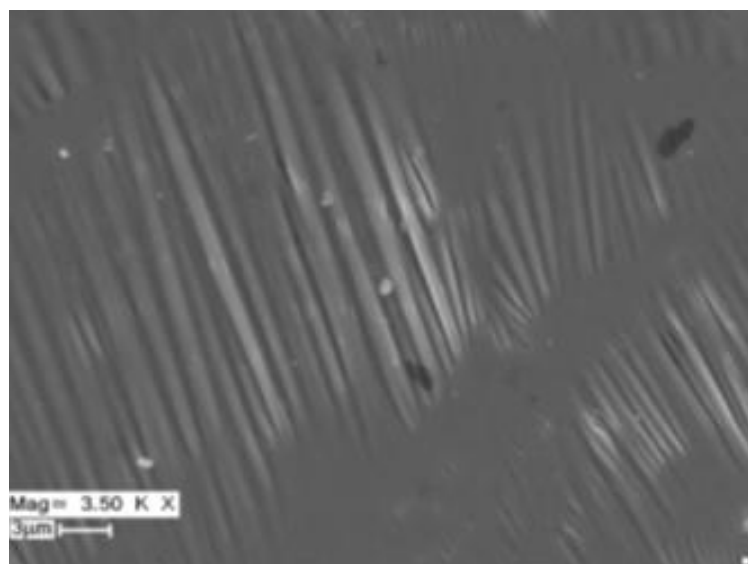


Рисунок 4.2.4. СЭМ-изображение поверхности быстрозакаленного сплава после гидрирования (Nd,Ho)-(Fe,Co)-В-Н.

Образцы быстрозакаленного сплава (Nd,Ho)-(Fe,Co)-В были получены в виде тонких лент, что делает их удобными для такого дополнительного внешнего воздействия, как интенсивная пластическая деформация. На рисунке 4.2.5 представлено СЭМ-изображение поверхности такого сплава после проведения интенсивной пластической деформации. Видно, что поверхность образца претерпевает значительные повреждения: в отдельных участках наблюдается отрыв материала и его скручивание.

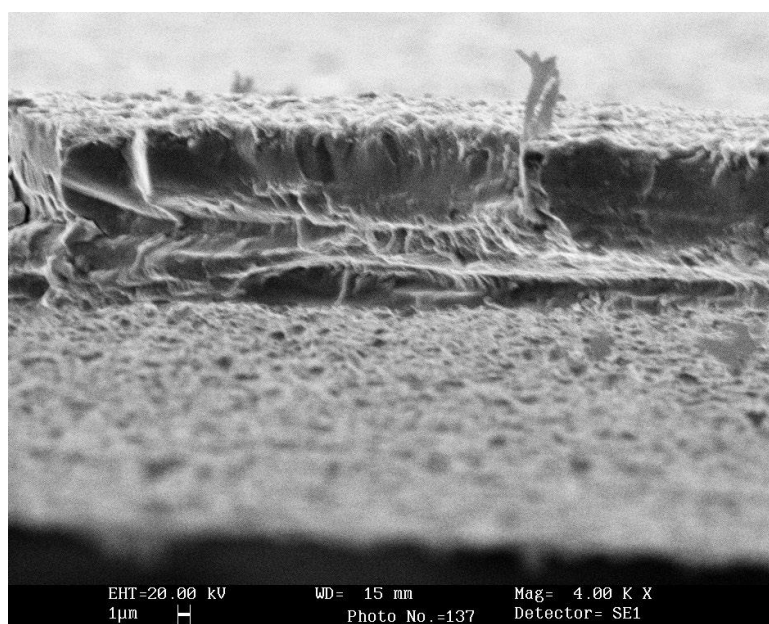


Рисунок 4.2.5. СЭМ-изображение поверхности быстрозакаленного сплава (Nd,Ho)-(Fe,Co)-В после интенсивной пластической деформации.

4.3 Магнитные гистерезисные свойства быстрозакаленного сплава (Nd,Ho)-(Fe,Co)-B

На рисунке 4.3.1-а представлена петля гистерезиса исходного (литого) образца при комнатной температуре в магнитных полях до 5 Тл. Кривая $\sigma(H)$ характеризуется слабо выраженным магнитным гистерезисом (см. вставку к рисунку 4.3.1-а). Такое поведение вполне характерно для соединений типа $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [14] и обусловлено крупнокристаллическим состоянием образца. В отсутствие внешнего магнитного поля образец разбивается на домены, а под действием внешнего магнитного поля магнитные моменты поворачиваются в направлении поля, механизмы замедления процессов вращения практически отсутствуют.

На рисунке 4.3.1-б представлена петля магнитного гистерезиса образца (Nd,Ho)-(Fe,Co)-B после быстрой закалки, измеренная при комнатной температуре (до отжига). Сплав характеризуется достаточно высокой коэрцитивной силой $\mu_0 H_C = 2,2$ Тл. Однако в области слабых внешних магнитных полей на петле наблюдается характерная «ступенька», что приводит к снижению остаточной намагниченности. Вероятно, это обусловлено наличием магнитомягких фаз — в частности, аморфной составляющей, что подтверждается данными рентгенодифракционного анализа. Отжиг по режиму 1 практически не повлиял на основные параметры гистерезисной петли.

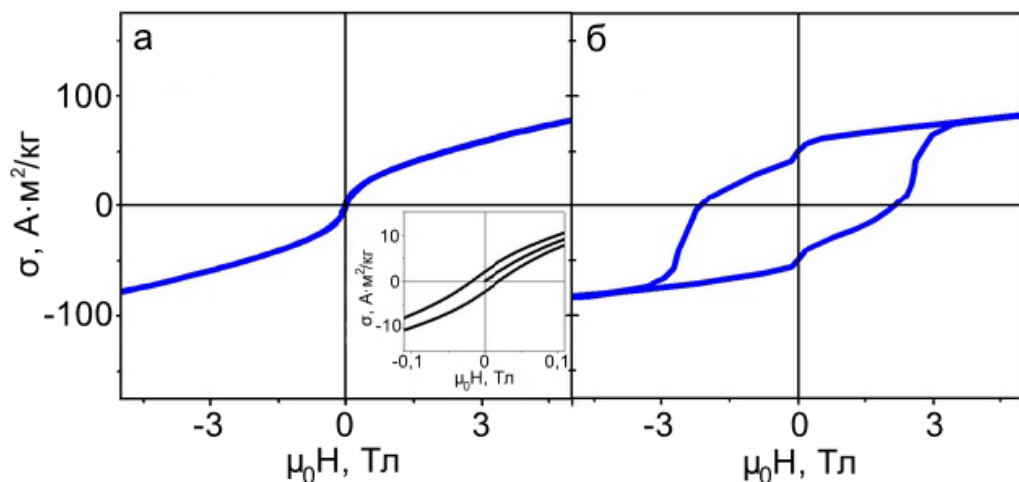


Рисунок 4.3.1. Петли магнитного гистерезиса соединения (Nd,Ho)-(Fe,Co)-B при комнатной температуре для (а) литого образца; (б) образца после процедуры быстрой закалки (до отжига по режиму 1).

На рисунке 4.3.2 представлены петли магнитного гистерезиса быстрозакаленного сплава (Nd,Ho)-(Fe,Co)-В после процедуры гидрирования (а), интенсивной пластической деформации (б), а также после ИПД и кратковременного высокотемпературного отжига по режиму 2 (см. ниже) (в).

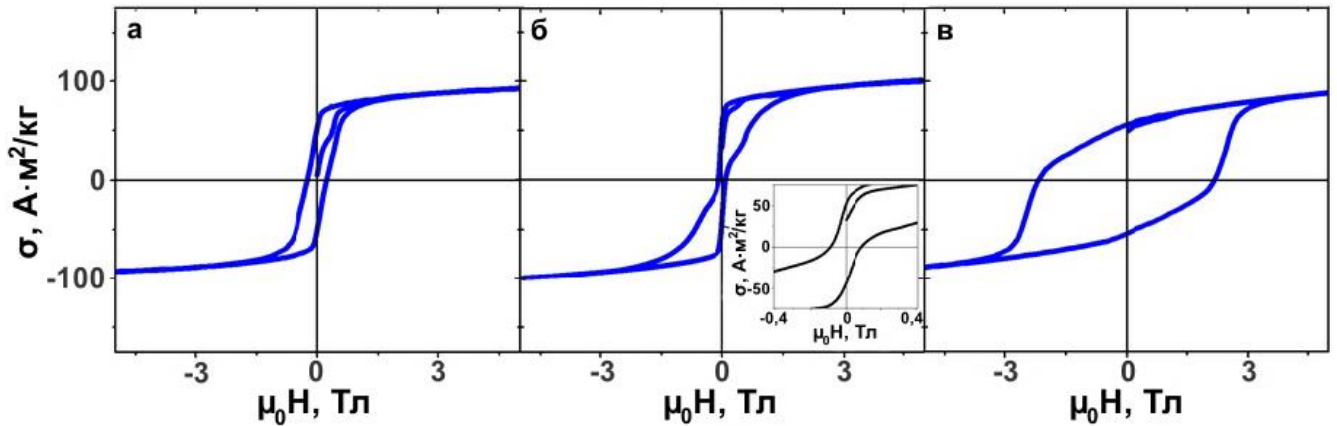


Рисунок 4.3.2. Петли магнитного гистерезиса, полученные при комнатной температуре: (а) гидроксида (Nd,Ho)-(Fe,Co)-В-Н;
(б) быстрозакаленного сплава (Nd,Ho)-(Fe,Co)-В после ИПД;
(в) быстрозакаленного сплава (Nd,Ho)-(Fe,Co)-В после ИПД и высокотемпературного отжига (по режиму 2).

Рассмотрим влияние гидрирования на магнитные гистерезисные свойства быстрозакаленного образца (см. рисунок 4.3.2-а) [78, 79]. Как видно, гидрирование вызывает резкое снижение коэрцитивной силы — с 2,2 Тл до 0,3 Тл, в то время как величина остаточной намагниченности практически остаётся неизменной. Такое поведение вполне ожидаемо: процесс гидрирования сопровождается термической обработкой, в ходе которой зёрна основной фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ укрупняются. Это может приводить к уменьшению коэрцитивной силы, аналогично тому, что наблюдается в крупнокристаллическом состоянии.

Сочетание двух методов обработки образца (Nd,Ho)-(Fe,Co)-В — быстрой закалки из расплава и последующей интенсивной пластической деформации — приводит к практически полному исчезновению коэрцитивной силы (см. рисунок 4.3.2-б). При этом форма кривой $\sigma(H)$ существенно изменяется и приобретает вид, характерный для магнитно-двухфазных систем, включающих в себя как магнитотвёрдую, так и магнитомягкую компоненты. Действительно, согласно

данным рентгенодифракционного анализа, доля аморфной (магнитомягкой) фазы в таких образцах достигает ~85%, то есть значительно превосходит содержание магнитотвердой фазы [80–82]. Такое преобладание аморфной составляющей подавляет формирование высококоэрцитивного состояния.

Известно, что данную ситуацию можно устранить с помощью термической обработки. Для кристаллизации аморфной фазы образцы подвергали высокотемпературному отжигу. Как правило, температура отжига должна превышать температуру кристаллизации основной фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (т.е. быть выше 580°C) и обычно выбирается в диапазоне $700\text{--}800^\circ\text{C}$. При этом время отжига должно быть достаточно коротким, чтобы предотвратить чрезмерный рост зёрен и переход в крупнокристаллическое состояние.

В настоящей работе были исследованы различные режимы высокотемпературного отжига, и оптимальным оказался следующий: отжиг при 700°C в течение 15 минут с последующим охлаждением со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ (в дальнейшем этот режим обозначается как «режим 2»). Такая обработка не только восстановила высококоэрцитивное состояние, но и позволила увеличить коэрцитивную силу с 2,2 Тл до 2,4 Тл.

Сравнение петель гистерезиса быстрозакалённых образцов до (рис. 4.3.1-б) и после интенсивной пластической деформации с последующим высокотемпературным отжигом (рис. 4.3.2-в) показывает, что такая комбинированная обработка устраняет характерные «ступеньки» (перегибы) на кривой размагничивания в области слабых полей, сохраняя при этом высокие значения остаточной намагниченности.

После специальной подготовки поверхности такого термообработанного образца его структуру можно исследовать методом атомно-силовой микроскопии. Соответствующее изображение представлено на рисунке 4.3.3.

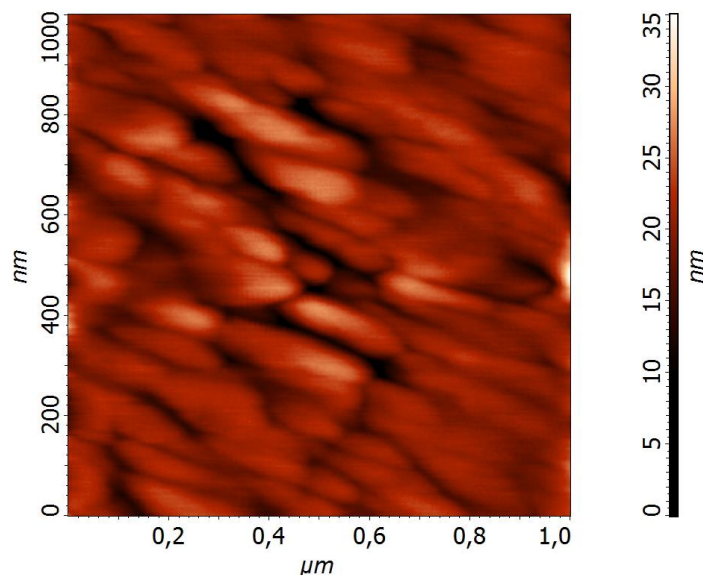


Рисунок 4.3.3. АСМ-изображение поверхности быстрозакаленного сплава (Nd,Ho)-(Fe,Co)-В после интенсивной пластической деформации и отжига (по режиму 2).

Анализ АСМ-изображения поверхности показывает, что основные структурные элементы приобретают вытянутую форму, в отличие от округлой, которую мы наблюдали на рисунке 4.2.3. Аспектное соотношение (отношение длины к ширине), равное 3, указывает на удлинение наблюдаемых структурных элементов после такой комбинированной обработки образцов (Nd,Ho)-(Fe,Co)-В.

4.4 Температурно-временная зависимость магнитных параметров и расчет $(BH)_{\max}$ сплава (Nd,Ho)-(Fe,Co)-В

Представляло научный интерес провести исследования магнитных гистерезисных свойств при температурах, отличных от комнатной (в частности, пониженных) с применением более сильных магнитных полей, выяснить влияние на основные гистерезисные характеристики иных факторов, например, временного, а также рассчитать максимальное энергетическое произведение $(BH)_{\max}$ для быстрозакаленного сплава (Nd,Ho)-(Fe,Co)-В.

На рисунке 4.4.1 представлены петли магнитного гистерезиса быстрозакаленного сплава (Nd,Ho)-(Fe,Co)-В, полученные при температуре $T = 200$ К в магнитных полях до 7 Тл до (а) и после отжига (режим 1) (б).

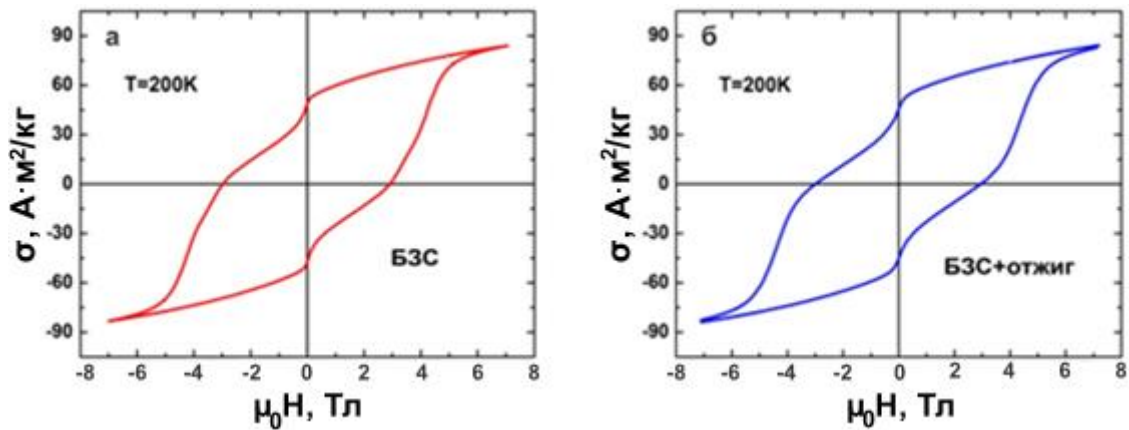


Рисунок 4.4.1. Полевые зависимости удельной намагниченности быстрозакаленного сплава (Nd,Ho)-(Fe,Co)-В до (а) и после отжига (б) при $T = 200$ К.

Оба образца демонстрировали одинаковую намагниченность насыщения σ_s и коэрцитивную силу $\mu_0 H_C$, равные $84,5 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{кг}$ и 3 Тл соответственно. Однако, сравнительный анализ кривых $\sigma(H)$ показал, что значение остаточной намагниченности σ_r немного снизилось. Данный факт можно объяснить тем, что в результате отжига сократилось количество аморфной фазы, однако содержание примесных фаз возросло.

Вопрос о временной стабильности свойств является крайне важным для данных материалов. Быстрозакаленный сплав (Nd,Ho)-(Fe,Co)-В (БЗС) хранился в течение нескольких лет (а именно 7 лет) при комнатной температуре, нормальном атмосферном давлении и относительной влажности воздуха не более 50% (БЗС + 7 лет). Образец также был подвергнут дополнительному отжигу по режиму 1 (БЗС + 7 лет + отжиг).

Три кривые размагничивания для быстрозакаленного сплава (Nd,Ho)-(Fe,Co)-В на рисунке 4.4.2 демонстрируют фактически влияние временного и термического фактора. Видно, что полученные кривые, измеренные при одинаковой температуре, не демонстрируют полного совпадения. Наблюдается некоторая деградация магнитных свойств, как в результате хранения, так и в результате термообработки. Важно было оценить и сравнить величину максимального энергетического произведения $(BH)_{\max}$ для всех трех случаев (БЗС, БЗС + 7 лет, БЗС + 7 лет + отжиг).

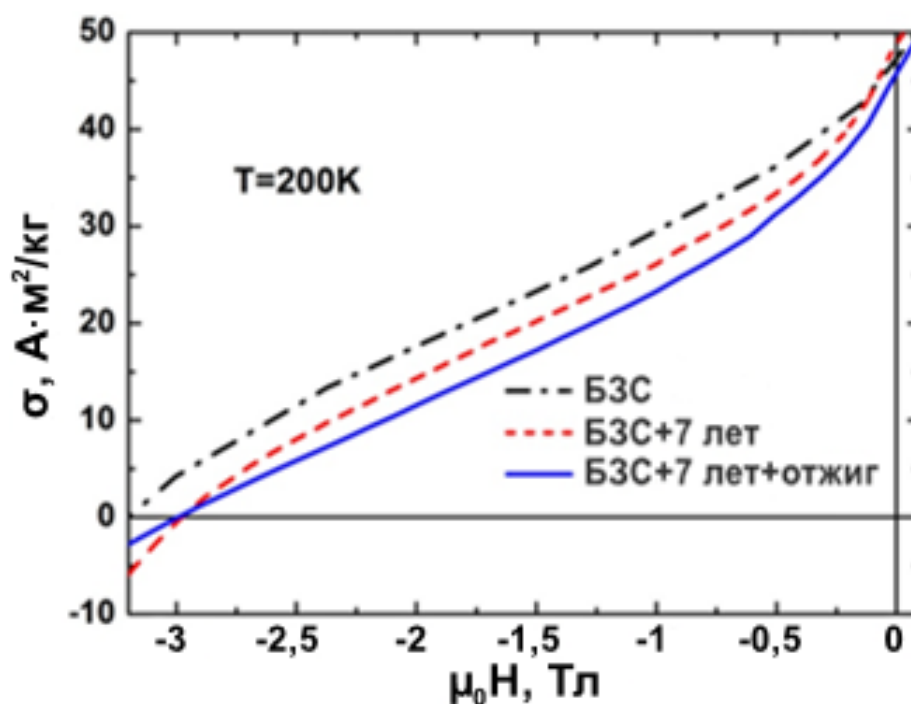


Рисунок 4.4.2. Часть петли магнитного гистерезиса: второй квадрант для исходного образца быстрозакаленного сплава (Nd,Ho)-(Fe,Co)-В, а также после семилетнего хранения и дополнительного отжига (по режиму 1).

Результаты расчетов величины $(BH)_{\max}$ представлены в таблице 4.4.2. Видно, что максимальное энергетическое произведение $(BH)_{\max}$ для исходного быстрозакаленного образца $(BH)_{\max} = 47,7$ кДж/м³. Для образца после семилетнего хранения, $(BH)_{\max}$ уменьшилось примерно на 5% до 45,4 кДж/м³. В то время как для дополнительно отожженного образца $(BH)_{\max}$ снижается на 15% до 40,6 кДж/м³ по сравнению с исходным образцом.

Таблица 4.4.2. Значения максимального энергетического произведения $(BH)_{\max}$ для быстрозакаленного сплава (Nd,Ho)-(Fe,Co)-В.

Максимальное энергетическое произведение	БЗС	БЗС по прошествии 7 лет	БЗС по прошествии 7 лет + отжиг (режим 1)
$(BH)_{\max}$, кДж/м ³	47,7	45,4	40,6

Такое изменение величины $(BH)_{\max}$ указывает на наличие температурно-временной зависимости магнитных гистерезисных свойств быстрозакаленного сплава (Nd,Ho)-(Fe,Co)-В.

4.5 Высокополевые исследования намагниченности быстрозакаленного сплава (Nd,Ho)-(Fe,Co)-В

Результаты высокополевых измерений намагниченности сплава (Nd,Ho)-(Fe,Co)-В при разных температурах, а именно при $T = 2$ и 80 К представлены на рисунке 4.5.1. Видно, что для исходного быстрозакаленного образца (Nd,Ho)-(Fe,Co)-В, содержащего нанокристаллические зерна, наблюдается небольшой линейный рост намагниченности в ферромагнитном состоянии и отсутствие в полях до 60 Тл спин-переориентационных переходов (см. рисунок 4.5.1-а). Однако такой же образец после отжига по режиму 1 демонстрирует ярко выраженный индуцированный внешним магнитным полем спин-переориентационный переход первого рода (см. рисунок 4.5.1-б). Причиной появления перехода является тот факт, что при отжиге происходит укрупнение зерна, что подтверждается СЭМ-изображением (см. рисунок 4.2.1). Более того, в результате быстрой закалки образцы приобретают направленную текстуру и проявляют в внешнем магнитном поле поведение, характерное для псевдомонокристаллов, у которых внешнее магнитное поле направлено вдоль определённого кристаллографического направления.

В связи с описанными выше особенностями поведения намагниченности, представляло интерес получить кривых намагничивания $\sigma(H)$ при более высоких температурах, а именно при температуре, близкой к температуре кипения жидкого азота. На рисунке 4.5.1-в изображена кривая $\sigma(H)$, полученная при $T = 80$ К. Отметим, что скачок сохраняется, но выражен менее четко (внешнее магнитное поле «размывает» СПП). Установлено, однако, что величина первого критического поля H_{c1} фазового перехода, оцененная в результате экстраполяции отдельных участков кривых намагничивания, изменяется слабо (по сравнению с величиной H_{c1} при $T = 2$ К). Таким образом, можно констатировать, что при повышении температуры изменяется только род перехода образца (БЗС + отжиг): при $T = 2$ К переход обладает чертами первого рода и сопровождается слабым гистерезисом, в то время как при $T = 80$ К магнитный гистерезис полностью отсутствует, и наблюдается плавное изменение намагниченности как при возрастании внешнего

магнитного поля, так и при его убывании. Следует отметить, что наблюдаемый слабый гистерезис при СПП (см. рисунок 4.5.1-б) не связан с ошибкой измерений, поскольку, как уже показано в методиках, величина ошибки составляет $\pm 1\%$.

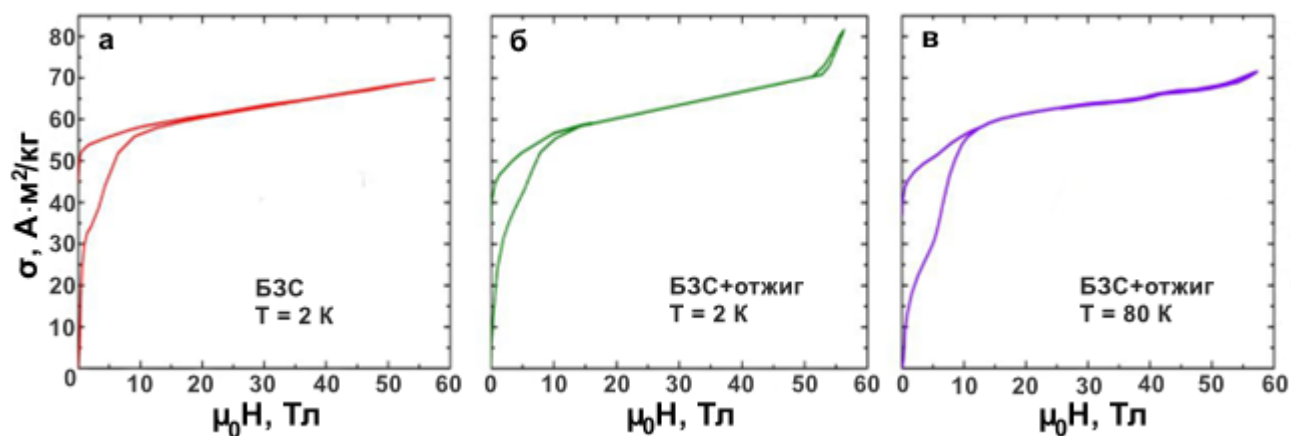


Рисунок 4.5.1. Полевые зависимости удельной намагниченности быстрозакаленного сплава (Nd,Ho)-(Fe,Co)-В до (а) и после (б) отжига (по режиму 1) в магнитных полях до 60 Тл при $T = 2$ К и при $T = 80$ К (в).

Аналогичные исследования были проведены для гидрированного образца состава $(\text{Nd}_{0,55}\text{Ho}_{0,45})_{2,7}(\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_{14}\text{B}_{1,2}\text{H}_3$. Определено значение первого критического поля (см. таблицу 4.5.1). Сплав (Nd,Ho)-(Fe,Co)-В и его гидрид можно рассматривать в модели четырех магнитных подрешеток: неодима, гольмия, железа и кобальта. В сильных магнитных полях происходит разворот подрешетки гольмия относительно подрешетки неодима, железа и кобальта. Данный механизм является основным механизмом, который определяет поведение кривых намагничивания в сильных магнитных полях. Однако, следует иметь в виду и тот факт, что структура образцов (до и после отжига) также оказывает влияние на процессы намагничивания и перемангничивания в быстрозакаленных сплавах (Nd,Ho)-(Fe,Co)-В особенно в области низких температур.

Используя полученные в работе данные для величины первого критического поля, были проведены оценки величины второго критического поля, а также параметра обменного взаимодействия λ для быстрозакаленного сплава $(\text{Nd}_{0,55}\text{Ho}_{0,45})_{2,7}(\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_{14}\text{B}_{1,2}$ и его гидрида. Расчетные данные помещены в таблицу 4.5.1, где для сравнения показаны экспериментальные данные для соединения $(\text{Nd}_{0,5}\text{Ho}_{0,5})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ по результатам, полученным в главе 3.

Таблица 4.5.1. Основные магнитные параметры: экспериментальные значения первого критического поля $\mu_0 H_{c1}$, намагниченность 3d-подрешетки и расчетные значения обменного параметра λ и второго критического поля $\mu_0 H_{c2}$ для образцов Nd-Ho-Fe-Co-B

Образец	$\mu_0 H_{c1}$ (Тл)	$\mu_0 H_{c2}$ (Тл)	$M_{Fe,Co}$ (μ_B /ф.е.)	λ (Тл/ μ_B)
$(Nd_{0,5}Ho_{0,5})_2Fe_{14}B$	64	124	31,4	2,9
$(Nd_{0,55}Ho_{0,45})_{2,7}(Fe_{0,8}Co_{0,2})_{14}B_{1,2}$	55	102	30	2,6
$(Nd_{0,55}Ho_{0,45})_{2,7}(Fe_{0,8}Co_{0,2})_{14}B_{1,2}H_3$	45	79	32,4	1,9

В то время как частичное замещение атомов железа атомами кобальта для составов $(Nd, Ho)_2Fe_{14}B$ позволяет, с одной стороны, увеличить температуру Кюри [14], а, с другой стороны, достигнуть нулевого температурного коэффициента остаточной индукции в области климатических температур, анализ таблицы 4.5.1 показывает, что в составе $(Nd_{0,55}Ho_{0,45})_{2,7}(Fe_{0,8}Co_{0,2})_{14}B_{1,2}$ происходит снижение значения первого и второго критического поля, а также параметра обменного междоузельного взаимодействия по сравнению с данными для состава $(Nd_{0,5}Ho_{0,5})_2Fe_{14}B$, что позволяет наблюдать спин-переориентационные фазовые переходы, индуцированные внешним магнитным полем в более слабых полях. Как уже установлено выше, гидрирование образцов также приводит к снижению значений H_{c1} , H_{c2} и λ .

4.6 Основные результаты и выводы по главе 4

1. Проведены исследования полевых зависимостей намагниченности в сильных магнитных полях (до 60 Тл) при температурах 2 К и 80 К для сплава $(Nd_{0,55}Ho_{0,45})_{2,7}(Fe_{0,8}Co_{0,2})_{14}B_{1,2}$, полученного в результате быстрой закалки до и после отжига, а также его гидроксида.

2. Сравнение значений первого и второго критических полей, а также параметра обменного взаимодействия для составов $(Nd_{0,5}Ho_{0,5})_2Fe_{14}B$ и $(Nd_{0,55}Ho_{0,45})_{2,7}(Fe_{0,8}Co_{0,2})_{14}B_{1,2}$, показало, что вариация состава относительно РЗМ, бора, а также железа (путем частичного замещения Fe на Co) может приводить к

снижению всех перечисленных выше параметров.

3. Установлено, что в гидриде при содержании водорода 3 ат. Н /форм. ед. уменьшение параметра обменного взаимодействия составляет 27% по сравнению с исходным составом.

4. Магнитные гистерезисные свойства крайне чувствительны к структурным особенностям, которые возникают после таких воздействий, как процедура интенсивной пластической деформации и высокотемпературный отжиг. Быстрозакаленный образец, подвергнутый первоначально процедуре ИПД, а затем отжигу (по режиму 2), продемонстрировал самые высокие магнитные гистерезисные характеристики среди исследованных образцов.

5. Рассчитанное максимальное энергетическое произведение $(BH)_{\max}$ для исходного быстрозакаленного образца, для этого же образца после длительного хранения (в течение 7 лет), а также дополнительного отжига (по режиму 1) указывает на наличие температурно-временной зависимости магнитных свойств.

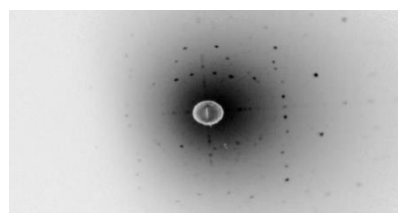
ГЛАВА 5. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА $(\text{Nd,Pr})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ В МОНО-, ПОЛИ- И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ

Система $(\text{Nd,Pr})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ интересна с практической точки зрения для низкотемпературных применений. В отличие от соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ состав $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ имеет одноосный тип магнитокристаллической анизотропии во всей области температур магнитного упорядочения. Частичная замена атомов Nd атомами Pr, в зависимости от соотношения неодима и празеодима позволяет снижать температуру спин-переориентационного перехода. Например, в соединении, в котором половина атомов неодима замещены атомами празеодима $(\text{Nd}_{0,5}\text{Pr}_{0,5})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ температура спин-переориентационного перехода составляет 73 К, что на 62 К ниже, чем у соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ($T_{\text{СПП}} = 135$ К).

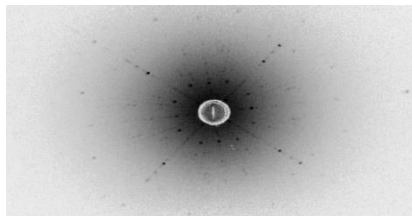
В данной главе исследованы структурные и магнитные свойства соединений $(\text{Nd,Pr})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ с различным соотношением Nd/Pr в моно-, поли- и нанокристаллическом состоянии в широкой области температур и магнитных полей [A5, A7, A8, A12, A15].

5.1 Результаты рентгенодифракционного анализа

Образцы $(\text{Nd,Pr})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, как уже говорилось в Главе 2, были получены с помощью метода Чохральского. Процесс вытягивания кристалла из расплава довольно длительный по времени и не всегда завершается получением монокристаллических образцов. Иногда получают образцы с ярковыраженной текстурой или поликристаллические образцы. Для контроля качества полученных образцов, а также ориентации кристаллов относительно их основных кристаллографических направлений в данной работе применялся хорошо зарекомендовавший себя метод Лауэ. На рисунке 5.1.1 представлена лауэграмма монокристалла $(\text{Nd}_{0,5}\text{Pr}_{0,5})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, определены направления кристаллографических осей. Из слитка вырезаны образцы заданной геометрии (кубики) и ориентацией для исследования их магнитных свойств.



110



001

Рисунок 5.1.1. Лауэграмма монокристалла $(\text{Nd}_{0,5}\text{Pr}_{0,5})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, подтверждающая монокристаллическое состояние.

Монокристаллические образцы удалось вырастить только для составов с высоким содержанием Nd, а именно для базового состава $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и составов $(\text{Nd}_{0,75}\text{Pr}_{0,25})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $(\text{Nd}_{0,5}\text{Pr}_{0,5})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. При дальнейшем увеличении доли Pr, в частности для состава $(\text{Nd}_{0,25}\text{Pr}_{0,75})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ получить монокристалл не удалось.

Для уточнения фазового состава $(\text{Nd,Pr})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ проводились исследования с помощью рентгеновского дифрактометра на порошковых образцах. На рисунке 5.1.2 показана дифрактограмма сплава $(\text{Nd}_{0,5}\text{Pr}_{0,5})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, полученная при комнатной температуре. Измерения проводились при излучении CuK_α ($\lambda = 1,54056$ Å). Параметры решётки основной фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ a и c равны 0,8874 нм и 1,2278 нм, соответственно. Кроме основной фазы были обнаружены следы оксидов РЗМ (2 %).

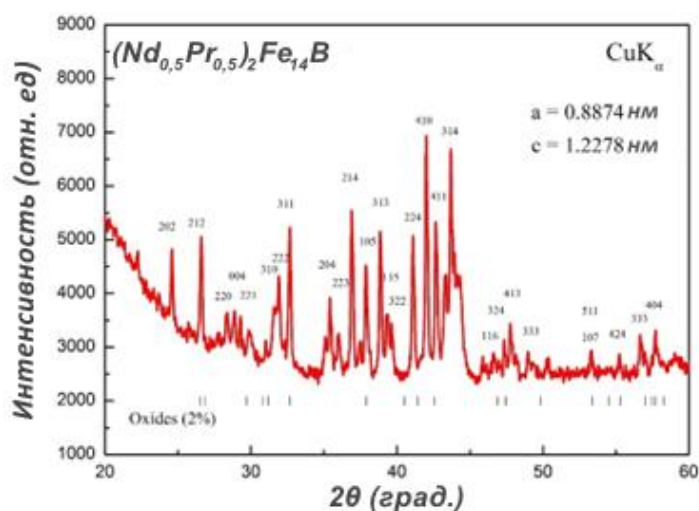


Рисунок 5.1.2. Дифрактограмма соединения $(\text{Nd}_{0,5}\text{Pr}_{0,5})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

Дополнительными объектами исследования в данной работе были приобретенные у коммерческого производителя (Magnequench International) сплавы марок MQR-B+, MQR-16-7 и MQR-B [61], полученные по технологии спиннингования. Образцы представляли собой тонкие ленты длиной от 0,5 до 2,0 мм, их внешний вид показан на рисунке 5.1.3. Химический состав сплавов представлен в таблице 5.1.1.



Рисунок 5.1.3. Фотография внешнего вида сплава марки MQR-B

Таблица 5.1.1. Химический состав сплавов MQR-B+, MQR-16-7 и MQR-B [61]

Образец	Содержание, %					
	Nd	Pr	Fe	Co	Nb	B
MQR-B+	25,8	0,1	71,3	1,8	0	1,0
MQR-16-7	0,4	19,9	78,0	0	0,8	0,9
MQR-B	19,1	6,4	73,2	0	0	0,9

Данный состав был указан в паспорте производителя сплавов [61]. Из таблицы 5.1.1 видно, что сплав MQR-B+ близок к составу $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (с небольшим содержанием Co), MQR-16-7 – к $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (с незначительным содержанием Nb), MQR-B – к $(\text{Nd}_{0,75}\text{Pr}_{0,25})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

Фазовый состав образцов также был исследован с помощью рентгенодифракционного анализа [61, 83]. На рисунке 5.1.4 представлены дифрактограммы исследуемых образцов, полученные при комнатной температуре.

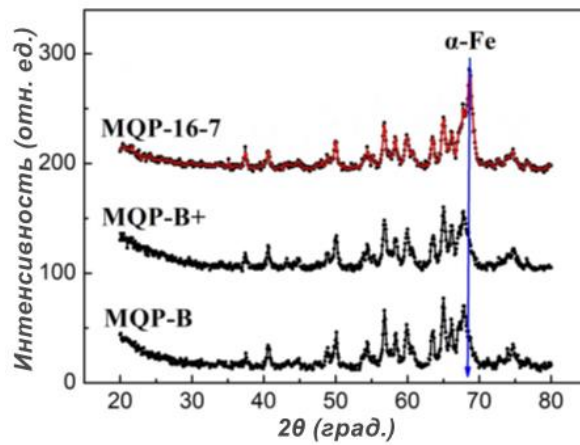


Рисунок 5.1.4. Дифрактограммы сплавов MQP-16-7, MQP-B+ и MQP-B.

Из данных рентгенодифракционного анализа следовало, что в сплавах MQP-B и MQP-B+ основной фазой является тетрагональная фаза типа $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, при этом присутствие примесных фаз данным методом выявлено не было. В то же самое время в спектре сплава MQP-16-7 были обнаружены пики фазы $\alpha\text{-Fe}$. Произведенные оценки и расчеты показали, что содержание примесной фазы не превышает 10%.

Определение среднего размера зерен $\langle D \rangle$ основной фазы производилось с помощью анализа уширения рентгеновских пиков и рассчитывалось с использованием формулы Селякова-Шеррера [84]:

$$\langle D \rangle = 0,9 \lambda / \beta_{hkl} \cdot \cos\theta, \quad (5.1.1)$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения, β_{hkl} – ширина на полувысоте, а θ – угол дифракции.

Поскольку помимо малого размера областей когерентного рассеяния, вклад в уширение профиля рентгеновской линии могут вносить и другие факторы (такие как, например, пластическая деформация материала, отклонение формы кристаллитов от сферической и др.), поэтому было проанализировано несколько рефлексов. Установлено, что для сплавов MQP-B+, MQP-16-7 и MQP-B средний размер зерна соответствует следующим значениям 24 нм, 27 нм и 25 нм соответственно. Полученные значения $\langle D \rangle$ на порядок величины меньше критического радиуса однодоменного состояния для $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, который равен 300 нм [18, 85].

5.2 Результаты атомно-силовой и магнитно-силовой микроскопии

На рисунках 5.2.1, 5.2.2 представлена топография поверхности (а) образцов $(\text{Nd}_{0,75}\text{Pr}_{0,25})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $(\text{Nd}_{0,5}\text{Pr}_{0,5})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и показано распределение полей доменной структуры (б) при комнатной температуре. Видно, что на поверхности исследуемых образцов наблюдается доменная структура. Для соединения $(\text{Nd}_{0,75}\text{Pr}_{0,25})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ наблюдается классическая зигзагообразная доменная структура (см. рис. 5.2.1). Ширина доменов составляет в среднем 0,5-0,7 мкм. В то же время для соединения $(\text{Nd}_{0,5}\text{Pr}_{0,5})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (см. рис. 5.2.2) наблюдается однородная разветвленная структура с шириной доменов 1-3 мкм.

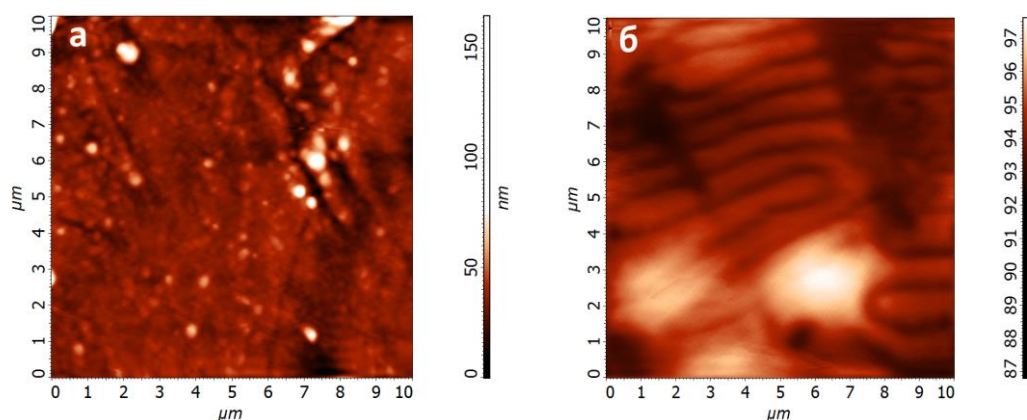


Рисунок 5.2.1. Топография поверхности (а) и распределение полей рассеяния ДС (б) образца $(\text{Nd}_{0,75}\text{Pr}_{0,25})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

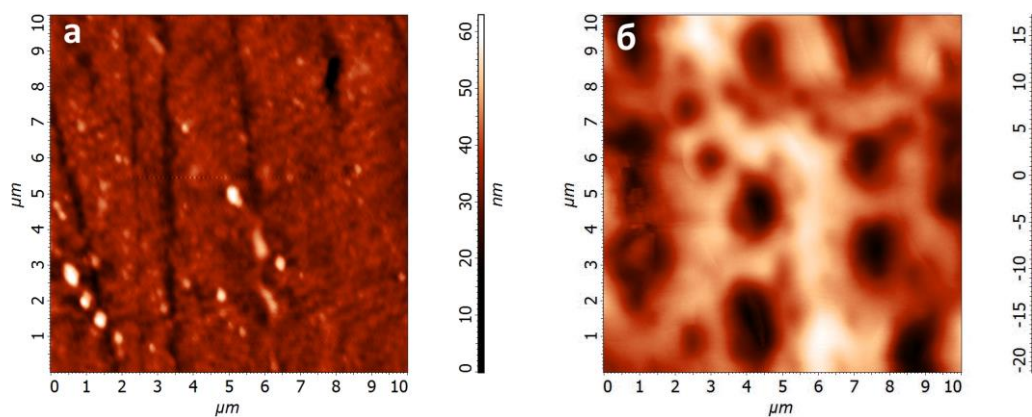


Рисунок 5.2.2. Топография поверхности (а) и распределение полей рассеяния ДС (б) образца $(\text{Nd}_{0,5}\text{Pr}_{0,5})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

Для сравнения на рисунке 5.2.3 показаны доменные структуры образцов $(\text{Nd,Pr})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ с различным соотношением Nd и Pr в микромасштабе, включая состав с высоким содержанием Pr, а именно $(\text{Nd}_{0,25}\text{Pr}_{0,75})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Видно, что в отличие от соединений $(\text{Nd}_{0,75}\text{Pr}_{0,25})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $(\text{Nd}_{0,5}\text{Pr}_{0,5})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ состав $(\text{Nd}_{0,25}\text{Pr}_{0,75})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

обладает сложной магнитной структурой, сочетающей в себе оба типа доменов, упомянутых выше.

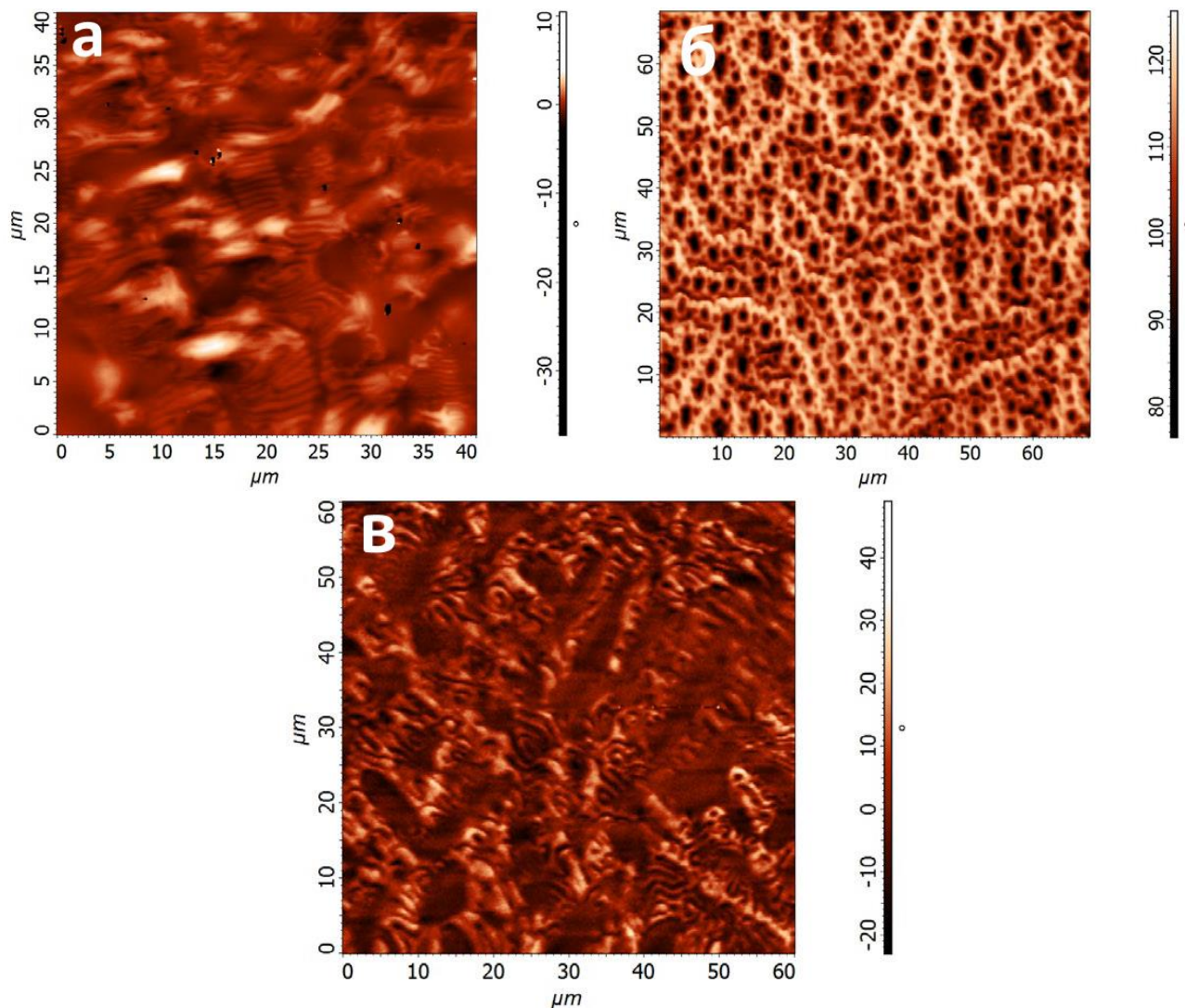


Рис. 5.2.3. Распределение полей рассеяния ДС $(\text{Nd}_{0,75}\text{Pr}_{0,25})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (а), $(\text{Nd}_{0,5}\text{Pr}_{0,5})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (б) и $(\text{Nd}_{0,25}\text{Pr}_{0,75})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (в)

Отметим, что условия получения и подготовка образцов для исследования были одинаковыми. Для объяснения полученного результата можно предположить, что в полученных образцах при изменении соотношения Nd/Pr формируется различная магнитная текстура, которая и оказывает влияние на форму и расположение доменов [86].

5.3 Магнитные свойства соединений $(\text{Nd,Pr})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и сплавов MQR-B, MQR-B+ и MQR-16-7

На рисунке 5.3.1 представлена петля магнитного гистерезиса монокристаллического образца $(\text{Nd}_{0,5}\text{Pr}_{0,5})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ при комнатной температуре в магнитных полях до 3 Тл. Кривая $\sigma(H)$ достаточно быстро выходит на насыщение и демонстрирует слабый магнитный гистерезис (см. вставку к рисунку 5.3.1).

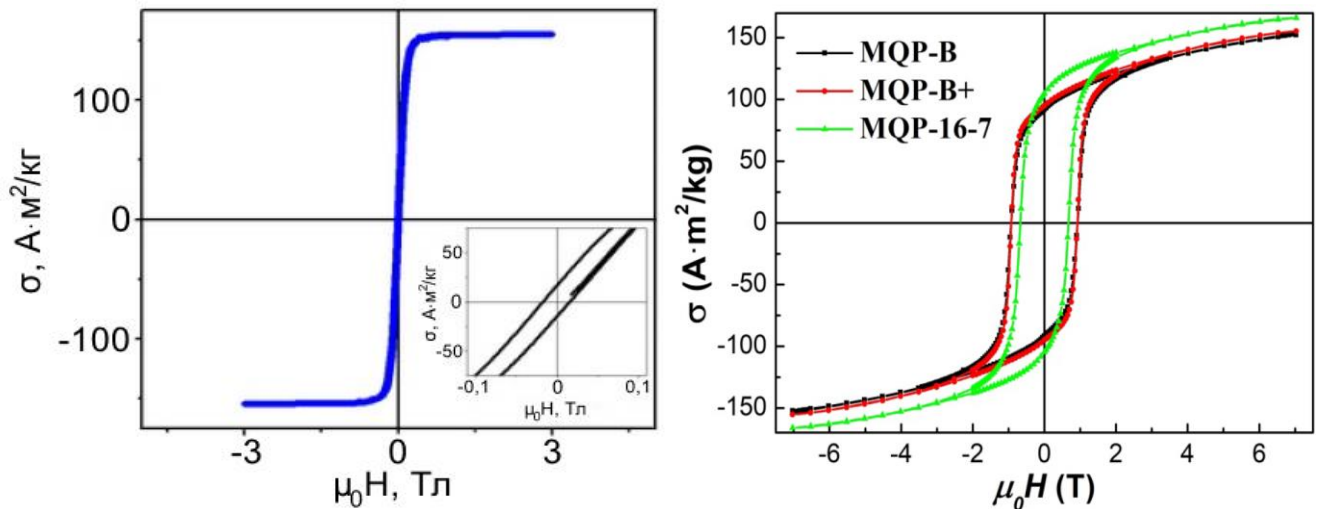


Рис. 5.3.1. Петли магнитного гистерезиса монокристаллического образца $(\text{Nd}_{0,5}\text{Pr}_{0,5})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (слева) и сплавов MQR-B, MQR-B+ и MQR-16-7 (справа), полученные при $T = 300 \text{ K}$

Петли магнитного гистерезиса сплавов MQR-B и MQR-B+ (богатых Nd), измеренные при комнатной температуре, показывают, что образцы имеют практически одинаковую коэрцитивную силу, остаточную намагниченность и намагниченность насыщения (см. рисунок 5.3.1). Сплав MQR-16-7 (богатого Pr) обладает несколько иными магнитными характеристиками. В Таблице 5.3.1 помещены рассчитанные значения максимального энергетического произведения $(BH)_{\text{max}}$ при $T = 300 \text{ K}$. Следует отметить, что данные значения $(BH)_{\text{max}}$ соответствуют значениям, указанным производителем [61].

Таблица 5.3.1. Основные магнитные характеристики сплавов MQR-B, MQR-B+ и MQR-16-7 при $T = 300$ и $4,2$ К.

Характеристика	MQR-B	MQR-B+	MQR-16-7
$T = 300$ К			
$(BH)_{\max}$ (кДж/м ³)	129	142	149
$T = 4,2$ К			
$(BH)_{\max}$ (кДж/м ³)	206	234	197
σ_s (А·м ² /кг)	183	181	192
σ_r (А·м ² /кг)	134	136	112
σ_r/σ_s	0,73	0,75	0,58
$\mu_0 H_C$ (Тл)	18	21	31

Кривые намагничивания сплавов при $T = 4,2$ К в импульсном магнитном поле до 60 Тл представлены на рисунке 5.3.2. Видно, что кривая намагничивания $\sigma(H)$ сплава MQR-16-7 имеет ярко выраженный перегиб в магнитном поле ~ 15 Тл, который связан с FOMP. Напомним, что в соединении $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ FOMP наблюдается при приложении внешнего магнитного поля вдоль двух кристаллографических осей a и b [87]. Сплав MQR-16-7 как раз близок по составу к соединению $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Соединение $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ также демонстрирует FOMP, однако только при приложении поля вдоль одной оси, а именно b . Усреднение процессов намагничивания, которое имеет место в поликристаллических и нанокристаллических образцах, возможно и является причиной маскировки FOMP в образцах MQR-B и MQR-B+, богатых неодимом и близких по составу к $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

На вставках к описанным выше кривым $\sigma(H)$ показан магнитный гистерезис, который наблюдается при $T = 4,2$ К во внешнем магнитном поле, которое изменяется от 0 до 14 Тл. Видно, что намагниченность этих образцов демонстрирует слабый рост, именно поэтому для рассмотренных ферромагнитных соединений существовала необходимость в проведении исследований в более сильных магнитных полях.

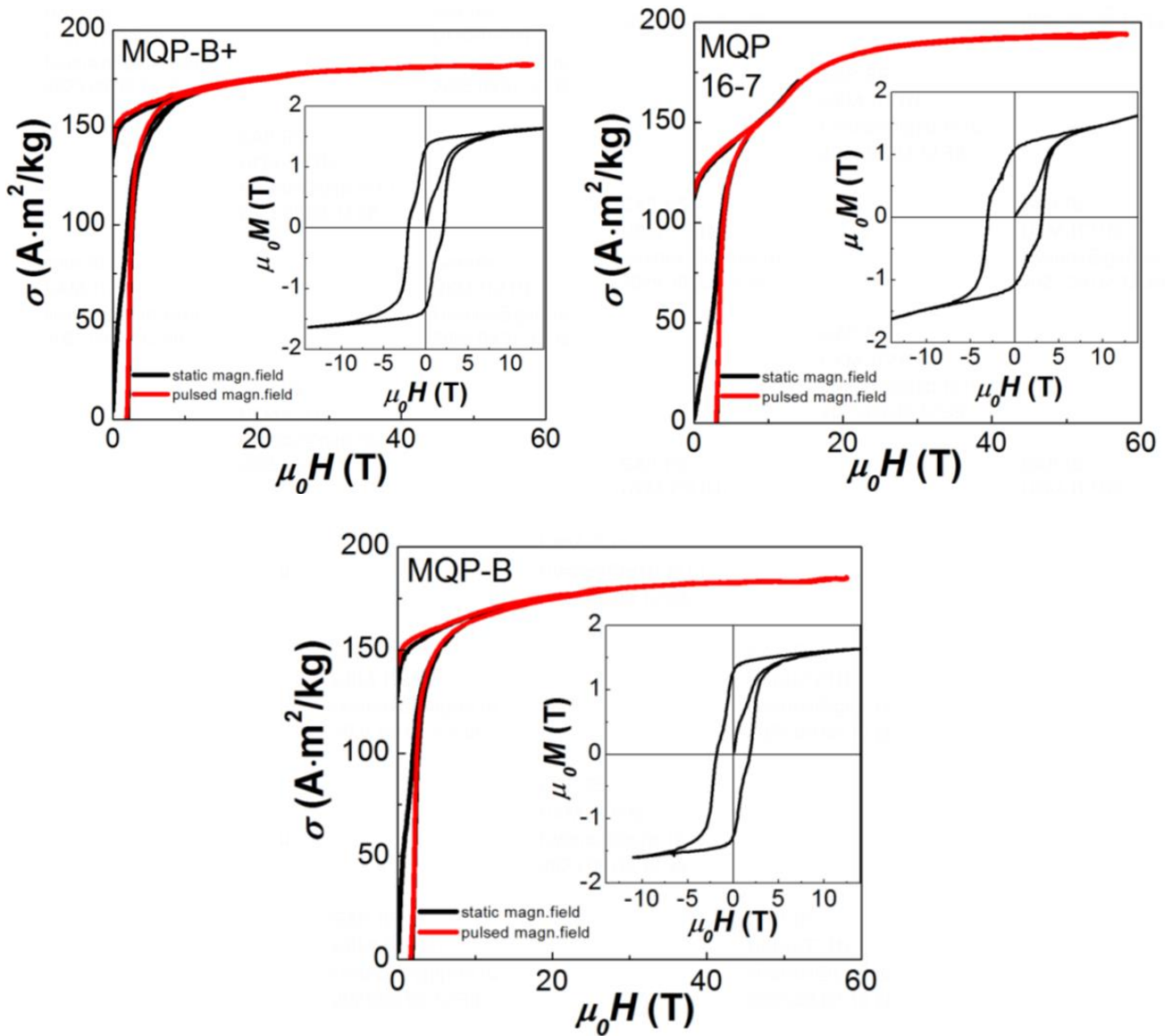


Рисунок 5.3.2. Полевые зависимости удельной намагниченности сплавов MQP-B+, MQP-16-7 и MQP-B, полученные при $T = 4,2$ К в магнитных полях до 60 Тл. На вставках показаны петли гистерезиса, измеренные в полях до 14 Тл.

Основные характеристики магнитного гистерезиса при $T = 4,2$ К, полученные из анализа кривых $\sigma(H)$, а также расчетные значения максимального произведения магнитной энергии $(BH)_{\max}$ также представлены в таблице 5.3.1. Отметим, что эффект усиления остаточной намагниченности ($\sigma_r/\sigma_s > 0,5$) наблюдался для всех исследованных образцов. Этот эффект не был неожиданностью для сплавов с Pr (сплав является одноосным в области низких температур), но он был также обнаружен для сплавов, где доминирующим редкоземельным элементом является Nd и тип магнитокристаллической анизотропии при $T = 4,2$ К не является одноосным, поскольку магнитный момент отклоняется от оси с на угол 27° (имеет

место тип магнитокристаллической анизотропии «конус ОЛН»). Наблюдаемые особенности магнитного гистерезиса тем не менее могут быть интерпретированы на основе модели Стонера-Вольфарта, которая учитывает обменное взаимодействие между наноразмерными зернами основной фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и примесными фазами [88]. Сравнительный анализ магнитных характеристик сплава MQR-16-7 (богатого празеодимом) показал заметное отличие от характеристик сплавов MQR-B и MQR-B+ (богатых неодимом) при $T = 4,2$ К.

Следует отметить, что значение $(BH)_{\max}$ исследуемых сплавов при $T = 4,2$ К заметно превышает аналогичное значение при $T = 300$ К (см. таблицу 5.3.1). При $T = 300$ К сплав MQR-16-7 показывает наибольшее $(BH)_{\max}$, равное 149 кДж/м^3 . При $T = 4,2$ К наибольшее значение $(BH)_{\max} = 234 \text{ кДж/м}^3$ для сплава MQR-B+. Это можно объяснить, принимая во внимание наличие/отсутствие примесных фаз, а также разный тип магнитокристаллической анизотропии при $T = 4,2$ К и 300 К у исследованных образцов.

Учитывая важность МКА и её влияние на магнитные гистерезисные свойства, в данной работе была предпринята попытка получить и проанализировать кривые намагничивания для монокристаллических образцов $(\text{Nd}_{0,75}\text{Pr}_{0,25})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $(\text{Nd}_{0,5}\text{Pr}_{0,5})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ для оценки величины поля и констант МКА. Ранее подобные исследования проводились только на порошковых образцах, ориентированных во внешнем магнитном поле [89]. На рисунке 5.3.3 показаны кривые $\sigma(H)$ для монокристалла $(\text{Nd}_{0,5}\text{Pr}_{0,5})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ при $T = 25$ К, измеренные в сильных магнитных полях, приложенных вдоль и перпендикулярно оси c ($[001]$). Из рисунка видно, что поле магнитокристаллической анизотропии имеет значение около 30 Тл. Тип магнитокристаллической анизотропии - конус осей легкого намагничивания. При магнитном поле, приложенном перпендикулярно оси c , на кривых $\sigma(H)$ наблюдается ярко выраженный FOMP.

Кривые намагничивания были получены также в квазистатических магнитных полях до 14 Тл. Используя метод Симпсона-Томсона, были рассчитаны константы магнитокристаллической анизотропии K_1 и K_2 и построены их температурные зависимости в интервале температур от 1,8 К до 300 К.

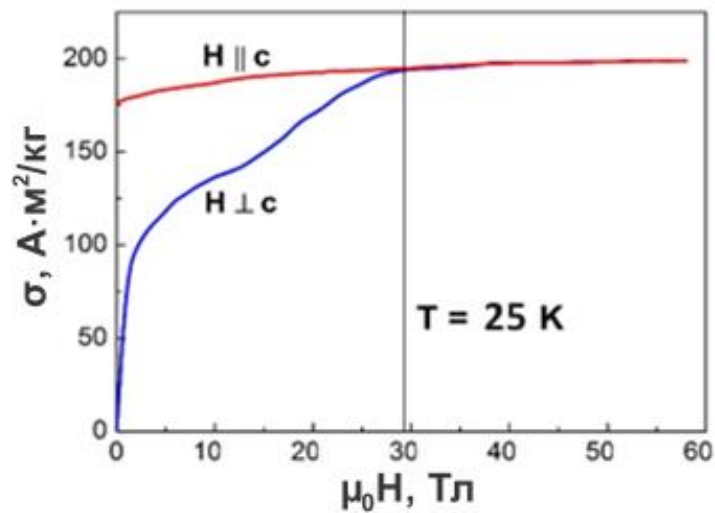


Рисунок 5.3.3. Полевые зависимости удельной намагниченности монокристалла $(\text{Nd}_{0.5}\text{Pr}_{0.5})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, полученные при $T = 25 \text{ K}$ в магнитных полях до 60 Тл, приложенных вдоль и перпендикулярно кристаллографической оси c .

На рисунке 5.3.4 представлены температурные зависимости констант магнитокристаллической анизотропии для соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ по литературным данным [4, 12, 14, 90 - 93]. Для сравнения на рисунке 5.3.5 приведены зависимости $K_1(T)$ и $K_2(T)$ для составов с высоким содержанием Nd: $(\text{Nd}_{0.5}\text{Pr}_{0.5})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $(\text{Nd}_{0.75}\text{Pr}_{0.25})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

Видно, что поведение $K_1(T)$ и $K_2(T)$ для составов $(\text{Nd}_{0.5}\text{Pr}_{0.5})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $(\text{Nd}_{0.75}\text{Pr}_{0.25})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ отличаются не сильно. В обоих составах также, как и в исходном соединении $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ кривая $K_1(T)$ демонстрирует смену знака с минуса на плюс при спин-переориентационном фазовом переходе типа конус ОЛН – ось легкого намагничивания. Константа МКА K_2 уменьшается с увеличением температуры.

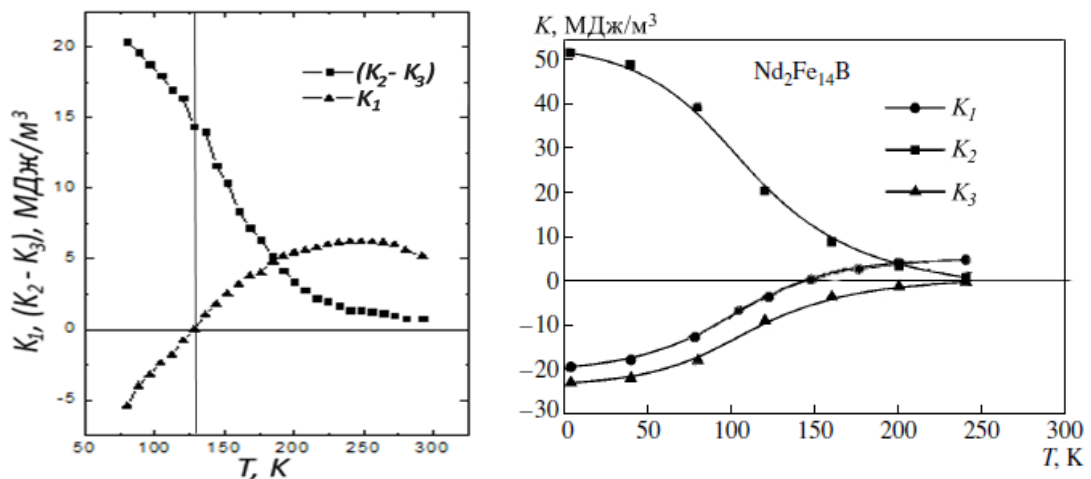


Рисунок 5.3.4. Температурные зависимости констант анизотропии монокристалла $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, полученные в работах [90] (слева) и [12] (справа).

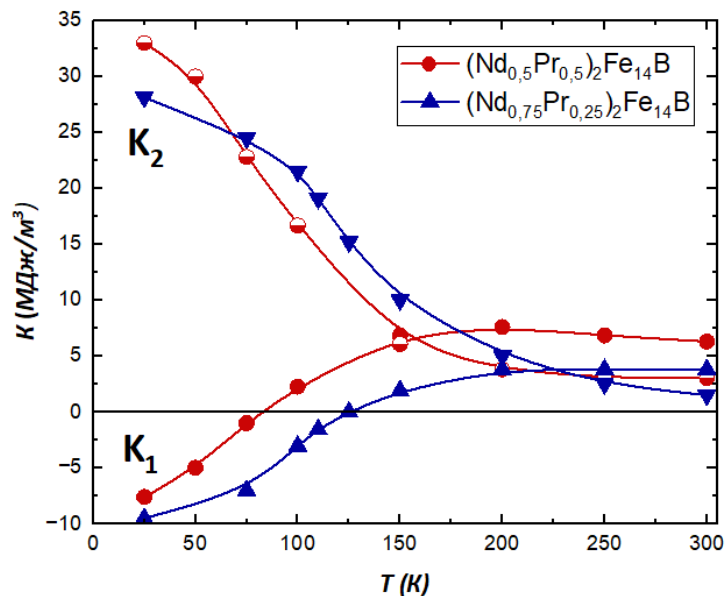


Рисунок 5.3.5. Температурные зависимости констант магнитокристаллической анизотропии K_1 и K_2 для монокристаллических образцов $(\text{Nd}_{0.5}\text{Pr}_{0.5})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $(\text{Nd}_{0.75}\text{Pr}_{0.25})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

При увеличении содержания Pr в образцах температура СПП сдвигается в сторону низких температур, область одноосного состояния расширяется, что подтверждается литературными данными, полученными при исследовании порошковых образцов, ориентированных в магнитном поле [94-96]. Однако увеличение области одноосных состояний происходит не быстро. Как результат имеется возможность увеличивать температурный интервал использования магнитов на основе соединений $(\text{Nd,Pr})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [97-102].

5.4 Основные результаты и выводы по главе 5

1. Проведено исследование магнитных свойств в квазистатических магнитных полях до 14 Тл и в импульсных магнитных полях до 60 Тл образцов системы $(\text{Nd,Pr})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, полученных методом Чохральского, а также образцов MQR-B+, MQR-16-7 и MQR-B (приобретенных у производителя) близких по составу к $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

2. Исследования сплавов MQR-B, MQR-B+ и MQR-16-7, выполненные в импульсных магнитных полях до 60 Тл, показали, что только MQR-16-7 демонстрирует особенности, связанные с наличием FOMP, поскольку именно его состав близок к $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. В двух других образцах, богатых неодимом, особенности

не наблюдаются ввиду усреднения процессов намагничивания, которые имеют место в данных образцах.

3. Все три сплава MQR-B, MQR-B+ и MQR-16-7 демонстрировали эффект усиления остаточной намагниченности, который был интерпретирован на основе модели Стонера-Вольфарта.

4. Магнитные гистерезисные свойства сплавов MQR-B, MQR-B+ (близких по составу к $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) слабо отличались друг от друга, несмотря на присутствие в их составе легирующих элементов таких как Pr (в MQR-B) и Co в (MQR-B+). Сильное отличие магнитных свойств наблюдается в составе MQR-16-7, который богат Pr.

5. Вычислены константы магнитокристаллической анизотропии и построены их температурные зависимости для монокристаллических образцов для $(\text{Nd}_{0,75}\text{Pr}_{0,25})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $(\text{Nd}_{0,5}\text{Pr}_{0,5})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Показано, что температура СПП в этих образцах уменьшается с увеличением содержания Pr.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

В диссертационной работе впервые наряду с исследованием магнитных свойств в квазистатических магнитных полях (до 14 Тл) для ряда редкоземельных соединений с высоким содержанием железа типа $R_2Fe_{14}V$ и их гидридов выполнены исследования намагниченности в сильных (до 60 Тл) и сверхсильных (до 135 Тл) магнитных полях в области низких температур.

1. Показано, что максимальное количество водорода, которое способны поглотить исходное соединение $Ho_2Fe_{14}V$ и его замещенный состав $(Nd_{0,5}Ho_{0,5})_2Fe_{14}V$, образуя стабильные гидриды, составляет 5,5 ат. Н/форм. ед. При гидрировании тетрагональная кристаллическая структура не изменяется. Увеличение объема элементарной ячейки достигает 4% при неизменном осевом соотношении c/a .

2. Определены значения первого и второго критического поля для порошковых образцов $Ho_2Fe_{14}V$ и $(Nd_{0,5}Ho_{0,5})_2Fe_{14}V$ при $T = 2$ К с помощью экспериментальных данных и расчетов, выполненных в рамках аналитического подхода. Показано, что в составе $Ho_2Fe_{14}V$ замещение половины атомов Ho атомами Nd не приводит к заметному изменению параметра междоузельного обменного взаимодействия λ (изменение составляет 3%). В результате сравнительного эксперимента установлено, что обменный параметр λ в тройном соединении $Ho_2Fe_{14}V$ на 20% больше, чем в бинарном Ho_2Fe_{17} .

3. Обнаружено, что при внедрении максимального количества водорода (5,5 ат. Н/форм. ед.) в кристаллическую решетку соединений $Ho_2Fe_{14}V$ и $(Nd_{0,5}Ho_{0,5})_2Fe_{14}V$ значения первого и второго критического поля уменьшаются, что связано с ослаблением междоузельных обменных взаимодействий, вследствие увеличения объема элементарной ячейки и расстояний между магнитоактивными ионами. Уменьшение параметра λ достигает 30%. В замещенном составе $(Nd_{0,5}Ho_{0,5})_2Fe_{14}V$ и в его гидриде в сверхсильных магнитных полях до 135 Тл и выше наблюдается явление индуцированного внешним магнитным полем ферромагнитного состояния.

4. Определено, что варьирование состава и содержания элементов в $(\text{Nd}_{0,5}\text{Ho}_{0,5})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ приводит к снижению на 20% обменного параметра λ в составе $(\text{Nd}_{0,55}\text{Ho}_{0,45})_{2,7}(\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_{14}\text{B}_{1,2}$. С помощью АСМ установлено, что комбинированное воздействие — включающее быструю закалку из расплава, интенсивную пластическую деформацию и кратковременный высокотемпературный отжиг — приводит к трансформации структурного состояния образца $(\text{Nd}_{0,55}\text{Ho}_{0,45})_{2,7}(\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_{14}\text{B}_{1,2}$. Наблюдается увеличение аспектное соотношения основных структурных элементов, что способствует увеличению параметров петли магнитного гистерезиса. Обнаружено, что при длительном хранении образцов (в течение 7 лет) величины этих параметров не изменяются.

5. Из анализа температурных зависимостей констант магнитокристаллической анизотропии $K_1(T)$ и $K_2(T)$ в монокристаллических образцах $(\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x)_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (где $x = 0,25$ и $0,5$) выявлены спин-переориентационные переходы. Поведение констант МКА многокомпонентных составов $(\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x)_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ повторяет закономерности, наблюдаемые в монокристалле $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$: константа K_1 меняет знак с положительного на отрицательное при уменьшении температуры (сдвигая СПП в сторону низких температур при увеличении содержания Pr), тогда как константа K_2 сохраняет положительные значения во всём исследованном диапазоне температур.

6. Для наноструктурированных сплавов Nd-Fe-B и Pr-Fe-B , полученных с помощью процедуры спиннингования, обнаружен эффект усиления остаточной намагниченности благодаря наличию межзеренного обменного взаимодействия. При исследовании процессов намагничивания/размагничивания быстро-закаленных наноструктурированных сплавов в сильных полях могут быть обнаружены особенности, связанные с наличием спин-переориентационных фазовых переходов, которые демонстрируют монокристаллические образцы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ при приложении внешнего магнитного поля вдоль осей трудного намагничивания.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА

В журналах, индексируемых в международных базах данных, приравниваемых к перечню ВАК:

- [A1] Tereshina I. Tailoring the ferrimagnetic-to-ferromagnetic transition field by interstitial and substitutional atoms in the R-Fe compounds / Tereshina I, **Ivanov L.**, Tereshina-Chitrova E., Gorbunov D., Paukov M., Havela L., Drulis H., Granovsky S., Doerr M., Gaviko V., Andreev A. // *Intermetallics*. – 2019. – V. 112. – P. 106546.
- [A2] Kostyuchenko N. Drastic reduction of the R-Fe exchange in interstitially modified (Nd,Ho)₂Fe₁₄B compounds probed by megagauss magnetic fields / Kostyuchenko N., Tereshina I., Tereshina-Chitrova E., **Ivanov L.**, Paukov M., Gorbunov D., Andreev A., Doerr M., Politova G., Zvezdin A., Veselova S., Pyatakov A., Miyata A., Drachenko O., Portugall O. // *Physical Review Materials*. – 2021. – V. 5. – №. 7. – P. 074404.
- [A3] Tereshina I. Magnetic properties of the nanocrystalline Nd-Ho-Fe-Co-B alloy at low temperatures: the influence of time and annealing / Tereshina I., Kudrevatykh N., **Ivanov L.**, Politova G., Tereshina E., Gorbunov D., Doerr M., Rogacki K. // *Journal of Materials Engineering and Performance*. – 2017. – V. 26. – P. 4676-4680.
- [A4] **Ivanov L.** Magnetic properties of nanocrystalline (Nd, R)-(Fe, Co)-B (R = Pr, Ho) alloys after melt spinning, severe plastic deformation and heat treatment / **Ivanov L.**, Kaminskaya T., Tereshina I., Davydov V., Popov V., Politova G., Dobatkin S. // *Solid State Phenomena*. – 2020. – V. 312. – P. 235-243.
- [A5] Paukov M. Magnetic and magnetothermal properties of hydrogenated materials based on rare earths and iron / Paukov M., **Ivanov L.**, Gorbunov D., Tereshina I. // *IEEE Magnetics Letters*. – 2019. – V. 10. – P. 1-5.
- [A6] **Иванов Л.** Каскад фазовых переходов в аморфных лентах FeB / Иванов Л., Козлов В., Терешина И. // *Вестник Московского университета. Серия 3. Физика. Астрономия*. – 2018. – № 6. – С. 90-94.

В журналах, не входящих в перечень ВАК:

- [A7] Neznakhin D. Low-temperature magnetic hysteresis in Nd(Pr)-Fe-B nanostructured alloys with Nd₂Fe₁₄B type main phase composition / Neznakhin D., Politova G., **Ivanov L.**, Volegov A., Gorbunov D., Tereshina I., Kudrevatykh N. // Defect and Diffusion Forum. – Trans Tech Publications Ltd, 2018. – V. 386. – P. 125-130.
- [A8] Tereshina I. Structural, magnetic and magnetocaloric properties of NdPrFe₁₄B and its hydrides / Tereshina I., Kaminskaya T., **Ivanov L.**, Politova G., Drulis H., Gorbunov D., Paukov M., Tereshina-Chitrova E., Andreev A. // Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2019. – V. 1389. – №. 1. – P. 012094.
- [A9] Tereshina I. Behavior of magnetization in high magnetic fields of (Sm,Ho)₂Fe₁₇N_{2.4} powders obtained by mechanical grinding / Tereshina I., **Ivanov L.**, Veselova S., Verbetsky V., Gorbunov D. // Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2020. – V. 1688. – №. 1. – P. 012010.
- [A10] Tereshina I. Magnetic hysteresis properties of nanocrystalline (Nd,Ho)-(Fe,Co)-B alloy: temperature and time stability / Tereshina I., **Ivanov L.**, Tereshina E., Burkhanov G., Pelevin I., Rogacki K., Miller M., Kudrevatykh N. // In Proceedings of 24th International Workshop on Rare-Earth Magnets and Their Applications. TU Darmstadt, Germany. – 2016. – P. 630- 634.
- [A11] Терёшина И. Магнитные свойства материалов на основе соединения Nd₂Fe₁₄B в различном структурном состоянии: от моно- до нанокристаллического / Терёшина И., **Иванов Л.**, Политова Г., Андреев А., Добаткин С., Бурханов Г., Каминская Т., Незнахин Д., Кудреватых Н. // Сборник материалов, VI Всероссийская конференция по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи. ИМЕТ РАН Москва. – 2016. – С. 330-331.
- [A12] Politova G. High-field magnetization measurements of Nd(Pr)-Fe-B rapidly quenched alloys / Politova G., Neznakhin D., Tereshina I., **Ivanov L.**, Gorbunov D., Volegov A., Kudrevatykh N. // In Book of Abstracts, Conference METAL 2017, Tanger Ltd Ostrava, Czech Republic. – 2017. – P. 169.
- [A13] Терешина И. Влияние времени и отжига на магнитные свойства нанокристаллического сплава Nd-Ho-Fe-B при низких температурах / Терешина И.,

Кудреватых Н., **Иванов Л.**, Политова Г., Терешина Е., Горбунов Д., Рогацкий К. // Сборник тезисов Международной конференции по постоянным магнитам, Суздаль, Россия. – 2017. – С. 64-65.

[A14] Tereshina I. Magnetism of the $(\text{Nd,R})_2\text{Fe}_{14}\text{B-H}$ system with $\text{R} = \text{Er}$ and Tm / Tereshina I., **Ivanov L.**, Gorbunov D., Paukov M., Tereshina-Chitrova E., Doerr M., Havella L., Andreev A. // Book of Abstracts, AVS 65th International Symposium & Exhibition, Long Beach, CA, USA. – 2018. – Session: AC-ThP5.

[A15] Politova G. Structural, magnetic and magnetocaloric properties of $\text{NdPrFe}_{14}\text{B}$ and its hydrides / Politova G., Kaminskaya T., Tereshina I., **Ivanov L.**, Andreev A., Gorbunov D., Paukov M., Tereshina-Chitrova E., Drulis H. // In Abstracts of VII Euro-Asian Symposium “Trends in Magnetism” (EASTMAG-2019), Ekaterinburg, Russia. – 2019. – P. 544.

[A16] **Иванов Л.** Высокополевые исследования намагниченности редкоземельных интерметаллидов на основе железа / Иванов Л. // Сборник тезисов конференции Ломоносов-2019, подсекция физики твердого тела, МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва. – 2019. – С. 883-885.

[A17] **Ivanov L.** Magnetic properties of nanocrystalline $(\text{Nd,R})-(\text{Fe,Co})-\text{B}$ ($\text{R} = \text{Pr}, \text{Ho}$) alloys after melt spinning, severe plastic deformation and heat treatment / Ivanov L., Kaminskaya T., Tereshina I., Dobatkin S., Politova G. // In Fifth Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials ASCO-NANOMAT 2020, Dalnauka Publishing, Vladivostok, Russia. – 2020. – P. 103.

[A18] Paukov M. Nanopowders of $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -type compounds in high magnetic fields: The effects of substitutional and interstitial atoms on inter-sublattice exchange interaction / Paukov M., **Ivanov L.**, Tereshina I., Tereshina-chitrova E., Gorbunov D., Andreev A., Pyatakov A., Granovsky S., Doerr M., Drulis H. // 29th International Conference on Metallurgy and Materials METAL-2020, Conference Proceedings. – 2020. – P. 1000-1006.

СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sagawa M. New material for permanent magnets on a base of Nd and Fe / Sagawa M., Fujimura S., Togawa N., Yamamoto H., Matsuura Y. // *Journal of Applied Physics*. – 1984. – Т. 55. – №. 6. – С. 2083-2087.
2. Croat J. High-energy product Nd-Fe-B permanent-magnets / Croat J., Herbst J., Lee R., Pinkerton F. // *Applied Physics Letters*. – 1984. – Vol. 44. – P. 148-149.
3. Кудреватых Н. В. Спонтанная намагниченность, магнитокристаллическая анизотропия и анизотропная магнитострикция редкоземельных соединений на основе железа и кобальта / Кудреватых Н. В. // Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук, Екатеринбург. – 1994.
4. Пастушенков Ю. Г. Трансформация доменной структуры в области спин-переориентационных фазовых переходов и в процессе перемангничивания редкоземельных тетрагональных магнетиков на основе железа / Пастушенков Ю. Г. // Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук: 01.04.11. – 2000.
5. Skomski R. Magnetic materials / Skomski R., Coey J. M. D. // *Permanent Magnetism*. – Routledge, 2019. – С. 247-302.
6. Coey J.M.D. Permanent magnet applications / Coey J.M.D. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2018. – Т. 248. - № 3. – С. 441-456.
7. Buschow K.H.J. Physics and application of novel magnet materials / Buschow K.H.J. // *Journal of magnetism and magnetic materials*. – 1989. – Т. 80. – №. 1. – С. 1-8.
8. Никитин С. А. Магнитные свойства редкоземельных металлов и их сплавов. / Никитин С. А. // Издательство МГУ. – 1989. – 248 С.
9. Тикадзуми С. Физика ферромагнетизма. Магнитные характеристики и практические применения, пер. с англ. / Тикадзуми С. // Москва: «МИР» – 1987. – 420 С.
10. Zvezdin A.K. Magnetic Phase Transitions: Field-induced (Order to Order) / Zvezdin A.K. // *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. – 2001. – С. 4841-4847.

11. Белов К.П. Ориентационные переходы в редкоземельных магнетиках / Белов К.П., Звездин А.К., Кадомцева А.М., Левитин Р.З. // Москва: «Наука». –1984. –320 С.
12. Мушников Н. В. Магнитная анизотропия соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и его гидрида $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_4$ / Мушников Н. В., Терентьев П. Б., Розенфельд Е. В. // ФММ. 2007. т. 103, вып. 1. с. 42–53.
13. Hallemans B. Thermodynamic Assessment of the Fe-Nd-B Phase Diagram / Hallemans B., Wollants P., Roos J. // J. Phase Equilib., 1995, Vol. 16, P. 137-149.
14. Herbst J. $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ materials: Intrinsic properties and technological aspects / Herbst J. // Reviews of Modern Physics. – 1991. – Т. 63. – №. 4. – С. 819.
15. Liu W. Nanostructured exchange-coupled magnets / Liu W., Liu Y., Skomski R., Sellmyer D. // Handbook of advanced magnetic materials. – 2006. – С. 182-266.
16. Skomski R. Giant energy product in nanostructured two-phase magnets / Skomski R., Coey J. // Physical Review B. –1993. – Vol. 48, № 21. – P. 15812-15816.
17. Luo Y. 25 years development of NdFeB magnet industry / Luo Y. // REPM 2008, Beijing, (China). –2008. –P. 27-36.
18. Matsuura Y. Recent development of Nd–Fe–B sintered magnets and their applications / Matsuura Y. // Journal of magnetism and magnetic materials. – 2006. – Т. 303. – №. 2. – С. 344-347.
19. Herbst J. Relationships between crystal-structure and magnetic-properties in $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ / Herbst J., Croat J., Pinkerton F., Yelon W. // Physical Review B. – 1984. – Vol. 29, № 7. – P. 4176-4178.
20. Shoemaker C. The structure of a new magnetic phase related to the sigma phase - iron neodymium boride $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ / Shoemaker C., Shoemaker D., Fruchart R. // Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications. – 1984. – Vol. 40. – P. 1665-1668.
21. Кристаллическая структура фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [Электронный ресурс].
22. Soubeyroux J. Role of the (H, C, N) interstitial elements on the magnetic properties of iron-rare earth permanent magnet alloys / Soubeyroux J., Fruchart D., Isnard O.,

- Miraglia S., Tomey E. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1995. – Т. 219. – №. 1-2. – С. 16-24.
23. Herbst J. Structural and magnetic properties of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. / Herbst J., Croat J., Yelon W. // *J. Appl. Phys.*, 1985, V.57, P. 4086-4090.
 24. Obbade S. Structural and magnetic study of $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ ($x=0-3.1$). / Obbade S., Miraglia S., Wolfers P., Soubeyroux J., Fruchart D., Lera F., Rillo C., Malaman B., Le Caer G. // *Journal of the Less Common Metals*. – 1991. – Т. 171. – №. 1. – С. 71-82.
 25. Dalmas de Reotier P. Structural and magnetic properties of $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}(\text{D})_x$; RE = Y, Ce, Er. / Dalmas de Reotier P., Fruchart D., Pontonnier L., Vaillant F., Wolfers P., Yaouanc A., Coey J., Fruchart R., L'heritier P. // *Journal of the less-common metals*. – 1987. – Т. 129. – №. 1-2. – С. 133-144.
 26. Tereshina E. Variation of the intersublattice exchange coupling due to hydrogen absorption in $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$: a high-field magnetization study / Tereshina E., Tereshina I., Kuz'min M., Skourski Y., Doerr M., Chistyakov O., Telegina I. and Drulis H. // *Journal of Applied Physics*. – 2012. – Т. 111. – №. 9.
 27. Терешина Е. Влияние гидрирования на магнитные и магнитоупругие свойства соединений $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ($\text{R} = \text{Nd, Gd, Er и Lu}$) / Терешина Е., Терешина И. // *Физика твердого тела*. – 2006. – Т. 48. – №. 3. – С. 479-484.
 28. Kuz'min M. Spin reorientation transitions in $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{ZH}_x$ ($\text{Z} = \text{B, C}$) compounds / Kuz'min M., Garcia L., Plaza I., Bartolome J., Fruchart D., Buschow K. // *Journal of magnetism and magnetic materials*. – 1995. – Т. 146. – №. 1-2. – С. 77-83.
 29. Kato H. Field-induced phase transitions in ferrimagnetic $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ in ultra-high magnetic fields / Kato H., Lim D., Yamada M., Nakagawa Y., Katori H., Goto T. // *Physica B: Condensed Matter*. – 1995. – Т. 211. – №. 1-4. – С. 105-107.
 30. Zherlitsyn S. Status of the pulsed-magnet-development program at the Dresden High Magnetic Field Laboratory / Zherlitsyn S., Wustmann B., Herrmannsdorfer T., Wosnitza J. // *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*. – 2012. – Т. 22. – №. 3. – С. 4300603-4300603.

31. Пауков М. Магнитные и магнитотепловые свойства гидрированных материалов на основе редкоземельных металлов. / Пауков М. // Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Калининград, 2019.
32. Heisenberg W. On the theory of ferromagnetism / Heisenberg W. // Z Phys. – 1928. – Т. 49. – №. 9-10. – С. 619
33. Frenkel Ya. Elementary theory of the magnetic and electric properties of metals at zero temperature / Frenkel Ya. // Z. Phys. – 1928. – Т. 49. – №. 1-2. – С. 31
34. Slater J. Note on Hartree's method / Slater J. // Physical Review. – 1930. – Т. 35. – №. 2. – С. 210.
35. Slater, J. Atomic Shielding Constants. / Slater J. // Phys. Rev. – 1930. – V. 36. – P. 57.
36. Sommerfeld A. Quantentheorie / Sommerfeld A., Bethe H. // Handbuch der physik, H. Geiger and K. Scheel (Eds).–Berlin: Springer. – 1933. – Т. 24. – №. Part 2. – С. 595.
37. Волегов А. Межзеренное обменное взаимодействие в наноструктурированных сплавах системы РЗМ-3d-металл-бор и его роль в формировании их фундаментальных и гистерезисных магнитных свойств / Волегов А. // дис. канд. физ.-мат. наук: – 2012. – С. 161.
38. Fukunaga H. Effect of intergrain exchange interaction on magnetic- properties in isotropic Nd-Fe-B magnets / Fukunaga H., Inoue H. // Japanese Journal of Applied Physics. – 1992. – Vol. 31. – P. 1347-1352.
39. Gao R. Intergrain interaction, coercivity and Henkel plot for NdFeB magnets / Gao R., Chen W., Zhang J., Fong W., Li W., Li X. // Journal of Materials Science & Technology. – 2001. – Vol. 17.– P. S93-S96.
40. Ruderman M. Indirect Exchange Coupling of Nuclear Magnetic Moments by Conduction Electrons. / Ruderman M., Kittel C. // Physical Review. – 1954. – Т. 96. – №. 1. – С. 99.
41. Kasuya T. A Theory of Metallic Ferro- and Antiferromagnetism on Zener's Model. / Kasuya T. // Progress of theoretical physics. – 1956. – Т. 16. – №. 1. – С. 45-57.

42. Yosida K. Magnetic properties of Cu-Mn alloys / Yosida K. // *Physical Review*. – 1957. – Т. 106. – №. 5. – С. 893.
43. Chikazumi S. *Physics of Magnetism* / Chikazumi S. // John Wiley and Sons (Eds). – New York, 1964.
44. Goodenough J. *Magnetism and the Chemical Bond* / Goodenough J. // Interscience and John Wiley, New York. – 1963.
45. Franse J. The magnetocrystalline anisotropy energy of nickel. / Franse J., De Vries G. // *Physica*. – 1968. – V. 39. – P. 477-498.
46. Darby M. Magnetocrystalline anisotropy of ferro-and ferrimagnetics / Darby M., Isaac E. // *IEEE Transactions on Magnetism*. – 1974. – Т. 10. – №. 2. – С. 259-304.
47. Kuz'min M. Linear theory of magnetocrystalline anisotropy and magnetostriction in exchange-dominated 3d-4f intermetallics / Kuz'min M. // *Physical Review B*. – 1992. – Т. 46. – №. 13. – С. 8219.
48. Мицек А. Магнитные фазовые диаграммы и доменные структуры ферромагнитных кристаллов с осью симметрии высокого порядка. / Мицек А., Колмакова Н., Сирота Д. // *Физика Металлов и Металловедения*. – 1974. – Т. 38. – С. 35-47.
49. Asti G. Theory of first order magnetization processes: Uniaxial anisotropy / Asti G., Bolzoni F. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1980. – Т. 20. – №. 1. – С. 29-43.
50. Казаков А. Намагничивание анизотропных двухподрешеточных ферримагнетиков. / Казаков А., Реймер В., Дерягин А., Кудреватых Н. // *ФТТ*. – 1976. – Т. 18. – С. 284-288.
51. Д.Д. Мишин. Магнитные материалы. / Д.Д. Мишин // Изд. Москва: высшая школа, 1991г.
52. Daroczi L. Effect of excitation parameters on the Barkhausen-noise in FINE-MET-type amorphous ribbons / Daroczi L., Eszenyi G., Molnar Z., Beke D., Buekki-Deme A., Zamborszky F. // *Materials transactions*. – 2014. – Т. 55. – №. 8. – С. 1237-1242.
53. Espina-Hernandez J.H. Barkhausen noise measurements give direct observation of

- magnetocrystalline anisotropy energy in ferromagnetic polycrystals / Espina-Hernandez J.H., Perez-Benitez J.A., Caleyó F., Baudin T., Helbert A.L., Hallen J.M. // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2013. – Vol. 46. – P. 392001.
54. Kuepferling M. Barkhausen noise in plastically deformed low-carbon steels / Kuepferling M., Fiorillo F., Basso V., Bertotti G., Meilland P. // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2013. – T. 46. – №. 39. – C. 392001.
 55. Neznakhin D. Magnetization jumps in nanostructured Nd-Fe-B alloy at low temperatures / Neznakhin D., Bolyachkin A., Volegov A., Markin P., Andreev S., Kudrevatykh N. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2015. – T. 377. – C. 477-479.
 56. Baranov N. Magnetization reversal of Nd-Fe-B sintered magnets at low temperatures / Baranov N., Sinitsyn E., Ignatyev E., Andreev S. // Journal of magnetism and magnetic materials. – 1994. – T. 130. – №. 1-3. – C. 133-137.
 57. Otani Y. Anomalous demagnetization process at very low-temperature in Nd-Fe-B magnets / Otani Y., Coey J., Barbara B., Uehara M. // Journal of applied physics. – 1990. – T. 67. – №. 9. – C. 4619-4621.
 58. Battesti R. High magnetic fields for fundamental physics / Battesti R., Beard J., Böser S., Bruyant N., Budker D., Crooker S., Daw E., Flambaum V., Inada T., Irastorza I. // Physics Reports. – 2018. – T. 765. – C. 1-39.
 59. Kostyuchenko N. Field-Induced Transition in (Nd,Dy)₂Fe₁₄B in Ultrahigh Magnetic Fields / Kostyuchenko N., Tereshina I., Bykov A., Galanova S., Kozabaranov R., Korshunov A., Strelkov I., Makarov I., Filippov A., Kudasov Yu., Maslov D., Platonov V., Surdin O., Repin P., Selemir V., Zvezdin A. // Crystals. – 2022. – T. 12. – №. 11. – C. 1615.
 60. Gutfleisch O. Controlling the properties of high energy density permanent magnetic materials by different processing routes. / Gutfleisch O. // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2000. – T. 33. – №. 17. – C. R157.
 61. Наименование продукта MQP [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://mqitechnology.com/product/mqp>

62. Kudrevatykh N. Structural state and magnetic properties of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}$ B-type rapidly quenched alloys / Kudrevatykh N., Andreev S., Bogatkin A., Bogdanov S., Kozlov A., Markin P., Milyaev O., Pirogov A., Pushin V., Teplykh A. // *Journal of Physics: Conference Series*. – IOP Publishing, 2008. – T. 98. – №. 6. – C. 062011.
63. Portugall O. Megagauss magnetic field generation in single-turn coils: new frontiers for scientific experiments / Portugall O., Puhlmann N., Müller H., Barczewski M., Stolpe I., Von Ortenberg M. // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 1999. – T. 32. – №. 18. – C. 2354.
64. Takeyama S. Precise magnetization measurements by parallel self-compensated induction coils in a vertical single-turn coil up to 103 T / Takeyama S., Sakakura R., Matsuda Y., Miyata A., Tokunaga M. // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 2011. – T. 81. – №. 1. – C. 014702.
65. Kostyuchenko N. Investigation of the Field-Induced Phase Transitions in the $(\text{R},\text{R}')_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ Rare-Earth Intermetallics in Ultrahigh Magnetic Fields / Kostyuchenko N., Tereshina I., Andreev A., Doerr M., Tereshina-Chitrova E., Paukov M., Gorbunov D., Politova G., Pyatakov A., Miyata A., Drachenko O., Zvezdin A., Portugall O. // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 2020. – T. 57. – №. 2. – C. 1-5.
66. Knoepfel H. Pulsed High Magnetic Fields. Physical Effects and Generation Methods Concerning Pulsed Fields Up To the Megaoersted Level. – 1970.
67. Herlach F. Pulsed magnets / Herlach F // *Reports on Progress in Physics*. – 1999. – T. 62. – №. 6. – C. 859.
68. Shneerson G. A. Theory of electrical destruction of the skin layer in very strong magnetic fields / Shneerson G. A. // *Soviet Physics Technical Physics*. – 1973. – T. 18. – C. 268.
69. Shneerson G. A. Fields and Transients in Superhigh Pulse Current Device. / Shneerson G. A. // Nova Science Publishers, 1997. – T. 223.
70. Gutfleisch O. Magnetic materials and devices for the 21st century: stronger, lighter, and more energy efficient / Gutfleisch O., Willard M., Brück E., Chen C., Sankar S., Liu J. // *Advanced materials*. – 2011. – T. 23. – №. 7. – C. 821-842.
71. Skourski Y. High-field magnetization of $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$ / Skourski Y., Kuz'Min M.,

- Skokov K., Andreev A., Wosnitza J. // *Physical Review B*. – 2011. – T. 83. – №. 21. – C. 214420
72. Tereshina I. Probing the exchange coupling in the complex modified Ho-Fe-B compounds by high-field magnetization measurements / Tereshina I., Pyatakov A., Tereshina-Chitrova E., Gorbunov D., Skourski Y., Law J., Paukov M., Havela L., Doerr M., Zvezdin A., Andreev A. // *AIP Advances*. – 2018. – T. 8. – №. 12.
 73. Tereshina E. Magnetization and specific heat study of metamagnetism in $\text{Lu}_2\text{Fe}_{17}$ -based intermetallic compounds / Tereshina E., Andreev A. // *Intermetallics*. – 2010. – T. 18. – №. 6. – C. 1205-1210.
 74. Nikitin S. Magnetic anisotropy and magnetostriction in a $\text{Lu}_2\text{Fe}_{17}$ intermetallic single crystal / Nikitin S., Tereshina I., Pankratov N., Tereshina E., Skourski Y., Skokov K., Pastushenkov Y. // *Physics of the Solid State*. – 2001. – T. 43. – C. 1720-1727.
 75. Sinnema S. Magnetic interactions in R_2T_{17} and $\text{R}_2\text{T}_{14}\text{B}$ intermetallic compounds / Sinnema S. // Ph.D. thesis, Natuurkundig Laboratorium, University of Amsterdam, Netherlands, 1988.
 76. Tereshina E. Forced-ferromagnetic state in a $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_5$ single crystal / Tereshina E., Kuz'min M., Skourski Y., Doerr M., Iwasieczko W., Wosnitza J., Tereshina I. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2017. – T. 29. – №. 24. – C. 24LT01.
 77. Volegov A. The spin-reorientation transition in a nanocrystalline Nd-Ho-Fe-Co-B alloy and its influence on the hysteresis loops / Volegov A., Kudrevatykh N., Tereshina I., Neznakhin D., Sabiryanova Y. // *Solid State Phenomena*. – 2011. – T. 168. – C. 396-399.
 78. Tereshina I. Hydrogenation effect on the hysteresis properties of rapidly quenched Nd-Ho-Fe-Co-B alloys / Tereshina I., Kudrevatykh N., Tereshina E., Burkhanov G., Chistyakov O., Grechishkin R., Salamova A., Verbetsky V. // *Journal of alloys and compounds*. – 2011. – T. 509. – C. S835-S838.
 79. Tereshina I. Effect of hydrogen on magnetic properties of $\text{Lu}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ single crystal / Tereshina I., Andreev A., Drulis H., Tereshina E. // *Journal of alloys and compounds*. – 2005. – T. 404. – C. 212-215.

80. Straumal B. Amorphization of Nd–Fe–B alloy under the action of high-pressure torsion / Straumal B., Kilmametov A., Mazilkin A., Protasova S., Kolesnikova K., Straumal P., Baretzky B. // *Materials Letters*. – 2015. – Т. 145. – С. 63-66.
81. Politova G. Atomic-Force Microscopic Study of the Surface Morphology of the Nd₂Fe₁₄B Alloys Prepared by Various Techniques / Politova G., Tereshina I., Kaminskaya T., Paukov M., Dobatkin S. // *Russian Metallurgy (Metally)*. – 2018. – Т. 2018. – С. 859-866.
82. Stolyarov V. Metastable states in R₂Fe₁₄B-based alloys processed by severe plastic deformation / Stolyarov V., Gunderov D., Valiev R., Popov A., Gaviko V., Ermolenko A. // *Journal of magnetism and magnetic materials*. – 1999. – Т. 196. – С. 166-168.
83. Незнахин Д. С. Фундаментальные и гистерезисные магнитные свойства нано- и микрокристаллических сплавов РЗМ-3d-металл-бор при термических воздействиях и гидростатическом давлении / Незнахин Д. С. // Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук: 01.04. 11: – 2016.
84. Scherrer P. Göttinger Nachrichten Gesell. –1918. – Т. 2.
85. Kronmüller H. General micromagnetic theory / H. Kronmüller, S.Parkin // *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials*. – 2007. – Т. 1.
86. Politova G. Magnetic and magnetocaloric properties of single crystal (Nd_{0.5}Pr_{0.5})₂Fe₁₄B / Politova G., Tereshina I., Gorbunov D., Paukov M., Andreev A., Grechishkin R., Rogacki K. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – Т. 751. – С. 283-288.
87. Hiroyoshi H. First order magnetization process in Pr₂Fe₁₄B single crystal / Hiroyoshi H., Kato H., Yamada M., Saito N., Nakagawa Y., Hirosawa S., Sagawa M. // *Solid state communications*. – 1987. – Т. 62. – №. 7. – С. 475-478.
88. Hadjipanayis G. Nanophase hard magnets / Hadjipanayis G. // *Journal of magnetism and magnetic materials*. – 1999. – Т. 200. – №. 1-3. – С. 373-391.

89. Zhi-dong Z. High-field magnetization of $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -based compounds / Zhi-dong Z., Ying-Kai H., Sun X. K., Chuang Y. C., Fu-ming Y., De Boer F. R., Radwanski R. J. // *Physica B: Condensed Matter*. – 1989. – Т. 155. – №. 1-3. – С. 269-272.
90. Никитин С.А. Магнитная анизотропия, магнитный гистерезис и доменная структура монокристалла $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. / Никитин С.А., Иванова Т.И., Пастушенков Ю.Г., Золотухин О.А. // *Физика магнитных материалов*, Тверь. – 1990. – С. 55-67.
91. Tokuhara K. Magnetization and torque measurements on $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ single crystals. / Tokuhara K., Otsu Y., Ono F., Yamada O., Sagawa M., Matsuura Y. // *Solid state communications*. – 1985. – Т. 56. – №. 4. – С. 333-336.
92. Yamada M. Crystal-field analysis of the magnetization process in a series of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -type compounds / Yamada M., Kato H., Yamamoto H., Nakagawa Y. // *Physical Review B*. – 1988. – Т. 38. – №. 1. – С. 620.
93. Pastushenkov Y. The magnetic domain structure of $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ single crystals between 135 and 4 K and the low-temperature magnetization reversal process in $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ permanent magnets. / Pastushenkov Y. G., Suponev N. P., Dragon T., Kronmüller H. // *Journal of magnetism and magnetic materials*. – 1999. – Т. 196. – С. 856-858.
94. Marusi G. Magnetocrystalline anisotropy and first-order magnetization processes in $(\text{Pr}_{1-x}\text{Nd}_x)_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ compounds / Marusi G., Mushnikov N. V., Pareti L., Solzi M., Ermakov A. E. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1990. – Т. 2. – №. 35. – С. 7317.
95. Kim M. J. Spin reorientation and magnetocrystalline anisotropy of $(\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x)\text{Fe}_{14}\text{B}$ / Kim Y. B., Kim M. J., Hanmin J., Kim T. K. // *Journal of magnetism and magnetic materials*. – 1999. – Т. 191. – №. 1-2. – С. 133-136.
96. Yu Y. Crystal field analysis of magnetization curves for aligned $(\text{Pr},\text{Nd})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ / Yu Y., Hanmin J., Kim Y. B. // *Journal of magnetism and magnetic materials*. – 2000. – Т. 221. – №. 3. – С. 382-390.

97. Lewis L. H. Technical magnetic properties of melt-spun $(\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x)_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ at low temperature / Lewis L. H., Panchanathan V., Wang J. Y. // Journal of magnetism and magnetic materials. – 1997. – T. 176. – №. 2-3. – C. 288-296.
98. Long G. J. Supermagnets, hard magnetic materials. / Long G. J., Grandjean F. (ed.) // Springer Science & Business Media, 2012. – T. 331.
99. Zhang W. Effect of the substitution of Pr for Nd on microstructure and magnetic properties of nanocomposite $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ magnets / Zhang W.Y., Zhang S.Y., Yan A.R., Zhang H.W., Shen B.G. // Journal of magnetism and magnetic materials. – 2001. – T. 225. – №. 3. – C. 389-393.
100. Benabderrahmane C. $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ and $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ magnets characterization and modelling for cryogenic permanent magnet undulator applications / Benabderrahmane C., Berteaud P., Valléau, M., Kitegi C., Tavakoli K., Béchu N., Couprie M.E. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2012. – T. 669. – C. 1-6.
101. Hara T. Cryogenic permanent magnet undulators / Hara T., Tanaka T., Kitamura H., Bizen T., Maréchal X., Seike T., Matsuura Y. // Physical Review Special Topics Accelerators and Beams. – 2004. – T. 7. – №. 5. – C. 050702.
102. Huang J.C. Challenges of in-vacuum and cryogenic permanent magnet undulator technologies / Huang J.C., Kitamura H., Yang C.K., Chang C.H., Chang C.H., Hwang C.S. // Physical Review Accelerators and Beams. – 2017. – T. 20. – №. 6. – C. 064801.

БЛАГОДАРНОСТИ

Я хотел бы выразить благодарность научному руководителю д.ф.-м.н. Терёшиной Ирине Семёновне за предложенную тему, руководство диссертационной работой, многочисленные дискуссии, внимательное отношение и помощь на всех этапах работы.

Я благодарю коллектив кафедры физики твердого тела за содействие в работе и учебе. Отдельное спасибо Алле Андреевне Новаковой за ценные замечания и оказанное внимание к диссертационной работе.

Особую благодарность выражаю коллективу лабораториям сильных магнитных полей в г. Дрездене (Германия) и в г. Гренобль (Франция).

Большое спасибо всем моим соавторам, особенно, к.ф.-м.н. Политовой Галине Александровне, к.ф.-м.н. Костюченко Надежде Викторовне, к.т.н. Каминской Татьяне Петровне.