МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени М.В. ЛОМОНОСОВА



ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Макуренкова Анна Александровна

СТРУКТУРНЫЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ДОПИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ЖЕЛЕЗА

Специальность 1.3.12 – Физика магнитных явлений

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

> Научный руководитель Никитин Сергей Александрович д.ф.-м.н., профессор

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА,
МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
R(Fe,Co,Ti) ₁₂ И R ₂ (Fe,Al) ₁₇ И ИХ ГИДРИДОВ14
§1.1 Кристаллическая структура интерметаллических соединений RFe11Ti
и R ₂ Fe ₁₇ и размещение в кристаллической решетке легких атомов внедрения 14
§1.2 Теоретические подходы к описанию магнитных свойств
интерметаллических соединений 20
§1.3 Магнитные свойства соединений RFe ₁₁ Ti и R ₂ Fe ₁₇
по литературным данным
§1.4 Магнитокристаллическая анизотропия (МКА)
в редкоземельных интерметаллидах
ГЛАВА 2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ
§2.1 Получение монокристаллических тонких пленок Sm(Fe,Co) _{12-x} Ti _x
методом магнетронного напыления
§2.2 Получение и гидрирование монокристаллических
соединений TbFe _{11-x} Co _x Ti и Dy ₂ (Fe, Al) ₁₇
§2.3 Методы изучения намагниченности и магнитной анизотропии 42
ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ СТАБИЛИЗИРУЮЩЕГО
ЭЛЕМЕНТА НА СТРУКТУРУ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА
СОЕДИНЕНИЙ Sm(Fe,Co,Ti)12 46
§3.1. Микроструктура соединений Sm(Fe,Co) _{12-x} Ti _{x.}

§3.2. Магнитные свойства соединений Sm(Fe,Co) _{12-x} Ti _x 56
§3.3. Магнитокристаллическая анизотропия
соединений Sm(Fe,Co) _{12-x} Ti _x 64
ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ ГИДРИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ И
МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ ТbFe _{11-x} Co _x Ti 68
§4.1 Влияние гидрирования на структурные параметры
соединений TbFe _{11-x} Co _x Ti 69
§4.2 Экспериментальные исследования намагниченности
соединений TbFe _{11-x} Co _x TiH 72
§4.3 Константы магнитной анизотропии соединений TbFe _{11-x} Co _x TiH 81
ГЛАВА 5. ВЛИЯНИЕ ГИДРИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРНЫЕ И
МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЯ Dy ₂ (Fe,Al) ₁₇ 89
§5.1 Структурные параметры ферримагнитного
соединения Dy ₂ Fe ₁₀ Al ₇ H ₃ 90
§5.2 Магнитные свойства гидрида ферримагнитного
соединения Dy ₂ Fe ₁₀ Al ₇ H ₃ 91
Заключение
Используемые сокращения 100
Благодарности 101
Список использованной литературы102

ВВЕДЕНИЕ

Мировое научно-технологическое развитие на рубеже XXI века имеет ряд характерных тенденций, связанных с ужесточением экологических требований и безопасности. научно-технологические стандартов Основные задачи, перспективных совершенствование образцов направленные на техники, продиктованы необходимостью снижения выбросов вредных газов в атмосферу, снижения уровня шума, повышения энергоэффективности, уровня надежности, ресурса и безопасности работы в различных условиях эксплуатации. С учетом вышесказанного, можно полагать, что в ближайшем будущем прогнозируется увеличение спроса на разработку высокотехнологичной, наукоемкой продукции, будут компонентами которой компактные, основными легкие, мощные электрические машины (генераторы и двигатели), а также высокоэффективные аккумуляторы энергии. Для обеспечения конкурентоспособности на мировом рынке и достижения необходимых значений удельных параметров работы электрических технических систем, одной из актуальных представляется задача разработки новых энергоемких постоянных магнитов с улучшенными свойствами.

Одним из самых востребованных классов соединений, используемых для создания постоянных магнитов, являются интерметаллические соединения редкоземельных (R) и *3d*-переходных металлов, которые обладают высокими значениями магнитной энергии и коэрцитивной силы. Данный класс соединений занимает важное место в науке и технике [1-9], благодаря наличию в них комбинации уникальных магнитных свойств (высокие значения температур Кюри T_c , намагниченности насыщения M_s , магнитокристаллической анизотропии).

Начиная с 1980-х годов по настоящий момент в лидирующей группе магнитотвердых материалов находятся постоянные магниты на основе соединений Nd₂Fe₁₄B, что обусловлено удачным сочетанием их свойств: большой величиной

намагниченности насыщения ($4\pi M_s = 16 \text{ к}\Gamma c$), коэрцитивной силы ($H_c = 10-12 \text{ к}\Theta$), относительно высокими значениями температуры Кюри (T_C = 588 K) и поля анизотропии ($H_a = 75 \text{ к}$ Э при T = 300 K), а также стабильностью фазового равновесия, благоприятствующей процессам жидкофазного спекания и горячей пластической деформации [10-13]. Однако для решения некоторых технических задач, связанных с работой изделий в условиях повышенных температур, их свойства недостаточно стабильны магнитные И имеют температурные эксплуатационные ограничения (рисунок 1). За пределами узкого рабочего температурного диапазона, данные постоянные магниты перестают быть магнитотвердыми ферромагнетиками.



Рисунок 1. Основные классы магнитотвердых материалов

Дополнительно к вышесказанному стоит отметить, что кризис с поставками и рост цен на редкоземельные металлы побудил ведущие технологические державы предпринять действия по развитию технологий разработки высокоэффективных постоянных магнитов с пониженным содержанием редкоземельных элементов [14,15].

Редкоземельные интерметаллические соединения R(Fe,T)₁₂ (где T - Ti, V, Mo, W, Cr, Si) с высоким содержанием железа, обладающие тетрагональной структурой типа ThMn₁₂ представляют особый интерес И рассматриваются как многообещающие кандидаты для создания высокоэффективных постоянных магнитов [16-28]. Отметим, что указанные материалы имеют более низкое содержание редкоземельных элементов В сравнении с другими 4*f*-3*d* интерметаллическими соединениями. Данный факт важен с точки зрения ресурсосбережения. В связи с этим, в последнее десятилетие ряд ведущих исследовательских групп сконцентрировали свое внимание на изучении соединений R(Fe,T)₁₂. Некоторые из данного класса, а именно соединения SmFe₁₁Ti обладают высокими значениями поля анизотропии (H_a = 100 кЭ) и температуры Кюри ($T_C = 584$ K). Тем не менее, намагниченность насыщения SmFe₁₁Ti меньше, чем у Nd₂Fe₁₄B, из-за наличия стабилизирующего элемента титана (Ti) [29-32]. Получение соединений SmFe₁₁Ti с высокими значениями намагниченности превосходящими Nd₂Fe₁₄B, может насыщения, быть реализовано путем минимизации немагнитного стабилизирующего элемента и добавления Со в железную подрешетку соединения SmFe₁₁Ti [23-35]. Другие соединения данного класса TbFe₁₁Ti имеют высокую температуру магнитного фазового перехода, что вызывает практический интерес с точки зрения температурной стабильности магнитных свойств.

В литературе указывается положительное влияние внедрения атомов водорода на магнитные свойства железосодержащих интерметаллидов со структурами типа R(Fe,T)₁₂ и R₂Fe₁₇. Гидрирование является одним из способов значительного повышения температуры Кюри данных соединений. Например, введение атомов водорода в кристаллическую решетку TbFe₁₁Ti приводит к увеличению температуры Кюри соединения, усилению магнитной анизотропии подрешетки тербия (Tb) и росту значения намагниченности насыщения [23,24,28,29]. В сплавах на основе Sm₂Fe₁₇ с повышенным содержанием железа

также была обнаружена возможность значительного улучшения их магнитных свойств после внедрения в структуру атомов азота или водорода [19,36]. Соединение $Sm_2Fe_{17}N_{2.9}$ стало перспективным разработки весьма для высокоэнергетических постоянных магнитов, широко применяемых сегодня в промышленности. Это связано с изменением характера сильным его магнитокристаллической анизотропии при введении атомов азота. Следовательно, изучение изменений магнитокристаллической анизотропии, температуры Кюри, намагниченности насыщения в соединениях типа R₂Fe₁₇, обусловленных введением в кристаллическую структуру атомов легких элементов, требует пристального научного внимания вследствие своей высокой актуальности.

Перспективной задачей с практической точки зрения является получение оптимальных составов с пониженным содержанием редкоземельных элементов. Эти составы должны обладать фазовой стабильностью и высокими значениями магнитных характеристик в широком диапазоне температур. Возможность решения данной задачи опирается на изучение природы основополагающих процессов формирования магнитокристаллической анизотропии, спонтанной намагниченности и обменных взаимодействий, обусловленных особенностями кристаллической структуры [37-40].

Соединения $R(Fe,T)_{12}$ и R_2Fe_{17} являются модельными объектами для исследования взаимодействия магнитных подсистем различной природы, одна из которых образована локализованными 4f-электронами P3 ионов, а другая зонными d-электронами. С учетом особенностей кристаллической структуры данных типов соединений, при гидрировании и (или) замещении железной 3d-подрешетки различными атомами происходит изменение локального окружение P3 иона, что позволяет воздействовать на магнитокристаллическую анизотропию. Замещение железа на кобальт в 3d-подрешетке соединений $R(Fe,T)_{12}$ существенно влияет на структуру 3d-зоны. Редкоземельные интерметаллиды с подобными типами замещения и их гидриды представляют значительный интерес для исследования взаимосвязи изменений в электронной структуре и различных магнитных свойств [41-50].

Исходя из вышесказанного, задача изучения взаимосвязи кристаллической структуры и магнитных свойств соединений R(Fe,T)₁₂ и R₂Fe₁₇ с различными типами замещений и внедрений является очень актуальной.

влияния особенностей Целью работы являлось определение кристаллической структуры на магнитные свойства интерметаллических соединений с высоким содержанием железа. В качестве объектов исследования были выбраны составы со структурами типа ThMn₁₂ и Th₂Zn₁₇, обладающие низким содержанием редкоземельного элемента с различными типами атомов замещения и внедрения: в ферромагнитных составах (типа ThMn₁₂) с легким РЗ элементом Sm варьировалась концентрация атомов Ti в 3*d*-подрешетке, в ферримагнитных составах (типа ThMn₁₂ и Th₂Zn₁₇) с тяжелыми РЗ элементами Tb, Dy и различной концентрацией атомов замещения Co, Al в 3d-подрешетке было проведено внедрение атомов Н. Для достижения цели диссертационного исследования были поставлены следующие задачи:

1. Изучить влияние концентрации стабилизирующего элемента на структурные и магнитные свойства монокристаллических соединений Sm(Fe,Co)_{12-x}Ti_{x.}

2. Изучить влияния гидрирования на структурные и магнитные свойства замещенных соединений TbFe_{11-x}Co_xTi с различным содержанием кобальта.

3. Изучить влияния гидрирования на структурные и магнитные свойства соединения Dy₂Fe₁₀Al_{7.}

Для решения поставленных задач использовались различные методы синтеза и исследования интерметаллических соединений. Монокристаллические образцы Sm(Fe,Co)_{12-x}Ti_x были получены методом магнетронного напыления и аттестованы в Центре магнитных и спинтронных материалов (CMSM) Национального Института Наук о Материалах в г. Цукуба (Япония). Исходное соединение Dy₂Fe₁₀Al₇ было изготовлено методом индукционной плавки в Тверском Государственном Университете на кафедре магнетизма. Гидрирование соединений Dy₂Fe₁₀Al₇H и TbFe_{11-x}Co_xTiH проводилось в Институте структурных исследований и низких температур в г.Вроцлав (Польша). Измерения магнитных свойств

соединений Sm(Fe,Co)_{12-x}Ti_x, гидридов TbFe_{11-x}Co_xTiH Dy₂Fe₁₀Al₇H₃ выполнены с использованием методов вибрационной и маятниковой магнитометрии в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова на кафедре общей физики и физики конденсированного состояния, кафедре низких температур и сверхпроводимости, кафедре магнетизма, в Центре магнитных и спинтронных материалов (CMSM) Национального института наук о материалах (г. Цукуба, Япония).

Полученные результаты являются новыми и позволяют понять природу процессов, протекающих в магнитных материалах на основе двух магнитных подрешеток с высокой магнитокристаллической анизотропией.

Проведено комплексное исследование структуры и магнитных свойств монокристаллических соединений Sm(Fe,Co)_{12-x}Ti_x с пониженным содержанием (0 < x < 1).Установлено стабилизирующего элемента титана влияние концентрации титана на параметры кристаллической структуры серии соединений. Определены температурные зависимости намагниченности насыщения, поля анизотропии И констант магнитокристаллической анизотропии. Найдена оптимальная концентрация стабилизирующего элемента титана в сплавах Sm(Fe,Co,Ti)₁₂, необходимая для создания высокоанизотропных магнитов.

Проведено исследование влияние гидрирования на структуру и магнитные свойства серии соединений TbFe_{11-x}Co_xTi с различным содержанием кобальта (x = 0; 3; 4; 5).В рамках исследования были определены параметры кристаллической структуры гидридов. Было выявлено, что гидрирование приводит к изотропному увеличению объема элементарной ячейки. Проанализированы экспериментальные полевые и температурные зависимости намагниченности монокристаллов гидридов в магнитных полях до 50 кЭ в областях температур 5-300 K определены температурные И зависимости констант магнитокристаллической анизотропии.

Проведено исследование влияние гидрирования на структуру и магнитные свойства ферримагнитного соединения Dy₂Fe₁₀Al₇. Измерены полевые зависимости намагниченности насыщения при различных температурах в полях до 70 кЭ.

9

Определено смещение температуры магнитной компенсации при гидрировании, вызванное изменением *4f-4f* обменного взаимодействия. Выявлен вклад в магнитокалорический эффект (МКЭ), обусловленный конкуренцией магнитных подрешеток *4f*- и *3d*-переходных элементов для гидрида Dy₂Fe₁₀Al₇H₃.

Практическая значимость

Результаты настоящей работы могут быть использованы при разработке новых магнитотвердых материалов для создания перспективных высокоэнергетических ресурсосберегающих магнитов, стабильно работающих в широкой области температур.

Достоверность результатов

Все результаты диссертационной работы были получены на современном научном оборудовании. Достоверность подтверждается воспроизводимостью в пределах погрешности при многократных измерениях, а также качественным совпадением основных полученных закономерностей свойств с литературными данными. Результаты диссертационной работы прошли стадии рецензирования в ходе их публикации в международных журналах и сборниках тезисов конференций. Данные факторы показывают высокую степень достоверности представленных результатов диссертационной работы.

Положения, выносимые на защиту

1. В соединениях Sm(Fe,Co)_{12-x}Ti_x с пониженным содержанием титана намагниченность насыщения, константы магнитокристаллической анизотропии, поле анизотропии находятся в линейной зависимости от параметра тетрагональной кристаллической решетки *а*.

2. Внедрение атомов H в тетрагональную кристаллическую решетку соединений TbFe_{11-x}Co_xTi усиливает отрицательную анизотропию подрешетки Tb при концентрации Co ($0 \le x \le 5$).

3. Соединения Sm(Fe,Co)_{12-x}Ti_x при концентрации стабилизирующего элемента Ti x < 0,5 превосходят по магнитным характеристикам (намагниченность насыщения, поле анизотропии) сплавы Nd-Fe-B в области повышенных температур от 300 до 500K.

4. Внедрение атомов Н в гексагональную кристаллическую решетку редкоземельных ферримагнетиков Dy₂Fe₁₀Al₇ приводит к уменьшению намагниченности насыщения при изотропном увеличении объема элементарной ячейки.

Личный вклад автора

Формулировка цели и постановка задач проведены диссертантом совместно с научным руководителем. Синтез и аттестация монокристаллических образцов Sm(Fe,Co)_{12-x}Ti_x были проведен автором работы самостоятельно. Подготовка образцов, получение и анализ экспериментальных кривых намагничивания, расчет параметров величин кристаллической структуры, констант магнитокристаллической анизотропии, параметров кристаллического поля, определение полей анизотропии в исследуемых соединениях Sm(Fe,Co)_{12-x}Ti_{x.}, TbFe_{11-x}Co_xTiH $Dy_2Fe_{10}Al_7H$ И были проведены автором самостоятельно. Диссертант является основным автором большинства публикаций по теме диссертации.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы были представлены на Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (2019, 2020, Москва, Россия), научных семинарах «Центра магнитных и спинтронных материалов» (СМЅМ) Национального Института Наук о Материалах, National Institute for Material Science, NIMS (Цукуба - 2019, Япония), Европейской конференции по магнетизму «The Joint European Magnetic Symposia Conference», JEMS (Лиссабон - 2020, Португалия), международных семинарах «Магнитные фазовые переходы» (Махачкала - 2019, 2021, Республика Дагестан,

Россия), Евро-Азиатском симпозиуме «Trends in MAGnetizm», EAST MAG (Казань – 2022, Россия).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 3 статьи в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI, а также в изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности:

А1. Панкратов Н.Ю., Каминская Т.П., Терешина И.С., Макуренкова А.А., Карпенков А.Ю., Пауков М.А., Никитин С.А. Магнитные свойства и морфология поверхности интерметаллического соединения Dy₂Fe₁₀Al₇ и его гидрида // Физика твердого тела. – 2020. – Т.62, №5. – Сс.719-725. – (DOI: 10.21883/FTT.2020.05.49235.11М);

Pankratov N.Y, Kaminskaya T.P., Tereshina I.S., Makurenkova A.A., Karpenkov A.Y, Paukov M.A., Nikitin S.A., Magnetic Properties and Surface Morphology of the Intermetallic Compound Dy₂Fe₁₀Al₇ and Its Hydride // Physics of the Solid State. – 2020. – Vol.62, №5. – Pp.808-814. (SJR Q3 IF:0,895, DOI: 10.1134/s1063783420050224);

A2. Makurenkova A., Ogawa D., Tozman P., Okamoto S., Nikitin S., Hirosawa S., Hono K., Takahashi Y.K. Intrinsic hard magnetic properties of $Sm(Fe,Co)_{12-x}Ti_x$ compound with ThMn₁₂ structure // Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – Vol. 861 – Nº158477. (SJR Q1 IF: 6,371, DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.158477);

А3. Макуренкова А.А., Железный М.В., Панкратов Н.Ю., Козлякова Е.С., Терешина И.С., Никитин С.А. Влияние гидрирование на структуру и магнитные свойства соединения Tb(Fe,Co)₁₁Ti // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2023. – Т.87, №4. – Сс.485-492. (DOI: 10.31857/S0367676522700867);

A.A. Makurenkova, M.V. Zhelezny, N.Y. Pankratov, E.S. Kozlyakova, I.S. Tereshina, S.A. Nikitin Effect oh hydrogenation on the structure and magnetic properties of Tb(Fe,Co)₁₁Ti compounds // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2023. – Vol.87, No.4. – Pp.420-426. (SJR Q3 IF 0,226, DOI: 10.3103/S1062873822701374).

Структура и объем

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, основных результатов, заключения, списка литературы из 139 наименований. Общий объем работы составляет 116 страниц, включая 52 рисунка и 14 таблиц.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ R(Fe,Co,Ti)12 И R2(Fe,Al)17 И ИХ ГИДРИДОВ

§1.1 Кристаллическая структура интерметаллических соединений RFe₁₁Ti и R₂Fe₁₇ и размещение в кристаллической решетке легких атомов внедрения

Интерметаллические соединения R(Fe,Co,Ti)₁₂ со стехиометрическим соотношением 1:11:1 характеризуются кристаллической структурой типа ThMn₁₂. Она представляет собой объемно-центрированную кристаллическую решетку тетрагональной сингонии и относится к точечной группе пространственной I4/mmm [16,51-57,82]. симметрии 4-ого порядка Рисунок 1.1 отражает элементарную ячейку структуры ThMn₁₂, содержащую две формульные единицы. Кристаллографически эквивалентными являются положения РЗ атома (см. позиции 2a). Отметим, что атомы Fe и Ti занимают три неэквивалентные позиции 8i, 8j и 8fс симметрией 2/m, тт и тт.

2(a): $[[0,0,0]]; [[\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}]].$ 8(f): $[[\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}]] + I4/mmm$ 8(i): $[[x_1,0,0]] + I4/mmm$ 8(j): $[[x_2,\frac{1}{2},0]] + I4/mmm$



Рисунок 1.1 Кристаллическая структура типа ThMn₁₂, позиции 2*a* занимают атомы R (P3M), позиции 8*i*, 8*j* и 8*f* – атомы Fe и Ti.

На рисунке 1.1 указаны координаты расположения атомов. Значения параметров смещения x_1 и x_2 отличаются для различных РЗ атомов, поскольку зависят от ионных радиусов. Для соединения YFe₁₁Ti, например, $x_1 = 0,36$ и $x_2 = 0,28$ [58].



Рисунок 1.2 Схема элементарной ячейки структуры типа ThMn₁₂ с указанием возможных позиций атомов Fe: *8i*, *8j* и 8*f*.

Данную структуру принято рассматривать, как совокупность двух подрешеток: редкоземельной подрешетки и подрешетки 3d-переходного металла. На рисунке 1.2 выделены три неэквивалентные позиции атомов железа в структуре типа ThMn₁₂. Видно, что P3M атом является центром двух пересекающихся параллелепипедов, образованных позициями 8j и 8f. Ближе всего к центральному P3M атому находятся четыре позиции 8i, которые предпочтительно занимают стабилизирующие фазу ThMn₁₂ атомы элемента Ti [59]. Позиции 8j и 8f находятся значительно дальше от атома P3M.

Межатомные расстояния Fe-Fe, R-R и R-Fe существенно влияют на магнитные свойства интерметаллических соединений. В таблицах 1.1 и 1.2 приведены расстояния между атомами железа и число ближайших соседей (N) в различных кристаллографических позициях для соединений YFe₁₁Ti и SmFe₁₁Ti, определенные в работах [60,61].

Положение і Ν Положение ј Ν Положение f Ν f-f 2,3818 i-i 2,3900 1 j-f 2,4681 4 2 i-j 2,6359 4 j-i 2,6610 2 f-j 2,4681 4 2 f-f 2,6359 4 i-j 2,6610 2 j-i 2,6644 j-j 2,7112

i-j 2,6644

2

Таблица 1.1 Расстояния между атомами Fe (в Å) и число N ближайших соседей в соединении YFe₁₁Ti [60]

Таблица 1.2 Расстояния между атомами Fe (в Å) и число N ближайших соседей в соединении SmFe₁₁Ti [61]

2

Положение і	N	Положение ј	N	Положение f	Ν
i-i 2,3900	1	j-f 2,4681	4	f-f 2,3818	2
i-j 2,6359	4	j-i 2,6610	2	f-j 2,4681	4
i-j 2,6610	2	j-i 2,6644	2	f-f 2,6359	4
i-j 2,6644	2	j-j 2,7112	2		

На рисунке 1.3 указаны параметры решетки а и с для различных РЗМ элементов в сериях соединений RFe₁₁Ti и RFe₁₀V₂. Заметно, что зависимости для Ti и V качественно схожи. Анализируя значения параметров кристаллической решетки а и с, можно сделать вывод, что в данных соединениях решетка достаточно анизотропна (осевое соотношение c/a = 0,577 для SmFe₁₁Ti), достаточно большую следовательно, можно ожидать величину магнитокристаллической анизотропии.

В работе [62] для соединений с самарием подробно изучалось изменение параметров кристаллической решетки при замещении железа на кобальт. Данные зависимости представлены на рисунке 1.4. Заметно, что с увеличением концентрации кобальта, объем элементарной ячейки соединений изотропно

уменьшается. Эту закономерность можно объяснить тем, что металлический радиус атома кобальта ($r_{\rm Co} = 1,25$ Å) меньше, чем железа ($r_{\rm Fe} = 1,26$ Å).



Рисунок 1.3 Параметры кристаллической структуры *а* и *с* в соединениях RFe₁₁Ti и RFe₁₀V₂ для различных РЗ элементов



Рисунок 1.4 Параметры кристаллической структуры *а* и *с* в соединениях SmFe_{11-x}Co_xTi и SmFe_{10-x}Co_xTi при различной концентрации Co

Атомы легких элементов (атомный номер Z=1-2, 5-10) достаточно легко внедряются в междоузлия кристаллической решетки РЗ интерметаллических соединений, образуя твердые растворы внедрения. Электронное строение атомов легких элементов характеризуется наличием внешних валентных электронных оболочек, образуемых 2s- и 2p-электронами. Валентные электронные оболочки атомов легких элементов перекрываются с внешними оболочками окружающих их атомов. Как следствие, возможно возникновение металлической связи: внешние электроны примеси коллективизируются (внося вклад в проводимость вновь полученного соединения), атомы легких элементов превращаются в положительно заряженные ионы.

Среди легких элементов наименьший атомный радиус имеет водород. Тем не менее, при введении в кристаллическую решетку атомов H, магнитные свойства соединений значительно меняются. При внедрении водорода твердые растворы образуются при условии близости радиусов тетраэдрических и октаэдрических пустот в решетке металла и атомных радиусов примесей внедрения. Происходит перекрытие внешних валентных электронных оболочек примесей внедрения с d-, s- электронными оболочками металлов. В зависимости от концентрации H_x, атомы водорода заполняют различные позиции: октаэдрические пустоты (позиции 2*b*) при условии x < 1 и более маленькие по объему тетраэдрические при условии x > 1. Стоит отметить, что соединения RFe₁₁Ti способны поглощать до 1,5 атомов водорода на формульную единицу [63].

Бинарные сплавы стехиометрического состава R_2Fe_{17} с высоким содержанием железа могут обладать двумя типами кристаллической структуры: ромбоэдрической (типа Th₂Zn₁₇) и гексагональной (типа Th₂Ni₁₇). Легкие РЗ элементы имеют более крупный ионный радиус и предпочтительнее образуют ромбоэдрические структуры, тогда как тяжелые элементы образуют гексагональные. На рисунке 1.5 схематично представлена элементарная ячейка ромбоэдрической кристаллической структуры типа Th₂Zn₁₇.



Рисунок 1.5 Ромбоэдрическая кристаллическая структура соединений R₂Fe₁₇ типа Th₂Zn₁₇

Внедрение атомов водорода в кристаллическую решетку соединения Sm_2Fe_{17} приводит к изменению магнитных свойств, которое вызвано увеличением межатомных расстояний и перестройкой электронной структуры [64-72]. Добавление азота увеличивает температуру Кюри T_C с 389 до 746 К. Это связано с изменением величин интегралов обменного взаимодействия, зависящих от расстояния между атомами железа [73].

В отличие от RFe₁₁Ti соединения типа R₂Fe₁₇ при гидрировании могут поглощать до пяти атомов водорода. Распределение атомов водорода H_x между октаэдрическими и тетраэдрическими пустотами также зависит от концентрации. При концентрации поглощенного элемента x < 3 происходит заполнение октаэдрических позиций, образованных 2-мя P3 атомами и 4-мя атомами Fe. B том случае, когда концентрация водорода превышает три атома (x > 3), вместе с октаэдрическими позициями также происходит заполнение более маленьких по объему тетраэдрических пустот, образованных 2-мя P3 атомами и 2-мя атомами Fe [63]. В данной работе рассмотрены соединения для случая заполнения октаэдрических позиций.

§1.2 Теоретические подходы к описанию магнитных свойств интерметаллических соединений

Изучение соединений РЗ и *3d*-переходных металлов представляет значительный научных интерес, так как они обладают уникальными магнитными свойствами. Главной отличительной особенностью переходных элементов является нескомпенсированность их спиновых и орбитальных моментов, являющихся следствием наличия незаполненных внутренних электронных слоев. Данный факт обуславливает особые физические свойства этих элементов по сравнению с элементами непереходных групп.

Вышележащие $5s^25p^6$ заполненные электронные оболочки экранируют от внешних воздействий магнитоактивную незаполненную 4*f*-электронную оболочку РЗ ионов. Она находится в глубине электронного облака. Рисунок 1.6 показывает распределение электронной плотности в атоме Gd [9]. В кристалле отсутствует перекрытие 4f-электронных облаков вследствие электронного экранирования и высокой локализации волновых функций 4f-слоев. Энергетический спектр 4fсобой электронов представляет набор дискретных уровней. Прямое взаимодействие между волновыми функциями 4f-электронов отсутствует. Обмен между ними осуществляется косвенным путем через электроны проводимости, поляризованные РЗ ионами. Это представляет существенное различие электронной конфигурации переходных *f*-металлов от переходных *d*-металлов, в которых часть *d*-электронов подвергается «коллективизации» из-за существенного перекрытия волновых функций [4]. Их энергетические уровни образуют квазинепрерывные зоны, пересекающиеся с зонами проводимости.

Таким образом, в соединениях РЗ и 3d-переходных металлов электронную систему можно достаточно четко поделить на электроны проводимости и электроны, обладающие локализованным магнитным моментом [3,4]. В следствие различия энергетических спектров 3d и 4f-электронов для объяснения магнитных свойств существуют две модели: зонная и ионная, применение которых зависит от особенностей энергетической структуры конкретного магнетика [74]. В

интерметаллических соединениях полагают, что *3d*-электроны коллективизированы, а *4f*-электроны пространственно-локализованы вблизи ядер. Для описания применяется модель двухподрешеточного магнетика, который состоит из двух взаимодействующих между собой подрешеток с зонным и одноионным характером магнетизма.



Рисунок 1.6 Схема радиального распределения электронной плотности в атоме Gd согласно квантово-механическим расчетам.

Железосодержащие интерметаллиды РЗМ могут иметь различные типы обменных взаимодействий: между РЗ ионами (4f-4f), между РЗ и переходными 3d-ионами (3d-4f) и между переходными 3d-ионами (3d-3d). Последнее является наиболее сильным. Поскольку 3d-оболочка переходного металла расположена близко к периферии атома, происходит значительная делокализация электронов, перекрытие волновых функций и возникает прямое обменное взаимодействие. Гамильтониан имеет следующий вид:

$$H_{i,j} = I(r_i - r_j) \cdot S_i S_j, \tag{1}$$

где $I(r_i - r_j)$ – интеграл обмена между і и ј ионами, S_i и S_j - операторы полного спинового момента.

В свою очередь, обменное взаимодействие внутри РЗ подрешетки является наиболее слабым, поскольку обмен осуществляется косвенным путем через электроны проводимости по механизму РККИ.

В теории молекулярного поля рассматривается модель кристалла, состоящая из нескольких магнитных подрешеток, связанные между собой *3d-4f* обменным взаимодействием [75,76]. Данное взаимодействие имеет важную роль и сильно влияет на магнитное упорядочение. Существует большое количество экспериментальных и теоретических работ, посвященных изучению *3d-4f* взаимодействия в РЗ соединениях [27,57,77].

В *3d-4f* интерметаллических соединениях интеграл обменного взаимодействия между спинами РЗ и *3d*-металлов является отрицательным. Гамильтониан при этом имеет вид:

$$H_{i,j} = -I(R_i - r_j) \cdot (g_J - 1) \cdot J_i S_j, \qquad (2)$$

где g_I - фактор Ланде.

Для легких РЗ элементов $(g_J - 1) > 0$, а для тяжелых $(g_J - 1) < 0$. Поэтому в соединениях с коллинеарной магнитной структурой в случае легких РЗ будет ферромагнитное (ФМ) упорядочение, а в случае тяжелых редкоземельных элементов антиферромагнитное (АФМ) упорядочение.

Как уже было отмечено, интерметаллические соединения РЗМ и железа имеют различные особенности магнитных свойств. На рисунке 1.7 представлена зависимость величины обменной энергии (*I*) от расстояния между ионами, кривая Бете-Слетера [78].



Рисунок 1.7 Кривая Бете-Слетера зависимости обменной энергии *I* от нормированного на ионный радиус расстояния между ионами *R*/*r* [78].

Видно, что точки, соответствующие атомам Fe, расположены на участке кривой, в котором меняется знак обменного интеграла. Поэтому воздействие на кристаллическую структуру, вызывающее изменение межатомного расстояния Fe-Fe может приводит к существенному изменению магнитных свойств, что наблюдается при внедрении атомов водорода в кристаллическую решетку [79]. В подрешетке железа возможно возникновение смешанного обменного взаимодействия (АФМ и ФМ) [80].

Молекулярное поле каждой подрешетки в *3d-4f* системе соединения РЗ и переходного металла может быть представлено в следующем виде:

$$H_R = n_{R-R} \cdot M_R + n_{R-T} \cdot M_T \tag{3}$$

$$H_T = n_{T-T} \cdot M_T + n_{T-R} \cdot M_R \tag{4}$$

где n_{R-R} , n_{R-T} , n_{T-T} – коэффициенты молекулярного поля, определяющие обменные взаимодействия. Их можно рассчитать исходя из известных значений температур Кюри T_C для подрешеток. Температуру Кюри для 3d-подрешетки определяют исходя из значений T_C соединений с немагнитными РЗМ (Y, La) [81]. А для РЗ подрешетки определяют как разность T_C соединения с определенным РЗМ

и соединения с (Y, La).

$$3kTc = J_{FeFe} Z_{FeFe} \mu_{Fe} (\frac{1}{2}\mu_{Fe} + 1),$$
(5)

где Z_{FeFe} - число соседних ближайших атомов железа, μ_{Fe} - средний магнитный момент атома железа. Коэффициенты молекулярного поля можно рассчитать, основываясь на данных о температурах Кюри соответствующих соединений, используя следующие выражения [5]:

$$Tc = \frac{1}{2} \left[T_{Fe} + \sqrt{T_{Fe}^2 + 4T_{RFe}^2} \right], \tag{6}$$

$$T_{Fe} = n_{FeFe} N_{Fe} (2\sqrt{S^*(S^*+1)\mu_B})^2 / 3k, \tag{7}$$

$$T_{RFe} = n_{RFe} \sqrt{N_{Fe} N_R} g_J 2 \sqrt{S^* (S^* + 1) J_R (J_R + 1)} \mu_B^2 / 3k, \tag{8}$$

где T_C , T_{Fe} , T_R – температуры Кюри всего соединения, железной и редкоземельной подрешетки, n_{FeFe} и n_{RFe} - обменные параметры, определяющие Fe-Fe обменные взаимодействия и R-Fe обменные взаимодействия, N_{Fe} и N_R - число атомов в единице объема, $2\sqrt{S^*(S^*+1)}\mu_B$ - эффективный момент железа в парамагнитном состоянии.

Средние значения обменных интегралов можно также определить путем анализа полевых и температурных зависимостей намагниченности [75] или из расчетов электронной структуры.

Для того, чтобы оценить влияние легких атомов внедрения на *3d-4f* обменное взаимодействие также необходимо проводить анализ температурных зависимостей намагниченности в широкой области температур, однако температуры Кюри составов с легкими атомами внедрения, лежат выше температур, при которых данные соединения теряют устойчивость, что вызывает определенные затруднения [63].

Магнитные свойства материалов определяются характером обменных взаимодействий и типом магнитного упорядочения. Валентные связи входящих в структуру атомов и соответствующее распределение электронной плотности, в значительной степени задает ориентацию магнитных моментов в узлах кристаллической решетки РЗМ интерметаллидов. Таким образом, магнитные свойства РЗ интерметаллидов являются очень чувствительными к любому изменению межатомных расстояний и электронной плотности в местах расположения ионов редких земель [79].

§1.3 Магнитные свойства соединений RFe₁₁Ti и R₂Fe₁₇ по литературным данным

Магнитные свойства соединений RFe₁₁Ti изучались многими исследовательскими группами. В работах [16,82] проведено комплексное изучение системы RFe11Ti с различными P3 элементами. Для всех соединений на поликристаллических образцах измерены Мессбауэровские спектры, получены и проанализированы кривые намагничивания, температурные зависимости магнитной восприимчивости. Основные магнитные характеристики данной серии соединений по результатам указанных работ представлены в таблице 1.3 [83].

Таблица 1.3 Температуры Кюри T_c , намагниченность насыщения σ_s ,

полный магнитный момент соединения на формульную единицу M_S при

T=1,5 К, магнитный момент R атома M_R и теоретическое значение магнитного момента иона gJ для некоторых соединений типа RFe₁₁Ti.

R	<i>T_C</i> ,K	σ_S , Am ² /kg	$M_S, \mu_B/{ m f.u.}$	M_R , μ_B	gJ, μ_B
Y	516	138,02	1,569	0	0
Nd	547	147,28	21,273	2,71	3,3
Sm	585	141,36	19,118	0,55	0,7
Gd	601	84,91	12,462	-6,11	7,0
Tb	559	65,91	9,635	-8,93	9,0
Dy	534	66,37	9,360	-9,21	10,0
Но	510	64,69	9,582	-8,99	10,0

Температура Кюри имеет самое высокое значение в соединении с Gd. При переходе к соседним атомам ее значение заметно уменьшается. Следовательно, *3d-4f* межподрешеточное обменное взаимодействие также вносит определенный вклад и его нельзя считать малым.

Среди интерметаллических соединений RFe₁₁Ti со структурой типа ThMn₁₂ особый интерес вызывает SmFe₁₁Ti, которое обладает высокими значениями констант магнитокристаллической анизотропии и поля анизотропии $(K_1 = 4,5 \cdot 10^7 \, \text{Эрг/см}^3, H_a = 105 \, \text{к} \text{Э}$ при $T = 300 \, \text{K}$). Однако, данное соединение уступает Nd₂Fe₁₄B по значениям намагниченности насыщения.

Преодоление термодинамической нестабильности фазы типа ThMn₁₂ в сплавах, вызванной большими межатомными расстояниями между Fe в позициях *8i*, является одной из основных проблем использования соединений RFe₁₂ [33,34,84-86]. Для стабилизации фазы необходимо добавлять стабилизирующие элементы, такие как Ti, V, Si, Al, Cr и Mo [19,33,34,87-90]. Тi является одним из лучших стабилизаторов структуры типа ThMn₁₂, область гомогенности фазы лежит в пределах концентрации вокруг $x \approx 1$ в соединениях RFe_{12-x}Ti_x [87,88].

Частичное замещение атомов Fe в позициях 8i, дающих наибольший магнитный момент ($M_{Fe(8i)} > M_{Fe(8j)} > M_{Fe(0)}$), немагнитными стабилизирующими элементами значительно снижает намагниченность насыщения [20,48,49,84,87]. В работе [91] сравниваются магнитные свойства соединений RFe₁₁Ti и R₂Fe₁₄B для R=Y,Sm,Nd. Отмечается, что намагниченность насыщения соединения SmFe₁₁Ti на 20% ниже, чем у Nd₂Fe₁₄B. Эксперимент с монокристаллами Sm(Fe,Co)₁₂, полученными методом магнетронного напыления на подложку в виде пленок, показал, что намагниченность насыщения может превышать Nd₂Fe₁₄B путем замены Fe на атомы Co. Показано, что значения намагниченности насыщения μ_0M_s увеличились с 1,64 T для SmFe₁₂ до 1,78 T для Sm(Fe_{0.8}Co_{0.2})₁₂ [48,49].

В работе [92] было исследовано влияние гидрирования на магнитную анизотропию SmFe₁₁Ti. Обнаружено значительное улучшение фундаментальных характеристик: температуры Кюри, намагниченности насыщения и МКА.

Влияние гидрирования на магнитокристаллическую анизотропию монокристалла TbFe₁₁Ti, демонстрирующего спин-переориентационный переход выше комнатной температуры, изучалось ранее в работах [38,93,94]. При низких

температурах ферримагнитное соединение TbFe₁₁Ti обладает магнитной анизотропией плоскостного типа. При температуре T = 325 K происходит спинпереориентационный переход первого рода, в результате которого тип анизотропии меняется на одноосный. Частичное замещение атомов Fe на Co в соединении TbFe₁₁Ti уменьшает температуру спиновой переориентации и вызывает рост температуры Кюри.

В результате введения атомов Н в кристаллическую решетку соединения TbFe₁₁Ti увеличивается его температура Кюри, намагниченность насыщения, происходит усиление магнитной анизотропии подрешетки Tb, что приводит к исчезновению спин-переориентационного перехода в гидриде TbFe₁₁TiH.

Магнитные свойства исходных соединений R₂Fe₁₇ исследовались в работах [14,48,49,84,89,90,92]. Основные магнитные характеристики данной серии соединений представлены в таблице 1.4 по результатам работ [14,85,86].

Таблица 1.4 Температуры Кюри Тс, намагниченность насыщения σ_S , полный магнитный момент соединения на формульную единицу M_s при T=1.5K, магнитные моменты атомов $M_{\rm R}$ и $M_{\rm Fe}$ для соединений типа R_2 Fe₁₇

R	<i>T_C</i> ,K	σ_S , Am ² /kg	$M_S, \mu_B/{ m f.u.}$	M_R , μ_B	M_{Fe} , μ_B
Y	327	162,1	34,0	0	2,0
Nd	326	166,7	37,0	-	-
Sm	423	163,3	36,6	-	-
Gd	478	93,5	24,0	5,25	2,23
Tb	410	70,8	19,0	7,75	2,17
Dy	370	67,0	16,8	8,85	2,15
Но	335	64,8	14,8	-	-
Er	310	73,1	19,0	7,75	2,17
Tm	306	84,1	23,0	5,75	2,17
Lu	273	144,8	33,7	0	1,98

§1.4 Магнитокристаллическая анизотропия (МКА) в редкоземельных интерметаллидах

Явление магнитокристаллической анизотропии заключается в проявлении неодинаковости магнитных свойств вдоль различных кристаллографических осей редкоземельных интерметаллических соединений [9]. В зависимости ОТ направления намагничивания, в магнетиках наблюдается разница в ходе кривых намагничивания M = f(H). Вдоль некоторых направлений в кристалле намагничивание происходит очень легко и достигает насыщения в относительно слабых полях. Такие направления, при намагничивании вдоль которых затраты энергии минимальны, называют осями легкого намагничивания (ОЛН). Вдоль других направлений намагничивание затруднено и насыщение наблюдается в довольно сильных полях. Направления, при намагничивании вдоль которых затраты энергии максимальны, называются осями трудного намагничивания (ОТН). Минимум свободной энергии магнетика будет достигаться, когда вектор намагниченности M_s будет ориентирован вдоль ОЛН. Для того, чтобы сместить намагниченность в другое направление, необходимо совершить работу, которая переходит в потенциальную энергию магнетика.

Для того, чтобы физически интерпретировать и математически описать данное явление, было введено понятие энергии МКА, части внутренней энергии магнетика, которая рассматривается как некая функция от направления вектора спонтанной намагниченности по отношению к кристаллографическим осям. Физическая природа возникновения магнитокристаллической анизотропии – наличие анизотропных взаимодействий в кристалле, основными из которых являются квантовое спин-орбитальное взаимодействие и магнитное дипольное взаимодействие.

Энергия дипольного взаимодействия коллинеарных магнитных моментов зависит от их ориентации и является квадратичной функцией направляющих косинусов вектора намагниченности относительно кристаллографических осей.

Однако, величина этой энергии мала по сравнению с энергией МКА, получаемой из экспериментальных результатов. Поэтому следует учитывать квантовое спинорбитальное взаимодействие между спиновым и орбитальным моментами электрона, которое стремится установить эти векторы параллельно или антипараллельно друг другу. В свою очередь на орбитальное движение электронов атома сильно влияет кристаллическое поле соседних атомов, которое отражает симметрию кристаллической решетки. Любое изменение симметрии кристаллической структуры влияет на спины электронов через спин-орбитальное взаимодействие.

Рассмотрим зависимость энергии МКА путем разложения в ряд по степеням направляющих косинусов вектора намагниченности относительно осей кристалла. При этом она определяется типом симметрии кристалла. Для гексагональной структуры, показанной на рисунке 1.8, имеем:

$$E_a = K_1 \sin^2\theta + K_2 \sin^4\theta + K_3 \sin^6\theta + K_3' \sin^6\theta \cos^6\theta, \qquad (9)$$

где *θ* - угол между направлением вектора намагниченности и осью *c* [001], *φ* - угол между проекцией вектора намагниченности на базисную плоскость и осью *a* [100].



Рисунок 1.8 Схематичное изображение гексагональной ячейки кристалла

В случае тетрагональной структуры, показанной на рисунке 1.9, выражение для энергии магнитной анизотропии представляется в следующем виде:

$$E_a = K_1 \sin^2\theta + (K_2 + K_2' \cos 4\varphi) \sin^4\theta + (K_3 + K_3' \cos 4\varphi) \sin^6\theta, \tag{10}$$

где K_1, K_2, K_3 –константы анизотропии, K'_2, K'_3 - константы анизотропии в базисной плоскости [21].



Рисунок 1.9 Схематичное изображение тетрагональной ячейки кристалла

Выражения (9) и (10) для случаев гексагональной и тетрагональной симметрии определяют зависимость энергии магнитокристаллической анизотропии в отсутствие внешнего магнитного поля.

Тип симметрии кристалла задает направления легкого и трудного намагничивания. В зависимости от соотношения величин констант МКА, существует три принципиально разных конфигурации, показанные в таблице 1.5:

Тип анизотропии	Описание
«Легкая ось»	Предпочтительное направление вектора намагниченности расположено вдоль оси <i>с</i>
«Легкая плоскость»	Предпочтительное направление вектора намагниченности ориентировано в базисной плоскости перпендикулярно оси <i>с</i>
«Легкий конус»	Предпочтительное направление вектора намагниченности расположено под некоторым углом к оси <i>с</i>

Таблица 1.5 Возможные типы магнитокристаллической анизотропии

Сами величины констант МКА можно определить из экспериментально измеренных полевых зависимостей намагниченности [79]. Уравнение для свободной энергии магнетика во внешнем магнитном поле будет выглядеть следующим образом:

$$E = E_a - HM_S \cos \delta, \tag{11}$$

где E_a – энергия анизотропии, H - внешнее магнитное поле, M_S – спонтанный магнитный момент и δ - угол между направлением вектора внешним магнитным поля и направлением вектора намагниченности.

Анизотропия РЗ и переходных металлов имеет различную природу возникновения и обычно рассматривается отдельно. В рамках одноионной модели константы МКА редкоземельных интерметаллидов можно представить в следующем виде:

$$K_j = K_{jR} + K_{j3d},$$
 (12)

где *K_{jR}* и *K_{j3d}* - константы анизотропии РЗ и *3d*- подрешеток, соответственно. При изучении анизотропии *3d*- и *4f*-подсистем обычно предполагается, что анизотропия *3d*-подсистемы в соединениях с РЗ элементами Lu или Y одинакова [80].

33

Как уже было отмечено выше, свойства локализованных 4f-электронов задают магнитные свойства всей РЗ подрешетки. Направление магнитного момента формой *4f*-оболочки. пространственно-связано с Изменение ориентации магнитного момента связано с изменением распределения электронов в это распределение влияет пространстве. В свою очередь на величину электростатической энергии взаимодействия 4f-электронов с другими зарядами. При этом основной механизм магнитной анизотропии РЗ подрешетки связан с кристаллическим полем, которое действует на РЗ ион со стороны соседних ионов. Константы МКА напрямую зависят от его симметрии и величины [2,3,23].

ГЛАВА 2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В данной главе приведены методики, используемые в нашей работе для получения монокристаллических образцов редкоземельных интерметаллидов, а также их гидридов. Описаны применяемые методы измерения и расчета необходимых параметров для проведения комплексного анализа структурных и магнитных свойств исследуемых систем.

§2.1 Получение монокристаллических тонких пленок Sm(Fe,Co)_{12-x}Ti_x методом магнетронного напыления

Монокристаллические тонкие пленки $Sm(Fe,Co)_{12-x}Ti_x$ c различной концентрацией стабилизирующего элемента Ті (x= 0; 0.4; 0.6; 0.9; 1) были синтезированы в Центре магнитных и спинтронных материалов (CMSM) Национального Института Наук о Материалах (NIMS, г. Цукуба, Япония) при помощи технологии магнетронного напыления – нанесения покрытия в ультра высоковакуумной (Р = 10⁻⁷) системе магнетронного напыления. Данная система, представленная рисунке 2.1, обладает возможностью на совместного одновременного использования пяти различных мишеней.

Для получения образцов необходимых стехиометрических соотношений в настоящей работе стояла технологическая задача подбора режимов, поскольку при реализации процесса магнетронного распыления скорость распыления и количество осажденного на подложку вещества зависит от большого числа параметров: атомных масс распыляемых материалов мишеней, давления рабочего газа, температуры подложки, напряжения и тока разряда, глубины эрозии мишени и др. В ходе диссертационной работы были подобраны оптимальные технологические режимы для получения монокристаллических тонких пленок со структурой ThMn₁₂. Осаждение происходило в режиме работы на постоянном токе (DC), рабочим газом служил аргон.



Рисунок 2.1 Система магнетронного напыления в высоком вакууме.

Подбор технологических режимов для получения серии тонких пленок одинаковой толщины необходимых стехиометрий с различным содержанием стабилизирующего элемента титана происходил путем варьирования подаваемых на магнетронный распылитель напряжений, которые определяют энергию магнетронного разряда, при фиксированных значениях давления рабочего газа (P_{Ar} =10.8 мТорр), температуры подложки (T_{sub} =673К), составов и расположения мишеней относительно подложки, времени напыления.



Рисунок 2.2 Схематическое изображение структуры монокристаллической пленки Sm(Fe,Co,Ti)₁₂

Текстурированные монокристаллические пленки были получены на подложке из оксида магния MgO (100). Послойная структура образца схематично иллюстрирована на рисунке 2.2. Перед началом напыления поверхность подложки проходила процедуру ультразвуковой очистки последовательно В дистиллированной воде, ацетоне и этаноле. Затем сушилась и помещалась на основную медном держателе В камеру под вакуумом, где проходит предварительный нагрев до 873К. Используемый в нашей работе температурный режим технологического процесса подготовки подложки и напыления пленок показан на рисунке 2.3.

Первым в ходе процесса магнетронного напыления на разогретую до 673К подложку осаждался буферный слой ванадия V (001), толщиной порядка 10 нм. Данный промежуточный слой необходим для дальнейшего роста интерметаллида, поскольку он компенсирует несоответствия параметров решетки структуры ThMn₁₂ и MgO, тем самым исключая появление дислокаций механических напряжений, приводящих к нарушению структур пленок.


Рисунок 2.3 Температурный режим технологического процесса синтеза монокристаллов Sm(Fe,Co)_{12-x}Ti_x

(І-активация подложки, ІІ-процесс напыления, ІІІ-охлаждение)

Количественный химический состав полученных образцов контролировался при помощи метода рентгенофлуоресцентного анализа (XRF). Толщина пленок определялась путем анализа изображений микроструктуры, полученных методом кольцевой визуализации в темном поле в сканирующем просвечивающем электронном микроскопе.

В таблице 2.1 представлены полученные стехиометрии составов, а также толщины пленок. Несмотря на то, что все пленки напылялись в одинаковых условиях (температура подложки, расстояние между подложкой и мишенями, давление аргона, время напыления), присутствует небольшой разброс по величине толщины образцов 450–480 нм. Это связано с изменениями скорости распыления атомов с мишеней Fe, Sm и Ti по мере увеличения глубины зоны эрозии мишеней.

Для аттестации монокристаллических пленок системы Sm(Fe,Co)_{12-x}Ti_x в работе был проведен рентгеноструктурный дифракционный анализ с использованием оборудования Rigaku SmartLab XRD (NIMS, г. Цукуба, Япония). Параметры кристаллической решетки были рассчитаны методом Кохена с

использованием функции Нельсона-Рилея, подробно описанным в литературе [95-97].

Таблица 2.1 Составы полученных методом магнетронного напыления образцов системы Sm(Fe,Co)_{12-x}Ti_{x.}

Стехиометрический состав	Толщина пленки (нм)
$Sm(Fe_{0.8}Co_{0.2})_{11.9}$	483
Sm(Fe _{0.8} Co _{0.2}) _{11.5} Ti _{0.4}	479
Sm(Fe _{0.8} Co _{0.2}) _{11.3} Ti _{0.6}	456

Основой метода расчета параметров решетки являлось условие Брэгга, которое для тетрагональной структуры может быть описано следующим выражением:

$$sin^{2}\theta = A(h^{2} + k^{2}) + Bl^{2} + C\left\{10sin^{2}2\theta\left(\frac{1}{sin\theta} + \frac{1}{\theta}\right)\right\}$$
(25)
$$A = \pi \frac{\lambda^{2}}{4a^{2}}, \qquad B = \pi \frac{\lambda^{2}}{4c^{2}}, \qquad C = const$$

где λ - длина волны рентгеновского излучения (λ =1.54 A), *а* и *с* – параметры решетки. Коэффициенты A, B и C определялись методом наименьших квадратов по значениям углов Брэгга для различных плоскостей [98,99].

Микроструктура монокристаллических пленок Sm(Fe,Co)_{12-x}Ti_x с различной концентрацией титана была подробно исследована методом просвечивающей электронной микроскопии на приборе FEI Titan G2 80-200 (NIMS, г. Цукуба, Япония).

§2.2 Получение и гидрирование монокристаллических соединений TbFe_{11-x}Co_xTi и Dy₂(Fe, Al)₁₇

Исходные интерметаллические соединения TbFe_{11-x}Co_xTi (x = 0; 3; 4; 5), используемые в данной работе были изготовлены к.ф.-м.н. Скоковым К.П. на кафедре магнетизма физико-технического факультета Тверского государственного университета. Изготовление сплавов TbFe_{11-x}Co_xTi с различным содержанием кобальта проводилось при помощи метода индукционной плавки в среде аргона. Использовались исходные компоненты высокой чистоты (более 99%). На рисунке 2.4 представлен температурный режим технологического процесса. Нагретый расплав в течение 15 минут выдерживался при температуре порядка 1773 K (I). Образование зародышей кристаллов происходило в процессе резкого охлаждения наблюдался рост кристаллов (III). Слитки, подвергнутые такому процессу обработки, представляли собой сросток монокристаллов, разделенных порами. [74].



Рисунок 2.4 Температурный режим технологического процесса изготовления монокристаллов TbFe_{11-x}Co_xTi

Процесс гидрирования монокристаллов TbFe_{11-x}Co_xTi (рисунок 2.5) был осуществлен в Институте структурных исследований и низких температур, в лаборатории профессора Г. Друлиса (г. Вроцлав, Польша) с использованием водорода высокой чистоты. Водород был получен в результате разложения гидрида

LaNi₅H₆. Процесс проводился в температурном диапазоне 80 - 800 К. Образцы в течение четырех часов активировались (I) в вакууме $4 \cdot 10^{-4}$ Па при температуре T = 695 К. После охлаждения до комнатной температуры (II) в систему напускали водород при давлении до $2 \cdot 10^5$ Па (III). Нагретый в течение двух часов (IV) до температуры T = 623 К образец выдерживался в течение 12 часов (V), а затем медленно охлаждался (VI).



Рисунок 2.5 Температурный режим технологического процесса гидрирования монокристаллов TbFe_{11-x}Co_xTi

Содержание водорода в гидридах было рассчитано исходя из значения изменения давления в результате реакции поглощения водорода. Концентрация составила 1 атом на формульную единицу. Стоит отметить, что гидрирование не привело к разрушению монокристаллов, что позволило получить ценную информацию о магнитной анизотропии [79].

Исходное соединение $Dy_2Fe_{10}Al_7$ было получено к.ф.-м.н. Карпенковым А.Ю. на кафедре магнетизма физико-технического факультета Тверского государственного университета при помощи метода индукционной плавки в среде аргона. Были использованы исходные компоненты высокой чистоты (более 99%). Температурный режим технологического процесса показан на рисунке 2.6. После выплавки куски сплава были подвержены длительному процессу отжига (III) при температуре T = 1373 K в течение 72 часов с последующей закалкой в воду (IV).



Рисунок 2.6 Температурный режим технологического процесса синтеза Dy₂Fe₁₀Al₇

Процесс гидрирования соединения $Dy_2Fe_{10}Al_7$ (рисунок 2.7) проводился аналогично гидрированию TbFe_{11-x}Co_xTi с использованием водорода высокой чистоты. В начале процесса при T = 573 K была проведена процедура активации поверхности образца в течение порядка 20 часов (I). Затем образец был охлажден до комнатной температуры (II), после чего в систему напускали водород. Синтез гидрида $Dy_2Fe_{10}Al_7H_3$ проводился путем прямого поглощения водорода образцом при температуре 573 K и давлении 8·10⁶ Па. Нагретый образец выдерживался в течение 72 часов, после чего был охлажден до комнатной температуры (VI).

Содержание водорода рассчитывалось на основании процедуры дегидрирования. Данная процедура проводилась через 24 часа и через 1 год после приготовления гидрида. Было показано, что концентрация водорода составляет 3 атома водорода на формульную единицу.



Рисунок 2.7 Температурный режим технологического процесса гидрирования Dy₂Fe₁₀Al₇

Аттестация гидридов соединений $Dv_2Fe_{10}Al_7H_3$ И TbFe_{11-x}Co_xTiH₁ проводилась методом рентгеноструктурного фазового анализа (XRD) на дифрактометрах «ДРОН-2» (МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва) и «Bruker D8 Advance» (РУДН, г. Москва). В качестве источника рентгеновского излучения рентгеновские трубки с СиКа-излучением ($\lambda = 0,154$ нм). использовались Параметры элементарной ячейки определялись по отражениям в области углов $2\theta = 15^{\circ} - 105^{\circ}$.

§2.3 Методы изучения намагниченности и магнитной анизотропии.

Магнитные измерения образцов Sm(Fe,Co)_{12-x}Ti_x в нашем исследовании были проведены в Центре магнитных и спинтронных материалов (NIMS, г.Цукуба) с использованием сверхпроводящего квантового интерференционного магнитометра SQUID-VSM (Quantum Design Inc. MPMS3), а также системы измерения PPMS с опцией VSM (Quantum Design Inc., DynaCool) в интервале температур от 50 до 600 К в магнитных полях напряженностью до 140 кЭ.

Измерения магнитных свойств гидридов соединений Dy₂Fe₁₀Al₇H₃ и TbFe₁₁₋ _xCo_xTiH₁ были выполнены с использованием SQUID магнитометра (Quantum Design) на кафедрах физики низких температур и сверхпроводимости и физики магнитных явлений физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова. Магнитные измерения проводились в интервале температур от 5 до 300 К в магнитных полях напряженностью до 90 кЭ.

Значения констант МКА (К₁ и К₂) в нашем исследовании рассчитывались с помощью метода Сексмита-Томпсона по экспериментальным кривым намагничивания монокристаллов, измеренным вдоль направления трудной оси [79]. Ниже кратко изложена основная суть используемого метода.

С учетом выражений (9) и (10), пренебрегая анизотропией в базисной плоскости, общее выражение для свободной энергии магнетика гексагональной и тетрагональной структуры во внешнем магнитном поле можно записать в следующем виде:

$$E = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta - HM_S \cos \delta$$
(26)

Определим выражение для описания намагничивания вдоль трудного направления для двух случаях, когда ось легкого намагничивания совпадает с осью *с* и когда она лежит в базисной плоскости.

В первом случае, условие минимума производной от энергии можно записать в виде:

$$E' = 2K_1 \sin\theta \cos\theta + 4K_2 \sin^3\theta \cos\theta - HM_S \cos\theta = 0$$
(27)

Решения:

$$\cos \theta = 0$$

2K₁ sin θ +4K₂ sin³ θ - HM_S=0,

где sin $\theta = \frac{M_H}{M_S}$, *H* – напряженность эффективного магнитного поля, *M_H* – проекция вектора спонтанной намагниченности на направление поля.

Рассмотрим первый случай, когда ось легкого намагничивания (ОЛН) направлена вдоль оси *с*. Тогда процесс намагничивания кристалла вдоль трудной

оси в базисной плоскости будет описываться в неявном виде следующим выражением:

$$\frac{H}{M_H} = \frac{2K_1}{M_S^2} + \frac{4K_2}{M_S^4} M_H^2 \tag{28}$$

В другом случае, когда ось легкого намагничивания (ОЛН) лежит в базисной плоскости, процесс намагничивания кристалла вдоль трудной оси *с* будет описываться в неявном виде следующим выражением:

$$\frac{H}{M_H} = -\frac{2(K_1 + 2K_2)}{M_S^2} + \frac{4K_2}{M_S^4} M_H^2$$
(29)

Таким образом, значения констант магнитокристаллической анизотропии могут быть экспериментально рассчитаны из значений коэффициентов сдвига и наклона линейной функции $\frac{H}{M_H} = f(M_H^2)$, построенной по экспериментальным кривым намагничивания, измеренным вдоль направления трудной оси.

Существует еще один способ определения констант кристаллической анизотропии при помощи анализа кривых механического вращающего момента. Данные кривые измеряются при помощи специального магнитного анизометра и аналитически представляют собой функцию величины механического момента от угла между направлением приложенного магнитного поля и осью *с* кристалла $L(\theta_H)$. Обозначим за θ_M угол между направлением вектора намагниченности и осью с кристалла (рисунок 2.8).

$$\tau = HM_{S}sin(\theta_{H} - \theta_{M}) \tag{30}$$

В нашей работе магнитная анизотропия образцов тонких пленок $Sm(Fe,Co)_{12-x}Ti_x$ изучалась путем анализа кривых вращающего момента $L(\theta_H)$, полученных после обработки экспериментальных зависимостей сопротивления

Холла при вращения магнитных пленок в высоком поле H = 140 кЭ. Используемая методика для проведения измерений и расчета констант магнитокристаллической анизотропии детально описана в работе [100].



Рисунок 2.8 Схематическое изображение установки образцов для измерения сопротивления Холла магнитных пленок.

Константы одноосной магнитной анизотропии первого и второго порядка *K*₁ и *K*₂ оценивались в настоящей работе методом аппроксимации полученных кривых вращающего момента, согласно следующим выражениям:

$$E_a = K_1 sin^2(\theta_M) + K_2 sin^4(\theta_M)$$
(31)

$$\tau = -\frac{\partial E_a}{\partial \theta_M} = -(K_1 + K_2)\sin 2\theta_M + \frac{K_2}{2}\sin 4\theta_M$$
(32)

ГЛАВА З. ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ СТАБИЛИЗИРУЮЩЕГО ЭЛЕМЕНТА НА СТРУКТУРУ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ Sm(Fe,Co,Ti)12

свойств Одним регулирования механизмов ДЛЯ магнитных ИЗ редкоземельных интерметаллидов является допирование железной *3d*-подрешетки. Среди всех редкоземельных соединений типа RFe₁₁Ti, составы с легким Sm обладают редкоземельным элементом наивысшими значениями намагниченности насыщения. Добавление кобальта в 3d-подрешетку соединений Sm(Fe,Co)₁₁Ti положительно влияет на величину намагниченности насыщения, достигая максимальных значений при концентрации Со порядка 2-х атомов на формульную единицу. В связи с вышесказанным, в настоящей диссертационной работе в качестве одного из объектов исследования была выбрана система $Sm(Fe_{0.8}Co_{0.2})_{12-x}Ti_x$ с различной концентрацией титана в пределах от 0 до 1.

На данный этап работ были поставлены следующие задачи:

1. Синтез серии монокристаллических образцов интерметаллидов $Sm(Fe_{0,8}Co_{0,2})_{12-x}Ti_x$ с различной концентрацией стабилизирующего элемента титана (x = 0; 0.4; 0.6; 0.9; 1). Проведение фазового анализа полученной серии образцов с использованием средств атомно-силовой микроскопии.

2. Определение и анализ влияния концентрации титана на структурные параметры кристаллической решетки серии образцов.

3. Определение и анализ влияния концентрации титана на магнитные свойства серии образцов (намагниченность насыщения, поле анизотропии, температура Кюри, магнитокристаллическая анизотропия).

Особенности синтеза монокристаллических образцов Sm(Fe_{0,8}Co_{0,2})_{12-x}Ti_x методом магнетронного напыления, используемое оборудование и методики измерений и расчетов описаны во второй главе настоящей диссертационной

работы. В данной главе приводятся основные полученные результаты исследования структурных и магнитных свойств. Результаты данной части диссертационного исследования опубликованы в работах автора [41,101,102].

§3.1. Микроструктура соединений Sm(Fe,Co)12-xTix.

На рисунке 3.1 представлены полученные в диссертационной работе рентгеновские дифракционные спектры монокристаллических пленок $Sm(Fe_{0,8}Co_{0,2})_{12-x}Ti_x$. с различной концентрацией стабилизирующего элемента титана (x = 0; 0,4; 0,6; 0,9 и 1). Спектры были сняты с поверхностей монокристаллических пленок в θ - θ геометрии Брегга-Брентано (неподвижный образец с подвижным источником и детектором с вертикальной плоскостью гониометра).



Рисунок 3.1 Рентгеновские дифракционные спектры в логарифмическом масштабе для Sm(Fe_{0,8}Co_{0,2})_{12-x}Ti_x (x = 0; 0,4; 0,6; 0,9 и 1).

Заметно, что на всех исследуемых образцах присутствуют дифракционные пики высокой интенсивности (002) и (004), которые относятся к фазе 1:12, что доказывает монокристаллическую структуру пленок с тетрагональной осью с в направлении (001), ориентированной перпендикулярно плоскости пленки. Также присутствуют дифракционные пики малой интенсивности: *α*-Fe (002) и V (001).

В ходе проведения сравнительного анализа профилей дифракционных спектров, было замечено, что с ростом концентрации титана в соединениях $Sm(Fe_{0,8}Co_{0,2})_{12-x}Ti_x$ интенсивность пиков фазы 1-12 (002) и (004) уменьшается, в то время как интенсивность пика α -Fe увеличивается.

Также по мере увеличения концентрации титана, положение пика, соответствующего α -Fe смещается в сторону уменьшения значения угла 2θ , что может быть связано с частичным замещением Fe атомами Ti, металлический радиус которого больше. Данный эффект сообщался в литературных данных для Ti-замещенного α -Fe [103]. Положение пиков, соответствующих фазе 1-12, наоборот, смещается в сторону увеличения значения угла 2θ , в это же время нарушается их симметрия. В образце с наивысшим содержанием титана (x = 1) отчетливо заметны отдельные дифракционные пики, идентифицированные, как (110) и (220) фазы 1-7, что было подтверждено в ходе дальнейшего исследования микроструктуры, а именно проведения элементного анализа различных областей поперечного сечения пленки с помощью электронной микроскопии.

Для того, чтобы лучше понять эволюцию микроструктуры при последовательном увеличении концентрации титана, в настоящей работе образцы с содержанием титана x = 0,6 и x = 1 были выбраны для исследования методом сканирующей электронной микроскопии.

Микроструктура образца с концентрацией титана x = 0,6 однородна, как можно заметить на изображении поперечных сечений пленки, полученных методом HAADF на рисунке 3.3. Отчетливо выражена столбчатая структура, что характерно для соединений типа ThMn₁₂.

48



Рисунок 3.2 HAADF изображения микроструктуры пленки Sm(Fe_{0,8}Co_{0,2})_{11,3}Ti_{0,6} в двух различных сечениях.

Рисунок 3.3 иллюстрирует изображения микроструктуры сечений пленки Sm(Fe_{0,8}Co_{0,2})_{11,3}Ti_{0,6} для различных элементов, полученных методом рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (EDXS).



Рисунок 3.3 STEM/EDX изображения микроструктуры пленки Sm(Fe_{0,8}Co_{0,2})_{11,3}Ti_{0,6} для различных элементов (Sm, Co, Fe, Ti, MgO, и V).

Заметно, что распределение элементов однородно, за исключением небольших темных участков с низкой концентрацией Sm, сформированных в виде слоя фазы α -(Fe-Co-Ti) над буферным слоем V в момент начала магнетронного напыления интерметаллида. Было оценено, что средняя объемная доля второй фазы составляет менее 3%.

Сравним результат с изображениями сечений пленки Sm(Fe_{0,8}Co_{0,2})₁₁Ti. На рисунке 3.4 можно наблюдать неоднородность распределения различных элементов по всему сечению, что явным образом подтверждает наличие нескольких фаз.



Рисунок 3.4 STEM/EDX изображения микроструктуры пленки Sm(Fe_{0.8}Co_{0.2})₁₁Ti для различных элементов (Sm, Co, Fe, Ti, MgO, и V).

На рисунке 3.5 приведено HAADF-изображение сечения пленки Sm(Fe_{0,8}Co_{0,2})₁₁Ti с обозначениями соответствия областей идентифицированным фазам.



Рисунок 3.5 HAADF изображения микроструктуры пленки Sm(Fe_{0,8}Co_{0,2})₁₁Ti.

Можно заметить, что формирование областей фазы 1–7 над вытянутыми скоплениями областей с высокой концентрацией Sm инициирует дальнейший рост структуры типа ThMn₁₂. Измеренные значения процентного содержания элементов в различных областях приведены в таблице 3.1.

	Sm	Fe	Со	Ti
Sm (Fe-Co-Ti) ₁₂	8.1	71.0	13.1	7.2
Sm (Fe-Co-Ti)7	13.3	68.8	8.3	9.5
Sm	83.1	11.0	3.9	2.0
α-(Fe-Co-Ti)	1.5	76.9	13.7	7.8

Таблица 3.1 Фазовый состав пленки Sm(Fe_{0,8}Co_{0,2})₁₁Ti с указанием процентного содержания элементов

На изображениях микроструктуры пленки Sm(Fe_{0,8}Co_{0,2})₁₁Ti заметно, что формирование фазы 1:12 нарушается сразу непосредственно на подслое V, что может быть связано с возникновением дислокаций напряжений. Такие локальные участки напряжений кристаллической решетки могли возникнуть на границе слоев при достижении определенных значений параметров элементарной ячейки по мере увеличения концентрации титана. В следствии чего эпитаксиальное зарождение кубической структуры α -(Fe-Co-Ti) и структуры типа TbCu₇ стало более благоприятным.

Для точного определения параметров а и с тетрагональной ячейки для всех образцов в работе были дополнительно сняты рентгеновские дифракционные спектры в геометрии изменения углов χ и φ , при помощи вращения держателя с образцом в различных плоскостях (рисунок 3.6).



Рисунок 3.6 Фрагменты дифракционных спектров Sm(Fe_{0,8}Co_{0,2})_{11,3}Ti_{0,6} при различных углах χ и φ

Среди других дифракционных пиков для всех пленок наблюдались рефлексы (132) и (332), являющиеся характеристическими для фазы 1-12, что дополнительно подтвердило образование ThMn₁₂ структуры во всех исследуемых образцах.

На рисунке 3.7 (а-б) показано изменение параметров решетки а и с, осевого соотношения c/a и объема элементарной ячейки V_{эл} в зависимости от концентрации атомов Ті. Для сравнения цветом нанесены точки, соответствующие аналогичным параметрам для сплава соединения Sm(Fe_{0,8}Co_{0,2})₁₁Ti₁ (синим цветом), а также теоретически рассчитанные значения для соединения SmFe₁₁Ti (фиолетовым цветом).

Результаты рентгеноструктурного анализа показывают, что рост концентрации атомов титана не оказывает существенного влияния на параметр решетки с. Тем не менее параметр решетки а увеличивается от 0,842 нм (x = 0) до 0,848 нм (x = 1). Это приводит к анизотропному увеличению объема элементарной ячейки. Данная тенденция объясняется тем, что Ті замещает атомы Fe

преимущественно в позициях *8i*, которые расположены на ребрах базисной плоскости тетрагональной ячейки, при этом атомы Ti имеют больший атомный радиус, чем атомы Fe [33,34,99,104].



Рисунок 3.7 Параметры решетки *a*, *c* для пленок Sm(Fe_{0,8}Co_{0,2})_{12-x}Ti_x (*x* = 0; 0,4; 0,6 и 1) в сравнении с параметрами сплава соединения Sm(Fe_{0,8}Co_{0,2})₁₁Ti₁ [33] (синим цветом) и теоретическими значениями для структуры SmFe₁₁Ti [34] (фиолетовым цветом).

Ранее аналогичная тенденция наблюдалась для сплава соединения Sm(Fe_{0,8}Co_{0,2})_{12-x}Ti_x, в котором соотношение *с/а* уменьшалось с увеличением содержания Ti [105].



Рисунок 3.8 Осевое соотношение *с/а* для пленок Sm(Fe_{0,8}Co_{0,2})_{12-x}Ti_x (*x* = 0, 0.4, 0.6, и 1) в сравнении с параметрами сплава соединения Sm(Fe_{0,8}Co_{0,2})₁₁Ti₁ [33] (синим цветом) и теоретическими значениями для структуры SmFe₁₁Ti [34] (фиолетовым цветом).

Полученное в данной работе значение осевого соотношение c/a для пленки, с концентрацией Ті x = 1 (c/a = 0,570) выше, чем для аналогичного сплава поликристаллического Sm(Fe_{0,8}Co_{0,2})₁₁Ti (c/a = 0,559) [33] и теоретического значения для структуры SmFe₁₁Ti (c/a = 0,552) [34]. Можно предположить, что более высокая энергия напыляемых частиц, обусловленная разницей в кинетике процессов магнетронного напыления и плавления, делает возможным образование фазы 1:12 с более высоким значением осевого соотношения c/a.

В сплавах Sm-Fe-Co-Ti область гомогенности фазы 1-12 находится в элемента пределах концентрации стабилизирующего 0.9 < x < 1.1. При дальнейшем сокращении числа атомов Ті происходит уменьшение параметра а элементарной ячейки при сохранении параметра с. При определенном соотношении с/а другие фазы становятся более энергетически выгодными. Теоретические расчеты [34,104] на основе теории функционала плотности подтверждают, что необходимая энергия фазообразования сильно коррелирует с параметрами решетки а и с.

§3.2. Магнитные свойства соединений Sm(Fe,Co)12-xTix

Исследования влияния концентрации стабилизирующего элемента на магнитные свойства соединений Sm(Fe,Co)_{12-x}Ti_x проводилось в диссертационной работе на монокристаллических однофазных образцах с содержанием титана x = 0; 0,4 и 0,6. Рассматривались такие параметры, как намагниченность насыщения M_s , поле анизотропии, температура Кюри.

На Рисунке 3.9 (а-в) показаны зависимости намагниченности в направлении легкой (перпендикулярно плоскости пленки) и трудной (в плоскости пленки) оси однофазных образцов Sm(Fe_{0,8}Co_{0,2})_{12-x}Ti_x при комнатной температуре 300 К. Видно, что все представленные пленки обладают сильной перпендикулярной магнитной анизотропией. Во всех образцах намагниченность вдоль легкой оси быстро выходит на насыщение в полях порядка 10 кЭ.



Рисунок 3.9 Кривые намагничивания пленок Sm(Fe_{0,8}Co_{0,2})_{12-x}Ti_x для (а) x = 0, (б) x = 0.4 и (в) x = 0.6 при 300 К

(с учетом размагничивающего фактора) в полях до 70 кЭ.

В ходе работы было установлено, что намагниченность насыщения в соединениях Sm(Fe_{0,8}Co_{0,2})_{12-x}Ti_x линейно уменьшается с увеличением концентрации атомов Ti.

На рисунке 3.10 приведена полученная концентрационная зависимость намагниченности насыщения при комнатной температуре. Поскольку в нашем исследовании образцы пленок с содержанием титана более 5 ат. % не обладали структурной устойчивостью и, как следствие, получились многофазными, то значение намагниченности при концентрации титана, попадающей в область гомогенности фазы 1:12 для сплавов было взято из литературных данных [33] для соединения Sm(Fe_{0.8}Co_{0.2})₁₁Ti (на графике выделено красным цветом).



Рисунок 3.10 Зависимость намагниченности насыщения от концентрации стабилизирующего элемента Ті при 300 К в пленках Sm(Fe_{0,8}Co_{0,2})_{12-x}Ti_x, красным цветом обозначено значение для сплава соединения Sm(Fe_{0,8}Co_{0,2})₁₁Ti [33].

Горизонтальными линиями на рисунке 3.10 отмечены значения намагниченности насыщения M_S соединений Nd₂Fe₁₄B [10] и SmCo₅ [106]. Таким образом, установлено, что при комнатных температурах намагниченность насыщения M_S магнитных материалов на основе Sm (Fe_{0,8}Co_{0,2})_{12-x}Ti_x превосходит значение Nd₂Fe₁₄B и SmCo₅, начиная с концентраций титана менее x = 0,5.

Температурная стабильность магнитных свойств является одной из важнейших характеристик магнитных материалов, которая напрямую зависит от значения температуры Кюри. Для определения температур Кюри исследуемых образцов в работе были сняты температурные зависимости намагниченности насыщения в диапазоне температур от 5 до 700 К.

На рисунке 3.11 представлены высокотемпературные зависимости намагниченности насыщения для серии образцов Sm(Fe_{0,8}Co_{0,2})_{12-x}Ti_x. Опытным путем для каждого образца установлены значения температур рекристаллизации, разрушения фазы ThMn₁₂, при которых намагниченность насыщения начинает возрастать с ростом объемного содержания кубической фазы железа в структуре образца ($T_{\kappa p} = 575$ K для x = 0, $T_{\kappa p} = 625$ K для x = 0.4 и $T_{\kappa p} = 760$ K для x = 0.6)



Рисунок 3.11 Температурные зависимости намагниченности насыщения пленок Sm(Fe_{0,8}Co_{0,2})_{12-x}Ti_x в высокотемпературной области (300 K – 800 K).

На графиках видно, что добавление атомов титана благоприятно сказывается на повышение температуры рекристаллизации фазы в исследуемых образцах. Стоит отметить, что в образце без титана происходит более резкий рост намагниченности.

Полученные температурные зависимости намагниченности насыщения в широком диапазоне температур, включая низкотемпературную область (5 К – 300 К) показаны на рисунке 3.12.



Рисунок 3.12 Температурные зависимости намагниченности насыщения пленок Sm(Fe_{0,8}Co_{0,2})_{12-x}Ti_x (*x*=0; 0,4 и 0,6) в сравнении с Nd₂Fe₁₄B и SmCo₅.

В настоящей работе была проведена оценка значений температуры Кюри для исследуемых образцов. Для этого полученные зависимости намагниченности насыщения были аппроксимированы функцией, предложенной Кузьминым в [107] для описания формы кривой намагниченности насыщения в области температур от 0 К до температуры Кюри *T_C*.

$$m(\tau) = \left[1 - s\tau^{3/2} - (1 - s)\tau^{5/2}\right]^{1/3}$$
(33)

где $\tau = \left(\frac{T}{T_C}\right)$, $m(\tau) = \left(\frac{M_S}{M_S(0)}\right)$, s – параметр формы кривой.

Рассчитанные кривые, показанные пунктирными линиями, хорошо согласуются с экспериментальными данными. Определенный параметр формы кривой s = 0,6. Это значение характерно для интерметаллидов с высоким содержанием железа [107].



Рисунок 3.13 Кривые намагничивания, измеренные в направлении легкой и трудной оси для пленки Sm(Fe_{0,8}Co_{0,2})_{11,3}Ti_{0,6} при комнатной температуре в поле до 13 Тл.

Поле анизотропии H_a оценивалось как точка пересечения на кривой M(H), в которой намагниченность вдоль трудной оси выходит на насыщение (рисунок 3.13). Для построения температурных зависимостей полей анизотропии в настоящей работе были проведены измерения намагниченности пленок Sm(Fe_{0,8}Co_{0,2})_{12-x}Ti_x вдоль трудной оси в высоких полях до 130 кЭ при различных температурах.



Рисунок 3.14 Температурные зависимости полей анизотропии пленок Sm(Fe_{0,8}Co_{0,2})_{12-x}Ti_x в сравнении с Nd₂Fe₁₄B

На рисунке 3.14 представлены рассчитанные температурные зависимости полей анизотропии H_a . Видно, что с уменьшение концентрации Ті поле анизотропии повышается до значения 120 кЭ в образце Sm(Fe_{0,8}Co_{0,2})₁₂ при комнатной температуре. Стоит отметить, что значения полей анизотропии соединений Sm(Fe_{0,8}Co_{0,2})_{12-x}Ti_x выше, чем у Nd₂Fe₁₄B во всем диапазоне температур.

Полученные в ходе выполнения нашей работы данные о магнитных характеристиках серии образцов Sm(Fe_{0,8}Co_{0,2})_{12-x}Ti_x с различной концентрацией стабилизирующего элемента представлены ниже в виде сводной таблицы 3.2, в сравнении с аналогичными параметрами для соединения Nd₂Fe₁₄B и SmCo₅.

Соединение	$4\pi M_{\rm S}$ (κΓc)	На (кЭ)	<i>Т</i> с (К)
Sm(Fe _{0,8} Co _{0,2}) _{11,3} Ti _{0,6}	15,5	87	730
Sm(Fe _{0,8} Co _{0,2}) _{11,5} Ti _{0,4}	16,3	100	750
Sm(Fe _{0,8} Co _{0,2}) ₁₂	18,4	120	800
$Nd_2Fe_{14}B$	16,1	61	588

Таблица 3.2 Магнитные свойства Sm(Fe_{0.8}Co_{0.2})_{12-x}Ti_x при 300K

По мере увеличения концентрации титана в Sm(Fe,Co)_{12-x}Ti_x наблюдается уменьшение температуры Кюри T_C , что обусловлено изменением 3d-3d обменного взаимодействия. Рассчитанные в диссертационной работе значения расстояний Fe-Fe (таблица 3.3), основанные на [35], показали увеличение межатомных расстояний с ростом содержания титана в железной подрешетке соединений Sm(Fe,Co)_{12-x}Ti_x. С увеличением расстояния пропорционально уменьшается перекрытие волновых функций 3d-электронов и, следовательно, 3d-3d обменное взаимодействие, величиной которого определяется температура Кюри T_C .

Таблица 3.3 Расстояния между атомами Fe-Fe в позициях 8*i*, 8*j* и для соединений Sm(Fe,Co)_{12-x}Ti_{x.}

Концентрация Ті (<i>x</i>)	<i>d</i> _{8i} (нм)	d_{8j} (HM)	<i>d</i> (нм)
0	0,2700	0,2564	0,2493
0,4	0,2706	0,2571	0,2498
0,6	0,2710	0,2576	0,2502

§3.3. Магнитокристаллическая анизотропия соединений Sm(Fe,Co)_{12-x}Ti_x

Исследование природы и механизмов возникновения магнитокристаллической анизотропии в редкоземельных интерметаллидах является важной задачей для физики магнитных явлений.

В нашей работе были впервые определены концентрационные зависимости констант магнитной анизотропии серии соединений $Sm(Fe_{0,8}Co_{0,2})_{12-x}Ti_x$ с низкой концентрацией титана (*x*<1).

На рисунке 3.15 показаны расчитанные температурные зависимости констант анизотропии первого и второго порядка K_1 и K_2 . Видно, что K_1 резко возрастает с уменьшением концентрации атомов Ті во всем диапазоне температур.



Рисунок 3.15 Температурные зависимости констант одноосной анизотропии первого и второго порядка *K*₁ и *K*₂ для соединений Sm(Fe_{0.8}Co_{0.2})_{12-x}Ti_x (*x*=0; 0,4 и 0,6).

Константы анизотропии определяют магнитные фазовые диаграммы в зависимости от направлений легкого намагничивания (плоская, одноосная или конусная) [108,109]. Соотношение величин и знаки констант магнитокристаллической анизотропии K_1 и K_2 подтверждают наличие анизотропии типа «легкая ось» во всех исследуемых образцах Sm(Fe_{0,8}Co_{0,2})_{12-x}Ti_x. Одноосная анизотропия (ось *c*) возникает, при условиях (1) $K_2 > 0$ и K₁/|K₂| > 0, или (2) $K_2 < 0$ и $K_1/|K_2| > 2$, которые выполняются во всех системах, как показано на рисунке 3.17.

В рамках одноионной модели суммарная константа соединения состоит из суммы констант редкоземельной и 3d-подрешетки. Используя данные по магнитным свойствам соединений Y(Fe,Co)Ti [63], мы рассчитали константы магнитокристаллической анизотропии для редкоземельной подрешетки ионов Sm (K_R) , представленные в таблице 3.4.

Таблица 3.4 Константы магнитокристаллической анизотропии K_1 , K_R и K_{3d} для различной концентрации титана при T = 5 К.

Соединение	K_1	K _R	K _{3d}	Тип анизотропии
$Sm(Fe_{0,8}Co_{0,2})_{12}$	11,86	9,92	1,94	легкая плоскость
Sm(Fe _{0,8} Co _{0,2}) _{11,6} Ti _{0,4}	5,22	3,35	1,87	легкая плоскость
Sm(Fe _{0,8} Co _{0,2}) _{11,2} Ti _{0,6}	3,69	1,85	1,84	легкая плоскость

На рисунке 3.16 представлена концентрационная зависимость константы анизотропии K_1 и константы РЗ подрешетки для соединений Sm(Fe_{0,8}Co_{0,2})_{12-x}Ti_x.



Рисунок 3.16 Концентрационные зависимости констант магнитокристаллической анизотропии всего соединения K_I и РЗ подрешетки K_{Sm} для Sm(Fe_{0,8}Co_{0,2})_{12-x}Ti_x при T = 5 K.

РЕЗУЛЬТАТЫ ПО ГЛАВЕ 3

• Методом магнетронного напыления были успешно синтезированы монокристаллические образцы Sm(Fe_{0,8}Co_{0,2})_{12-x}Ti_x с различной концентрацией стабилизирующего элемента титана (*x*<1).

• Проведена оценка влияния концентрации стабилизирующего элемента Ті на параметры кристаллической структуры монокристаллических пленок Sm(Fe_{0,8}Co_{0,2})_{12-x}Ti_{x.} Показано, что с ростом концентрации титана происходит анизотропное возрастание объема элементарной ячейки за счет увеличения параметра решетки *а* в базисной плоскости при сохранении параметра *с* тетрагональной структуры.

• Впервые определены температурные зависимости намагниченности насыщения M_s , поля анизотропии H_a и констант магнитокристаллической анизотропии K_1 и K_2 для серии монокристаллических пленок Sm(Fe_{0,8}Co_{0,2})_{12-x}Ti_x с пониженным содержанием стабилизирующего элемента титана (x < 1). Найдено, что соединения Sm(Fe_{0,8}Co_{0,2})_{12-x}Ti_x с концентрацией стабилизирующего элемента x < 0,5 превосходят по магнитным свойствам Nd-Fe-B и являются перспективными для применения.

• Обнаружено уменьшение температуры Кюри с ростом концентрации титана в соединениях Sm(Fe_{0,8}Co_{0,2})_{12-x}Ti_x, что объясняется уменьшением перекрытия волновых функций 3*d*-электронов и уменьшением 3*d*-3*d* обменного взаимодействия, благодаря увеличению межатомного расстояния между атомами Fe.

ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ ГИДРИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ ТЬFe_{11-x}Co_xTi

Внедрение легких атомов (H, N) в кристаллическую решетку наряду с замещением железной подрешетки является одним из существенных механизмов для регулирования магнитных свойств редкоземельных интерметаллидов в следствие изменения локального окружения редкоземельных ионов. В данной части диссертационной работы в качестве объекта исследования была выбрана система гидридов ферримагнитных соединений на основе тяжелого редкоземельного элемента тербия TbFe_{11-x}Co_xTiH с различной концентрацией кобальта (x = 0, 3, 4, 5).

Были поставлены следующие задачи:

1. Проведение анализа влияния гидрирования и замещения в железной подрешетке кобальтом на структурные параметры кристаллической решетки серии образцов TbFe_{11-x}Co_xTiH.

2. Определение и анализ влияния гидрирования на магнитные свойства серии образцов TbFe_{11-x}Co_xTiH (намагниченность насыщения, поле анизотропии, магнитокристаллическая анизотропия).

Технологии синтеза и гидрирования монокристаллических образцов TbFe_{11-x}Co_xTiH, используемое оборудование, методики измерений и расчетов описаны во второй главе настоящей диссертационной работы. В данной главе приводятся основные полученные результаты исследования структурных и магнитных свойств этих соединений. Результаты данной части диссертационного исследования опубликованы в работах автора [110-112].

§4.1 Влияние гидрирования на структурные параметры соединений TbFe_{11-x}Co_xTi

Аттестация исходных образцов TbFe_{11-х}Co_xT с различным содержанием кобальта и гидридов проводилась методом рентгеноструктурного фазового анализа с использованием дифрактометра Bruker D8 Advance. В качестве источника рентгеновского излучения использовалась трубка с СиКа излучением ($\lambda = 0,154$ нм). Параметры элементарной ячейки определялись по отражениям в области углов $2\theta = 20^{\circ}$ -120°.



Рисунок 4.1 Рентгенограмма соединения TbFe7Co4TiH.

На рисунке 4.1 для примера показана полученная в работе рентгенограмма для образца TbFe₇Co₄TiH. Синим цветом на рисунке обозначен исходный профиль интенсивности, красным цветом нанесен профиль, полученный в результате аппроксимации по методу Ритвельда. Для данного уточнения в работе применялся программный пакет TOPAS 6.0. Как видно из рисунка по незначительным пикам

кривой отклонения (обозначена серым цветом), в ходе обработки достигнута высокая точность аппроксимации. Цветными рисками внизу рисунка обозначены позиции всех пиков идентифицированных в образце фаз. По результатам анализа рентгенограмм серии соединений, для всех из них были идентифицированы основные пики фазы 1-12.

Видно, что в области углов $2\theta = 40-42^{\circ}$ наблюдаются широкие пики, которые не являются характерными для фазы 1-12. Наличие такой особенности объясняется возможным присутствием в данных соединениях фазы Tb(Fe,Co)₁₀Ti. В литературных данных имеются сведения о наличии фазы стехиометрии 1-11 для соединений с тяжелыми P3 элементами гадолинием и диспрозием [113,114]. В кристаллической решетке фазы 1-11 также имеются октаэдрические пустоты, которые образованы 2-мя атомами P3 элементов и 4-мя атомами железа в позициях *8j*. Поэтому по аналогии с основной фазой Tb(Fe,Co)₁₁Ti возможно внедрение атомов H на позиции *2b*.

Фаза	Группа _	Содержание фазы в <i>Wt</i> %			
		<i>x</i> =0	<i>x</i> =3	<i>x</i> =4	<i>x</i> =5
Tb(Fe,Co)11TiH	I4/mmm	93,5	91,5	89,3	83,6
Tb(Fe,Co) ₁₀ TiH	P4/mbm	4,1	4,8	5,3	9,2
α-Fe	Im-3m	1,2	0,9	1,5	1,7
Fe ₂ Ti	P63/mmc	1,2	2,8	3,9	5,5

Таблица 4.1. Фазовый состав в соединениях TbFe_{11-x}Co_xTiH (x=0, 3, 4, 5).

В таблице 4.1 приведены процентные количественные соотношения идентифицированных фаз для гидрированных соединений TbFe_{11-x}Co_xTiH. Таким образом, проведенный в настоящей работе фазовый анализ на основе обработки рентгеновских спектров показал наличие основной фазы (>83%) с кристаллической структурой типа ThMn₁₂ во всех гидридах серии TbFe_{11-x}Co_xTiH. Стоит отметить,

что обнаружено присутствие незначительного кол-ва вторичных фаз: α -Fe, Fe₂Ti, а также Tb(Fe,Co)₁₀TiH.

Из таблицы 4.1 можно заметить, что с ростом содержания кобальта наблюдается увеличение процентного содержания вторичных фаз. Таким образом, установлено, что повышение концентрации кобальта негативно сказывается на структурную стабильность.

На основании данных рентгеновских спектров были рассчитаны параметры кристаллической решетки как в исходных соединениях TbFe_{11-x}Co_xTi (x = 0; 3; 4; 5), так и в гидридах. На рисунке 4.2 представлены полученные в диссертационной работе концентрационные зависимости параметров решетки *a* и *c*. Видно, что при замещении железа на кобальт оба параметра решетки и соответствующий объем элементарной ячейки уменьшаются. Это связано с тем, что атом кобальта обладает меньшим ионным радиусом (0,74 Å) по сравнению с железом (0,76 Å) [115]. Из графика заметно, что параметр решетки *a* уменьшается с большей скоростью, чем *c*.



Рисунок 4.2 Параметры кристаллической решетки *а* и *с* для соединений TbFe_{11-x}Co_xTi и TbFe_{11-x}Co_xTiH.

Таблица 4.2 иллюстрирует результаты исследования структурных параметров серии образцов TbFe_{11-x}Co_xTiH (x = 0, 3, 4, 5), а именно: значения параметров решетки a, c, объем элементарной ячейки V, относительное изменение объема элементарной ячейки при гидрировании $\Delta V/V$ и осевое соотношение c/a. По результатам видно, что осевое соотношение не изменяется. Следовательно, гидрирование приводит к изотропному увеличению объема элементарной ячейки 0.3-0.5%. научным Данный результат соответствует предыдущим на исследованиям, где отмечается, что в что результате гидрирования соединений RFe₁₁Ti увеличение объема элементарной ячейки не превышает 1% при сохранении структуры [39,42].

Таблица 4.2. Параметры решетки *a*, *c*, объем элементарной ячейки *V*, изменение объема элементарной ячейки при гидрировании $\Delta V/V$ и осевое соотношение *c/a* в соединениях TbFe_{11-x}Co_xTi и TbFe_{11-x}Co_xTiH (*x* = 0, 3, 4, 5).

Соединение	a (Å)	<i>c</i> (Å)	c/a	$V(Å^3)$	$\Delta V/V(\%)$
TbFe ₁₁ Ti	8,519	4,786	0,56	348,4	-
TbFe ₁₁ TiH	8,542	4,798	0,56	350,1	0,5
TbFe ₈ Co ₃ Ti	8,505	4,774	0,56	345,3	
TbFe ₈ Co ₃ TiH	8,521	4,782	0,56	347,2	0,5
TbFe7C04TiH	8,507	4,774	0,56	345,5	-
TbFe ₆ Co ₅ Ti	8,475	4,763	0,56	342,1	-
TbFe ₆ Co ₅ TiH	8,486	4,766	0,56	343,2	0,3

§4.2 Экспериментальные исследования намагниченности соединений TbFe_{11-x}Co_xTiH

Исследования влияния гидрирования на магнитные свойства соединений TbFe_{11-x}Co_xTiH проводилось в диссертационной работе на монокристаллических
образцах с содержанием кобальта *x* = 3; 4; 5. Рассматривались такие параметры, как намагниченность насыщения и поле анизотропии.

Для исследования магнитных свойств данных соединений были выполнены изотермические измерения полевых зависимостей намагниченности в магнитных полях до 90 кЭ в области температур 5 - 300 К вдоль различных кристаллографических направлений. Измерения проводились на установках PPMS-9T (Quantum Design), а также VSM (Lake Shore).

На рисунке 4.3 показаны полученные в работе полевые зависимости намагниченности в направлениях легкой и трудной осей гидрида TbFe₈Co₃TiH при различных температурах от 5 до 300 К. Данные кривые были построены после корректировки экспериментальных данных с учетом размагничивающего фактора для образца. Видно, что осью трудного намагничивания является тетрагональная ось c, а осью легкого намагничивания является ось a, лежащая в базисной плоскости. Намагниченность вдоль легкой оси быстро выходит на насыщение в полях порядка 10 кЭ. При намагничивании вдоль трудного направления поля 90 кЭ недостаточно для насыщения при температурах до 250 К.

Заметно, что гидрид обладает сильной анизотропией типа легкая плоскость. Эффективное поле магнитной анизотропии по предварительным оценкам составляет $H_a = 160$ кЭ при T = 5 К. С возрастанием температуры поле анизотропии уменьшается и достигает значения $H_a = 94$ кЭ при T = 300 К.

Аналогичные измерения были проведены на составах гидридов TbFe₇Co₄TiH и TbFe₆Co₅TiH (рисунки 4.4-4.5). Направление трудной оси намагничивания в данных соединениях совпадает с кристаллографической осью с, а направление легкой оси намагничивания лежит в базисной плоскости, аналогично соединению TbFe₈Co₃TiH. Однако на экспериментальных кривых можно наблюдать отличия по значениям величин намагниченности насыщения и эффективных полей анизотропии.



Рисунок 4.3 Кривые намагничивания гидрида TbFe₈Co₃TiH, измеренные в направлении легкой и трудной осей при различных температурах в поле до 90 кЭ.

74



Рисунок 4.4 Кривые намагничивания гидрида TbFe₇Co₄TiH, измеренные в направлении легкой и трудной осей при различных температурах в поле до 90 кЭ.

75



Рисунок 4.5 Кривые намагничивания гидрида TbFe₆Co₅TiH, измеренные в направлении легкой и трудной осей при различных температурах в поле до 50 кЭ.

76



Рисунок 4.6 Температурные зависимости намагниченности насыщения *Ms* для соединения TbFe₈Co₃TiH.

У всех гидридов в диапазоне температур от 5 до 300К наблюдается рост величины намагниченности насыщения с увеличением температуры, что характерно для ферримагнетиков. В ферримагнитных соединениях магнитные моменты подрешеток Tb и Fe-Co ориентированы антиколлинеарно.

Сильная подрешетка металла демонстрирует Вейсовский характер температурной зависимости (намагниченность медленно убывает с ростом температуры). В то же время намагниченность слабой РЗМ подрешетки (направленная навстречу намагниченности *3d*-подрешетки) быстро убывает с ростом температуры. Таким образом, полная намагниченность ферримагнетика возрастает с повышением температуры, что можно наблюдать для всех соединений TbFe_{11-x}Co_xTiH. На рисунке 4.6. для примера показана температурная зависимость намагниченности насыщения для TbFe₈Co₃TiH.

Согласно квантовомеханическим расчетам теоретическое значение магнитного момента иона Tb^{3+} составляет $gJ=9\mu_{B.}$ В случае ферримагнитного соединения намагниченность *3d*-подрешетки можно рассчитать по формуле:

$$M_{3d} = M_{tot} + M_R \tag{34}$$

Тогда для состава TbFe₈Co₃TiH магнитный момент *3d*-подрешетки $M_{3d} = 21,6\mu_B$. Сравним данное значение с теоретически рассчитанным для подрешетки Fe₈Co₃. Согласно литературным данным [9] магнитный момент иона кобальта равен $M_{Co}=1,8\mu_B$, а магнитный момент иона железа равен $M_{Fe}=2\mu_B$. Следовательно $M_{3d} = 3.1,8+8.2=21,4\mu_B$, что хорошо согласуется с экспериментальным значением магнитного момента железной подрешетки, полученным в нашей работе.

Известно [116], что при внедрении атомов кобальта в железную подрешетку в системе Tb(Fe,Co)₁₁Ti происходит возрастание величины температуры Кюри T_c . Это объясняется тем, что интегралы обменного взаимодействия в случае атомов Fe и Co имеют разные знаки. Постепенно при замещении атомов железа на кобальт положительное обменное взаимодействие в *3d*-подрешетке возрастает, вследствие чего возрастает и значение температуры Кюри. Стоит отметить, что у гидридов соединений Tb(Fe,Co)₁₁TiH, изучаемых в нашей работе, значения температур Кюри выше, чем температуры дегидрирования. По этой причине значения температур Кюри гидридов не были определены.

Температурные зависимости намагниченности насыщения соединения TbFe₇Co₄Ti и его гидрида показаны на рисунке 4.7. Также на рисунке показаны значения намагниченности TbFe₁₁Ti и его гидрида при температуре 5 К. Из рисунка видно, что гидрирование соединения TbFe₇Co₄Ti приводит к возрастанию магнитного момента на величину порядка $2\mu_B$. Видно, что данное значение практически не изменяется с ростом температуры.

Схожее поведение намагниченности ранее наблюдалось при гидрировании соединений Er(Fe,Co)₁₁TiH [39] и Ho(Fe,Co)₁₁TiH [42,118].



Рисунок 4.7 Температурные зависимости намагниченности насыщения для соединений TbFe₇Co₄Ti и их гидридов TbFe₇Co₄TiH.

Для уточнения типа анизотропии в гидридах в работе были проведены измерения кривых намагничивания вдоль трех ортогональных кристаллографических направлений. На рисунке 4.8 представлены полевые зависимости намагниченности для соединения TbFe₇Co₄TiH в различных кристаллографических направлениях.

Видно, что в двух из трех ортогональных направлений кривые намагничивания быстро выходят на насыщение, что позволяет нам сделать вывод о наличии анизотропии типа легкая плоскость в соединении. Аналогичное поведение наблюдалось и в других гидридах.



Рисунок 4.8 Полевые зависимости намагниченности гидрида TbFe₇Co₄TiH для (а) трех ортогональных направлений при *T*=300K (1) $H \parallel c \ (\theta = 0^{\circ}), \ (2) \ H \perp c \ (\theta = 90^{\circ}, \ \varphi = 90^{\circ}), \ (3) \ H \perp c \ (\theta = 90^{\circ}, \ \varphi = 0^{\circ})$ (б) для различных направлений $0^{\circ} < \theta < 90^{\circ}$.

§4.3 Константы магнитной анизотропии соединений TbFe_{11-x}Co_xTiH

Как известно, гидрирование редкоземельных интерметаллидов оказывает значительное влияние на магнитокристаллическую анизотропию. В нашей работе мы провели расчеты констант магнитокристаллической анизотропии для соединений TbFe_{11-x}Co_xTiH (x=3, 4 и 5) по методу Сексмита-Томпсона исходя из полученных экспериментальных зависимостей намагничивания вдоль трудной оси (рисунки 4.3-4.5). Известно, что в гидриде TbFe₁₁TiH наблюдается усиление плоскостной магнитокристаллической анизотропии. Ранее было найдено, что при T = 5 K константа K_1 гидрида TbFe₁₁TiH в 2 раза превышает K_1 исходного соединения [38].

На рисунке 4.8 представлены температурные зависимости констант анизотропии K_1 и K_2 для соединений TbFe_{11-x}Co_xTiH, построенные по результатам наших расчетов. Данные зависимости сравниваются с аналогичными для исходных соединений TbFe_{11-x}Co_xTi, исследованных в работе [23]. Исходные соединения TbFe₈Co₃Ti и TbFe₇Co₄Ti обладают анизотропией типа легкая плоскость, при дальнейшем увеличении концентрации кобальта в TbFe₆Co₅Ti константа K_1 меняет знак и наблюдается анизотропия типа легкая плоскость.

Для всех гидридов выполняются следующие условия соотношения для рассчитанных в ходе работы констант магнитокристаллической анизотропии:

$$K_1 < 0,$$
$$K_1 + 2K_2 < 0.$$

что подтверждает наличие анизотропии типа «легкая плоскость».



Рисунок 4.9 Температурные зависимости констант анизотропии K_1 и K_2 для соединений TbFe_{11-x}Co_xTi и TbFe_{11-x}Co_xTiH (*x*=3,4 и 5).

Из графиков на рисунке 4.9 видно, что при гидрировании константы K_1 и K_2 сильно увеличились по абсолютному значению во всех соединениях. В соединениях TbFe₈Co₃TiH и TbFe₇Co₄TiH знак константы K_1 при гидрировании сохранился, в то время как в соединении TbFe₆Co₅TiH константа K_1 изменилась не только по величине, но и по знаку. Таким образом, одноосная анизотропия, вызванная замещением Fe атомами Co, подавляется при внедрении водорода в кристаллическую решетку TbFe₆Co₅Ti.

На рисунке 4.10 сравнивается полученная в диссертационной работе концентрационная зависимость константы анизотропии K_1 для гидридов соединений TbFe_{11-x}Co_xTiH с исходными соединениями TbFe_{11-x}Co_xTi [74]. Наблюдается тенденция к росту величины изменения константы K_1 при гидрировании с ростом концентрации кобальта в составах. Величина изменения константы K_1 при гидрировании достигает максимального значения в соединении TbFe₆Co₅TiH, меняя в данном составе исходную анизотропию типа легкая ось на анизотропию типа легкая плоскость.



Рисунок 4.10 Зависимость константы анизотропии K_1 от концентрации кобальта х для соединений TbFe_{11-x}Co_xTi и TbFe_{11-x}Co_xTiH

Для более точного определения полей анизотропии в соединениях TbFe_{11-x}Co_xTiH была построена теоретическая полевая зависимость намагниченности, используя выражение, полученное из (29):

$$H = aM^3 + bM^2$$
 (35)
где $a = \frac{4K_2}{M_S^4}, b = -\frac{2K_1 + 4K_2}{M_S^2}$

Значения констант K_1 и K_2 были взяты из рассчитанных в работе по методу Сексмита-Томпсона для TbFe₈Co₃TiH при 5 K ($K_1 = -7, 12 \cdot 10^7$ Эрг/см³ и $K_2 = 2,09 \cdot 10^7$ Эрг/см³). На Рисунке 4.11 видно, что полученная теоретическая зависимость находится в хорошем соответствии с экспериментальной кривой намагничивания. В области полей выше 90 кЭ теоретическая кривая продлена до уровня, соответствующего намагниченности насыщения вдоль легкой оси, что позволяет нам определить значения полей анизотропии H_a в исследуемых соединениях.



Рисунок 4.11 Кривые намагничивания вдоль легкой и трудных осей в соединении TbFe₈Co₃TiH при 5 К. Красной пунктирной линией обозначена построенная теоретическая полевая зависимость намагниченности.

В настоящей работе была проведена оценка полей анизотропии для соединений TbFe_{11-x}Co_xTiH при различных температурах. На рисунке 4.12 представлены полученные температурные зависимости. Видно, что поле анизотропии уменьшается с ростом температуры во всех соединениях.



Рисунок 4.12 Температурные зависимости полей анизотропии для соединений TbFe_{11-x}Co_xTiH (*x*=3,4 и 5).

Как уже было отмечено в литературном обзоре настоящей работы, для соединений РЗ и *3d*-переходных металлов, анизотропию двух подсистем обычно рассматривают в рамках двухподрешеточной модели. Данный факт связан с различной природой магнитной анизотропии *4f*- и *3d*-переходных металлов.

Магнитная анизотропия РЗ подрешетки определяется симметрией и величиной кристаллического поля близлежащих ионов, воздействующего на ион тербия. Для того, чтобы выделить вклад в магнитокристаллическую анизотропию от 3d-подрешетки обычно исследуются соединения с иттрием Y(Fe,Co)₁₁Ti. В этих соединениях атом иттрия не вносит вклад в анизотропию и намагниченность, поскольку имеет замкнутую электронную оболочку. Из литературных данных известно, что увеличение концентрации атомов кобальта в монокристаллах Y(Fe,Co)₁₁Ti приводит к уменьшению положительных констант MKA 3d-подрешетки [119]. Внедрение атомов водорода в кристаллическую решетку соединений Y(Fe,Co)₁₁Ti приводит к заметному увеличению константы K₁. Это происходит из-за изменения кристаллического поля, индуцированного атомами водорода в позициях 2b [23,47,120].

В нашей работе мы разделили вклады в анизотропию от *3d*-подрешетки переходного металла и РЗ подрешетки, предполагая аддитивность данных вкладов. В рамках одноионный модели суммарная константа соединения состоит из суммы констант редкоземельной и *3d*-подрешетки:

$$K_I = K_R + K_{3d} \tag{36}$$

Используя данные по магнитным свойствам Y(Fe,Co)Ti и его гидрида [63] мы получили следующие константы магнитокристаллической анизотропии для редкоземельной подрешетки ионов Tb (*K_R*), представленные в Таблице 4.3.

Таблица 4.3 Сравнение констант МКА редкоземельной и *3d*-подрешетки соединений TbFe_{11-x}Co_xTi и TbFe_{11-x}Co_xTiH (x=0, 3, 4, 5) при температуре T = 5 K.

Соединение	K_1	K_2	K_1+2K_2	K_R	K_{3d}	Тип анизотропии
TbFe ₁₁ Ti	-2,5	0,1	-2,3	-4,9	2,4	легкая плоскость
TbFe11TiH	-6	-	-	-8	2	легкая плоскость
TbFe ₈ Co ₃ Ti	-1	-0,32	-1,64	-2,3	1,3	легкая плоскость
TbFe ₈ Co ₃ TiH	-7,11	2,08	-2,95	-8,26	1,15	легкая плоскость
TbFe7C04Ti	-0,3	-0,16	-0,62	-1	0,7	легкая плоскость

TbFe7C04TiH	-6,77	2,43	-1,91	-7,57	0,8	легкая плоскость
TbFe ₆ Co ₅ Ti	2,2	-1,5	-0,8	2	0,2	легкая ось
TbFe ₆ Co ₅ TiH	-6,2	1,7	-2,8	-6,7	0,5	легкая плоскость

На рисунке 4.13 представлены полученные концентрационные зависимости констант K_{Tb} и K_2 от содержания кобальта. Видно, как гидрирование значительно усиливает отрицательную анизотропию подрешетки тербия. Стоит отметить, что, по мере увеличения концентрации кобальта величина изменения усиливается.



Рисунок 4.13 Концентрационные зависимости констант K_{Tb} и K_2 для соединений TbFe_{11-x}Co_xTi и TbFe_{11-x}Co_xTiH

По всей видимости, в гидрированных соединениях TbFe_{11-x}Co_xTiH происходит перераспределение плотности заряда между атомами Fe, Co и H, изменяющее кристаллическое поле. Ориентация внедренных атомов водорода вдоль направлений тетрагональной оси увеличивает температурный диапазон, в котором анизотропии P3 подрешетки типа «легкая плоскость» превосходит анизотропию *3d*-подрешетки.

РЕЗУЛЬТАТЫ ПО ГЛАВЕ 4

1. Исследовано влияние гидрирования на параметры кристаллической структуры соединений $TbFe_{11-x}Co_xTi$ при $x \le 5$. Показано, что с ростом концентрации Со параметры тетрагональной решетки *а* и *с* уменьшаются как в исходных соединениях, так и в их гидридах. В то же время показано, что гидрирование приводит к изотропному увеличению объема элементарной ячейки.

2. Определены температурные зависимости намагниченности насыщения M_S , поля анизотропии H_a и констант магнитокристаллической анизотропии K_1 и K_2 для ферримагнитных гидридов TbFe_{11-x}Co_xTiH. Значения K_1 гидридов с x=3; 4 в несколько раз превосходят по абсолютному значению K_1 исходных соединений и остаются отрицательными ($K_1 < 0$).

3. Обнаружено, что в гидриде с x=5 константа магнитокристаллической анизотропии K_1 меняет знак с положительного на отрицательный. Таким образом, гидрирование усиливает анизотропию типа легкая плоскость, в том числе подавляя одноосную анизотропию в соединении TbFe₆Co₅Ti.

ГЛАВА 5. ВЛИЯНИЕ ГИДРИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРНЫЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЯ Dy₂(Fe,Al)₁₇

В данной части диссертационной работы в качестве объекта исследования был выбран ферримагнитный образец на основе тяжелого редкоземельного элемента диспрозия Dy₂Fe₁₀Al₇H₃ с замещением атомов Fe в *3d*-подрешетке на немагнитные атомы Al и наличием перехода типа магнитной компенсации. Ферримагнитные материалы с температурой магнитной компенсации представляют особый интерес для рассмотрения их магнитных и магнитотепловых свойств [121]. Однако, экспериментальное исследование ферримагнетиков с точкой магнитной компенсации на сегодняшний день немногочисленны [122-124].

Были поставлены следующие задачи:

1. Проведение анализа влияния гидрирования на структурные параметры кристаллической решетки образца Dy₂Fe₁₀Al₇H₃.

2. Определение и анализ влияния гидрирования на магнитные свойства серии образца $Dy_2Fe_{10}Al_7H_3$ (температура Кюри T_C , температура магнитной компенсации T_{comp} , намагниченность насыщения M_S).

3. Определение изменения магнитной энтропии S_m в области температуры магнитной компенсации.

Технологии синтеза и гидрирования образца Dy₂Fe₁₀Al₇H₃, используемое оборудование, методики измерений и расчетов описаны во второй главе настоящей диссертационной работы. В данной главе приводятся основные полученные результаты исследования структурных и магнитных свойств соединения. Результаты данной части диссертационного исследования опубликованы в работах автора [125-127].

§5.1 Структурные параметры гидрида ферримагнитного соединения Dy₂Fe₁₀Al₇H₃

Исходное соединение Dy₂Fe₁₀Al₇ является ферримагнетиком и обладает ромбоэдрической кристаллической структурой типа Th₂Zn₁₇ (в отличие от бинарного соединения Dy₂Fe₁₇ [128]). Высокая концентрация атомов алюминия в данном соединении приводит к уменьшению температуры Кюри до величины 235 К. При добавлении атомов A1 в 3*d*-подрешетку происходит значительное уменьшение магнитного момента подрешетки железа. В исходном соединении Dy₂Fe₁₀Al₇ при температуре 135 К наблюдается переход типа магнитной компенсации [132]. Это означает, что при данной температуре величина магнитного момента железной подрешетки становится равна величине антиколлинеарно направленного магнитного момента подрешетки диспрозия [129-132].

Проведенный в работе рентгеноструктурный фазовый анализ показал, что и в исходном соединении, и в гидриде $Dy_2Fe_{10}Al_7H_3$ объем фазы со структурой типа Th_2Zn_{17} (пространственная группа R3m) составляет более 96% (было обнаружено незначительное количество (менее 4%) второй фазы Fe₃Al с кубической структурой (пространственная группа Fm3m)).

Таблица 5.1 Параметры решетки *a*, *c* и объем элементарной ячейки *V*, изменение объема элементарной ячейки при гидрировании *ΔV/V*, осевое соотношение *c/a*, в соединениях Dy₂Fe₁₀Al₇ и Dy₂Fe₁₀Al₇H₃

Соединение	а, нм	С, НМ	a/c	<i>V</i> , нм ³	<i>∆V/V</i> , %
$Dy_2Fe_{10}Al_7$	0,867	1,257	0,69	2,455	-
$Dy_2Fe_{10}Al_7H_3$	0,875	1,276	0,69	2,538	3

Для определения влияния гидрирования на структурные свойства соединения Dy₂Fe₁₀Al₇ в работе были рассчитаны параметры кристаллической

решетки. В таблице 5.1 приведены значения параметров решетки *а* и *с*, осевое соотношение и объем элементарной ячейки для гидрида и исходного соединения. Установлено, что изменение объема элементарной ячейки $\Delta V/V$ для гидрированного образца Dy₂Fe₁₀Al₇H₃ составляет 3%. При этом осевое соотношение *с/а* практические не изменяется, что говорит об изотропном увеличении решетки в результате внедрения атомов водорода.

§5.2 Магнитные свойства гидрида ферримагнитного соединения Dy₂Fe₁₀Al₇H₃

Соединения R₂Fe₁₇ обычно имеют температуру Кюри в диапазоне 300 – 450 К. Тип магнитокристаллической анизотропии этих соединений - «легкая плоскость» во всей области температур магнитного упорядочения [134-137]. Магнитная структура соединений R₂Fe₁₇ определяется взаимовлиянием двух магнитных подрешеток: ионов 3d-переходных металлов (подрешетка Fe) и ионов РЗМ (подрешетка R) [138]. Магнитные свойства данных соединений задаются тремя типами обмена: R-Fe, Fe-Fe и R-R [108,121,135]. Упорядочение составов R_2Fe_{17} , наблюдающееся железосодержащих при столь низких температурах, объясняется в рамках модели локализованных электронов. Тип взаимодействия атомов железа определяется расстоянием между ними, в будет (ΦM) зависимости которого оно ферромагнитным от ИЛИ антиферромагнитным (АФМ).

Для определения температур Кюри исходного соединения и гидрида $Dy_2Fe_{10}Al_7H_3$ в нашем исследовании были проведены измерения температурных зависимостей намагниченности в диапазоне температур T = 5 – 300 K в магнитном поле 8 кЭ. Значения температуры Кюри были определены исходя из анализа полученных зависимостей и были равны $T_C = 235$ K как для гидрида, так и для исходного соединения. В данных соединениях значение температуры Кюри определяется обменными взаимодействиями внутри *3d*-подрешетки и между *4f*- и

3*d*-элементами. Величины обменных взаимодействий сильно зависят от расстояний между атомами в узлах кристаллической структуры.

Эксперименты показали, что при гидрировании температура Кюри не изменилась. Этот факт обосновывает вывод о влиянии не только эффекта объемного расширения при внедрении атомов водорода, но и других факторов, прежде всего - изменения электронной структуры соединения. В работе [139] показано, что при внедрении атомов азота в кристаллическую структуру соединения Sm₂(Fe_{0,6}Al_{0,4})₁₇ температура Кюри не изменяется. При этом, в соединениях с меньшей концентрацией алюминия, напротив, азотирование приводит к существенному возрастанию температуры Кюри (до 100 – 200 K).

На рисунке 5.1 представлены измеренные в настоящей работе зависимости намагниченности от температуры во внешнем магнитном поле H = 8 кЭ для соединения Dy₂Fe₁₀Al₇ и его гидрида Dy₂Fe₁₀Al₇H₃.



Рисунок 5.1 Температурные зависимости намагниченности насыщения соединения Dy₂Fe₁₀Al₇ и гидрида Dy₂Fe₁₀Al₇H₃

Температура магнитной компенсации для гидрида была определена как минимум температурной кривой намагниченности в поле 8 k и составила $T_{comp} = 85 \text{ K}$, что по своему значению на 40 К меньше, чем в исходном соединении ($T_{comp} = 135 \text{ K}$). Антиколлинеарно направленные намагниченности подрешеток Dy и Fe выравниваются друг с другом по абсолютному значению в точке магнитной компенсации ферримагнитного соединения. При более низких температурах намагниченность подрешетки P3M превышает намагниченность железной подрешетки, а при более высоких – наоборот. Это обстоятельство можно наблюдать по характеру температурной кривой намагничивания.

Для определения влияния гидрирования на магнитные свойства соединения Dy₂Fe₁₀Al₇ в настоящей работе были проведены измерения полевых кривых намагничивания при температуре T =5 K. На рисунке 5.2 для сравнения представлены полевые зависимости намагниченности (петли гистерезиса) исходного состава и гидрида.



Рисунок 5.2 Петли магнитного гистерезиса для исходного соединения Dy₂Fe₁₀Al₇ и гидрида Dy₂Fe₁₀Al₇H₃ при температуре 5 К

Коэрцитивное поле H_C составляет величину 10 кЭ для соединения Dy₂Fe₁₀Al_{7.} Гидрирование привело к резкому изменению магнитных свойств, коэрцитивное поле увеличилось в 2 раза до 20 кЭ, что может быть вызвано изменением локального окружения иона диспрозия при внедрении атомов водорода. При этом в гидриде наблюдалось уменьшение спонтанной намагниченности.

В целях исследования магнитотепловых свойств гидрида Dy₂Fe₁₀Al₇H₃ в работе были проведены измерения изотерм намагниченности в полях до 70 кЭ вблизи перехода магнитной компенсации. Измерения проводились в интервале температур 60 – 115 К с шагом изменения 5 К. Рисунок 5.3 отражает полученные экспериментальные зависимости.





Рисунок 5.3 (а, б) Кривые намагниченности гидрида Dy₂Fe₁₀Al₇H₃ в полях до 70 кЭ вблизи температуры магнитной компенсации.

В результате исследований была получена температурная зависимость изотермического изменения энтропии (ΔS_M) в области перехода. Расчет изменения энтропии проводился косвенным методом при помощи обработки экспериментальных данных намагниченности при различных температурах. Для оценки величины изменения магнитной части анизотропии при изменении внешнего магнитного поля от 0 до H_0 , с учетом соотношения Максвелла, можно привести следующие выражения:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_{P,H} \tag{37}$$

$$dS = \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_H dH \tag{38}$$

$$\Delta S = \frac{1}{T_2 - T_1} \left[\int_0^{H_0} I(T_2, H) \, dH - \int_0^{H_0} I(T_1, H) \, dH \right] \tag{39}$$

Изотермическое изменение энтропии может быть вычислено, как отношение площади, ограниченной магнитными изотермами, измеренными при температурах T_1 и T_2 , к разности указанных значений температур.

Температурные зависимости изменения магнитной части энтропии $\Delta S_M(T)$ представлены на рисунке 5.4 для двух значений приложенного внешнего поля: 20 и 50 кЭ. При температуре компенсации ΔS_M меняет знак. Как уже было отмечено, при низких температурах ($T < T_{comp}$) магнитный момент подрешетки Dy превосходит магнитный момент подрешетки Fe и ориентирован по направлению поля. При этом воздействие магнитного поля приводит к уменьшению энтропии.



Рисунок 5.4 Температурная зависимость изменения магнитной части энтропии гидрида Dy₂Fe₁₀Al₇H₃ в полях до 20 и 50 кЭ.

При высоких температурах ($T > T_{comp}$) магнитный момент подрешетки Dy меньше по своей величине относительно подрешетки железа и ориентирован антипараллельно приложенному полю. Влияние внешнего поля увеличивает магнитную часть энтропии S_M [121]. Таким образом, в данной работе показано, что магнитокалорический эффект (МКЭ) в соединении Dy₂Fe₁₀Al₇H₃ меняет знак в точке магнитной компенсации. Такое поведение обусловлено конкуренцией вкладов в МКЭ подрешеток Dy и Fe.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ПО ГЛАВЕ 5

1. Установлено, что гексагональная кристаллическая структура соединения Dy₂Fe₁₀Al₇ сохраняется при гидрировании. Показано, что происходит изотропное увеличение объема элементарной ячейки на 3 %.

2. Найдено, что в гидриде $Dy_2Fe_{10}Al_7H_3$ величина коэрцитивной силы при T = 5 К в два раза больше, чем в исходном соединении. Возрастание H_a и K_1 при гидрировании вызвано изменением локального окружения иона диспрозия при внедрении атомов водорода в кристаллическую решетку.

3. Установлено, что гидрирование $Dy_2Fe_{10}Al_7$ не влияет на температуру Кюри, что характерно для соединений с высокой концентрацией замещающего *p*-элемента в железной подрешетке. Установлено, что гидрирование $Dy_2Fe_{10}Al_7$ уменьшает температуру магнитной компенсации, что объясняется изменением обменного интеграла *4f-4f* обменного взаимодействия.

4. Показано, что магнитокалорический эффект (МКЭ) в соединении Dy₂Fe₁₀Al₇H₃ меняет знак в точке магнитной компенсации. Такое поведение обусловлено конкуренцией вкладов в МКЭ подрешеток Dy и Fe.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

• Проведена оценка влияния концентрации стабилизирующего элемента Ti на параметры кристаллической структуры монокристаллических пленок Sm(Fe_{0.8}Co_{0.2})_{12-x}Ti_{x.} Показано, что с ростом концентрации титана происходит анизотропное возрастание объема элементарной ячейки за счет увеличения параметра решетки *a* в базисной плоскости при сохранении параметра *c* тетрагональной структуры. Осевое соотношение параметров тетрагональной ячейки кристаллической решетки R(Fe,T)₁₂ *a/c* имеет существенное значение в вопросе стабилизации фазы 1:12.

• Обнаружено увеличение температуры Кюри с уменьшением концентрации титана в соединениях Sm(Fe_{0.8}Co_{0.2})_{12-x}Ti_x, что объясняется увеличением перекрытия волновых функций *3d*-электронов и ростом величины *3d*-*3d* обменного взаимодействия, за счет уменьшения межатомного расстояния между атомами Fe.

• Впервые определены температурные зависимости намагниченности насыщения M_s , поля анизотропии H_a и констант магнитокристаллической анизотропии K_1 и K_2 для серии монокристаллических пленок Sm(Fe_{0.8}Co_{0.2})_{12-x}Ti_x с пониженным содержанием стабилизирующего элемента титана (x < 1). Найдено, что соединения Sm(Fe_{0.8}Co_{0.2})_{12-x}Ti_x с концентрацией стабилизирующего элемента x < 0,5 превосходят по магнитным свойствам Nd-Fe-B и являются перспективными для применения в области повышенных температур 300 – 500 K.

• Исследовано влияние гидрирования на параметры кристаллической структуры соединений TbFe_{11-x}Co_xTi при $x \le 5$. Показано, что с ростом концентрации Со параметры тетрагональной решетки *а* и *с* уменьшаются как в исходных соединениях, так и в их гидридах. Гидрирование приводит к изотропному увеличению объема элементарной ячейки.

• Определены температурные зависимости намагниченности насыщения M_S , поля анизотропии H_a и констант магнитокристаллической анизотропии K_I и K_2 для ферримагнитных гидридов TbFe_{11-x}Co_xTiH. Значения K_I гидридов с x = 3; 4 в несколько раз превосходят по абсолютному значению K_I исходных соединений и остаются отрицательными ($K_I < 0$). В гидриде с x = 5 K_I меняет знак с положительного на отрицательный. Таким образом, гидрирование усиливает анизотропию типа легкая плоскость, в том числе подавляя одноосную анизотропию в соединении TbFe₆Co₅Ti.

• Установлено, что гексагональная кристаллическая структура соединения $Dy_2Fe_{10}Al_7$ сохраняется при гидрировании. Показано, что в гидриде $Dy_2Fe_{10}Al_7H_3$ объем элементарной ячейки увеличился изотропно на 3 %, намагниченность насыщения (при T = 5K) уменьшилась в два раза и температура магнитной компенсации уменьшается на 40 К.

• Найдено, что в гидриде $Dy_2Fe_{10}Al_7H_3$ величина коэрцитивной силы при T = 5 К в два раза больше, чем в исходном соединении. Возрастание H_a и K_1 при гидрировании вызвано изменением локального окружения иона диспрозия при внедрении атомов водорода в кристаллическую решетку.

• Установлено, что гидрирование Dy₂Fe₁₀Al₇ не влияет на температуру Кюри, что характерно для соединений с высокой концентрацией замещающего *p*-элемента в железной подрешетке.

• Показано, что магнитокалорический эффект (МКЭ) в соединении Dy₂Fe₁₀Al₇H₃ меняет знак в точке магнитной компенсации. Такое поведение обусловлено конкуренцией вкладов в МКЭ подрешеток Dy и Fe.

ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ СОКРАЩЕНИЯ

МКА – магнитокристаллическая анизотропия

МКЭ – магнитокалорический эффект

РЗМ – редкоземельный металл

EDXS – Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy, рентгеновская

энергодисперсионная спектроскопия

HAADF – High-Angle Annular Dark-Field, высокоугловое кольцевое темное поле

STEM – Scanning Transmission Electron Microscope, сканирующая просвечивающая электронная микроскопия

VSM – Vibrating Sample Magnetometry, вибрационная магнетометрия

XRD – X-Ray Diffraction, рентгеноструктурный анализ

XRF – X-Ray Fluorescence, рентгенофлуоресцентный анализ

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор диссертационной работы выражает свою благодарность научному руководителю профессору кафедры общей физики и физики конденсированного состояния Никитину Сергею Александровичу за помощь в постановке цели и задач исследования, старшему научному сотруднику кафедры общей физики и физики конденсированного состояния Панкратову Николаю Юрьевичу за помощь в проведении измерений и обсуждение результатов, научному руководителю стажировки в Национальном центре наук о материалах (г. Цукуба, Япония) профессору Центра магнитных и спинтронных материалов Такахаши Юкико за помощь в постановке задач исследования.

Автор работы выражает благодарность доценту Скокову Константину Петровичу, доценту Карпенкову Алексею Юрьевичу за предоставленные сплавы и монокристаллы, научному сотруднику Паукову Михаилу Алексеевичу, профессору Друлису Генри за синтез гидридов.

Автор работы выражает благодарность профессору Васильеву Александру Николаевичу, профессору Перову Николаю Сергеевичу за предоставленную возможность проведения магнитных измерений на оборудовании кафедры магнетизма и кафедры физики низких температур и сверхпроводимости.

Диссертационное исследование было выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №20-32-90236 «Структурные и магнитные свойства допированных соединений на основе редкоземельных элементов со стехиометрией RT₁₂ и R₂T₁₇».

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Мишин Д.Д. Магнитные материалы // Москва: Высшая школа. 1991. 384с.
- 2. Вонсовский С.В. Магнетизм // Москва: Наука. 1971. 1032 с.
- Никитин С.А. Магнитные свойства редкоземельных металлов и сплавов // Москва: Изд-во МГУ. – 1989. – 248 с.
- 4. Белов К.П., Белянчикова М.А., Левитин Р.З., Никитин С.А. Редкоземельные ферро- и антиферромагнетики // Москва: Наука. 1965. 320 с.
- Тикадзуми С. Физика ферромагнетизма. Магнитные свойства вещества // Москва: Мир. – 1983. – 302 с.
- Тейлор К., Дарби М. Физика редкоземельных соединений // Москва: Мир. 1974. – 374 с.
- Кондорский Е.И. Зонная теория магнетизма // Москва: Изд-во МГУ. 1977.– 93 с.
- Кринчик Г.С. Физика магнитных явлений // Москва: Изд-во МГУ. 1976. 368 с.
- Кудреватых Н.В., Волегов А.С. Магнетизм редкоземельных металлов и их интерметаллических соединений // Екатеринбург: Изд-во Уральского университета. – 2015. – 202 с.
- Hirosawa S., Matsuura Y., Yamamoto H., Fujimura S., Sagawa M., Yamauchi H. Magnetization and magnetic anisotropy of R₂Fe₁₄B measured on single crystals // J. Appl. Phys. – 1986. – Vol.59. – Pp.873-879.
- Hono K., Sepehri-Amin H. Prospect for HRE-free high coercivity Nd-Fe-B permanent magnets // Scr. Mater. – 2018. – Vol.151. – Pp.6-13.
- Herbst J.F. R₂Fe₁₄B materials: Intrinsic properties and technological aspects // Review of Modern Physics. – 1991. – Vol.63, №4. – Pp.819-989.

- Croat J.J., Herbst J.F., Lee R.W., Pinkerton F.E. High-energy product Nd-Fe-B permanent magnets // J.Appl.Phys. – 1984. – Vol.44. – Pp.148-149.
- 14. Hirosawa S. Permanent Magnets beyond Nd-Dy-Fe-B // JOM. 2015. Vol.67,
 №6. Pp.1304-1305.
- 15. Mcguiness P., Akdoga O., Asali A., Bance S., Bittner F., Coey J.M.D., Dempsey N.M., Fidler J., Givord D., Gutfleisch O., Katter M., Le Roy D., Sanvito S., Schrefl T., Schultz L., Schwobl C., Sodersnik M., Sturm S., Tozman P., Ustuner K., Venkatesan M., Woodcock T.G., Zagar K., Kobe S. Replacement and Original Magnet Engineering Options (ROMEOs): A European Seventh Framework Project to Develop Advanced Permanent Magnets Without, or with Reduced Use of, Critical Raw Materials // JOM. 2015. Vol.67. Pp.1306-1317.
- Hu B.P., Li H.S., Gavigan J.P., Coey J.M.D. Intrinsic magnetic properties of the iron-rich ThMn₁₂-structure alloys R(Fe₁₁Ti); R=Y, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm and Lu // J. Phys. Condens. Matter. – 1989. – Vol.1. –Pp.755-770.
- Ohashi K., Tawara Y., Osugi R., Shimao M. Magnetic properties of Fe-rich rare earth intermetallic compounds with a ThMn₁₂ structure // J. Appl. Phys. – 1988. – Vol.64. – Pp.5714-5716.
- 18. Kou X.C., Zhao T.S., Grössinger R., Kirchmayr H.R., Li X., De Boer F.R. Magnetic phase transitions, magnetocrystalline anisotropy, and crystal-field interactions in the RFe₁₁Ti series (where R =Y, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, or Tm) // Phys. Rev. B. – 1993. – Vol.47 №6. – Pp.3231-3242.
- Fuji H., Sun H., Chapter 3. Interstitially modified intermetallics of rare earth and 3d elements // Handbook of Magnetic Materials. – Vol.9. – Elsevier, North Holland. – 1995. – Pp.303-404.
- Buschow K.H.J. Permanent magnet materials based on tetragonal rare earth compounds of the type RFe_{12-x}M_x // J. Magn. Magn. Mater. 1991. –V.100. Pp.79-89.
- 21. Körner W., Krugel G., Elsässer C. Theoretical screening of intermetallic ThMn₁₂-type phases for new hard-magnetic compounds with low rare earth content // Sci.
 Rep. 2016. Vol.6. №24686.

- 22. Tereshina I.S., Kostyuchenko N.V., Tereshina-Chitrova E.A., Skourski Y., Doerr M., Pelevin I.A., Zvezdin A.K., Paukov M., Havela L., Drulis H. ThMn₁₂-type phases for magnets with low rare-earth content: Crystal-field analysis of the full magnetization process // Sci. Rep. 2018. Vol.8. Pp.3595-3596.
- Tereshina I.S., Nikitin S.A., Ivanova T.I., Skokov K.P. Rare-earth and transition metal sublattice contributions to magnetization and magnetic anisotropy of R(Tm,Ti) single crystals // J. Alloys Compd. – 1998. – Vol.275-277. – Pp.625-628.
- 24. Gabay A.M., Hadjipanayis G.C. Recent developments in RFe₁₂-type compounds for permanent magnets // Scr. Mater. –2018. Vol.154. Pp.284-288.
- 25. Coey J.M.D., Eng. J. Perspective and prospects for rare earth permanent magnets //
 Engineering. 2020. Vol.6, №2 Pp.119-131.
- 26. Савченко А.Г., Колчин А.Е. Магнитные свойства новых тройных интерметаллических соединений на основе Fe со структурой типа ThMn₁₂ // Москва: ВИНИТИ. 1990. реф. сб. вып. №7. 65 с.
- 27. Андреев А.В., Богаткин А.Н., Кудреватых Н.В., Сигаев С.С., Тарасов Е.Н., Высокоанизотропные редкоземельные магниты RFe_{12-x}M_x // ФММ. 1989. Т.68, №1. Сс.70-76.
- Singleton E.W., Strzeszewski J., Hadjipanayis G.C., Sellmyer D.J. Magnetic and structural properties of meltspun rareearth transitionmetal intermetallics with ThMn₁₂ structure // Journal of Applied Physics. – 1988. – Vol.64. – Pp.5717-5719.
- Bodriakov V.Yu., Ivanova T.I., Nikitin S.A., Tereshina I.S. Magnetic anisotropy and magnetoelastic properties of SmFe₁₁Ti // J. Alloys Compd. – 1997. – Vol.259, №1-2. – Pp.265-269.
- Schnitzke K., Schultz L., Wesker J., Katter M. Sm-Fe-Ti magnets with roomtemperature coercitivities above 50 kOe // Appl. Phys. Lett. – 1990. – Vol.5, №5. – Pp.587-589.
- 31. Kamprath N., Wickamasekara L., Hegde H., Liu N.C., Jayanetti J.K.D., Cadieu F.J.J., The magnetic properties of Sm-Fe-Ti and Nd-Fe-Ti hard and soft sputtered phases // Appl. Phys. 1988. Vol.63, №15. Pp.3696-3698.

- Wang Y., Hadjipanayis G.C., Kim A., Liu N.C., Sollmyor D.J.J. Magnetic and structural studies in Sm-Fe-Ti magnets // Appl. Phys. // 1990. – Vol.67, №1. – Pp.4954-4956.
- 33. Tozman P., Sepehri-Amin H., Takahashi Y.K., Hirosawa S., Hono K. Intrinsic magnetic properties of Sm(Fe1-Co)₁₁Ti and Zr-substituted Sm1-yZr (Fe_{0.8}Co_{0.2})_{11.5}Ti_{0.5} compounds with ThMn₁₂ structure toward the development of permanent magnets // Acta Mater. 2018. Vol.153. Pp.354-363.
- 34. Kuno T., Suzuki S., Urushibata K., Kobayashi K., Sakuma N., Yano M., Kato A., Manabe A., (Sm,Zr)(Fe,Co)_{11.0-11.5}Ti_{1.0-0.5} compounds as new permanent magnet materials // AIP Adv. – 2016. – Vol.6. – №025221.
- Kobayashi K., Furusawa D., Suzuki S., Kuno T., Urushibata K., Sakuma N., Yano M., Shoji T., Kato A., Manabe A., Sugimoto S. High-temperature stability of ThMn₁₂ magnet materials // Mater. Trans. 2018. Vol.59. Pp.1845-1853.
- 36. Isnard O., Miraglia S., Soubeyroux J., Fruchart D., I'Heritier P.A structural analysis and some magnetic properties of the R₂Fe₁₇H_x series// J. Magn. Magn. Mater. – 1994. – Vol.137, №1. – Pp.151-156.
- 37. Nikitin S.A., Tereshina I.S., Pankratov N.Yu, Skourski Yu.V. Spin reorientation and crystal field in the single-crystal hydride HoFe₃₃TiH // Phys. Rev. B. – 2001. – Vol.63. – №134420.
- 38. Nikitin S.A., Tereshina I.S., Verbetsky V.N., Salamova A.A., Skokov K.P., Pankratov N.Yu., Skourski Yu.V., Tristan N.V., Zubenko V.V., Telegina I.V. Magnetostriction and magnetic anisotropy in TbFe_{11-x}TiH (x=0,1) single crystals // J. Alloys Compd. – 2001. – Vol.322. – Pp.42-44.
- 39. Pankratov N.Y., Nikitin S.A., Iwasieczko W., Drulis H., Nenkov K., Skokov K.P., Gutfleisch O., Handstein A., Müller K.-H. Effect of hydrogen insertion on the magnetic properties of Er(Fe,Co)₁₁Ti single crystals // J. Alloys Compd. – 2005. – Vol.404-406. – Pp.181-184.
- 40. Kostyuchenko N.V., Zvezdin A.K., Tereshina E.A., Skourski Y., Doerr M., Drulis H., Pelevin I.A., Tereshina I.S. High-field magnetic behavior and forced-

ferromagnetic state in an ErFe₁₁TiH single crystal // Phys. Rev. B. – 2015. – Vol.92. – №104423.

- *Makurenkova A., Ogawa D., Tozman P., Okamoto S., Nikitin S., Hirosawa S., Hono K., Takahashi Y.K. Intrinsic hard magnetic properties of Sm(Fe,Co)_{12-x}Ti_x compound with ThMn₁₂ structure // J. Alloys Compd. 2021. Vol.861. №158477. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158477.
- 42. Tajabor N., Alinejad M.R., Motevalizadeh L, Fruchart D., Hlil E.K., Gignoux D., Miraglia S. Influence of hydrogenation on structure and magnetic properties of HoFe_{11-x}Co_xTi // J. Alloys Compd. – 2007. – Vol.458. – Pp.91-95.
- 43. Tereshina I.S., Pyatakov A.P., Tereshina-Chitrova E.A., Gorbunov D.I., Skourski Yu., Law J.M., Paukov M.A., Havela L., Doerr M., Zvezdin A.K., Andreev A.V. Probing the exchange coupling in the complex modified Ho-Fe-B compounds by high-field magnetization measurements // AIP Advances. 2018. Vol.8. №125223.
- 44. Bara J.J., Bogacz B.F., Pedziwiatr A.T. Hyperfine interactions and crystal site occupancies in RTiFe_{11-x}Co_x (R=Y, Dy and Er) as seen by Mössbauer spectroscopy // J. Alloys Compounds. 2000. Vol.307. Pp.45-50.
- 45. Gu Z.F., Zeng D.C., Liu Z.Y., Liang S.Z., Klaasse J.C.P., Brück E., De Boer F.R., Buschow K.H.J. Spin reorientations in RFe_{11-x}Co_xTi compounds (R=Tb, Er, Y) // J. Alloys Compounds. – 2001. – Vol.321. – Pp.40-45.
- 46. Tajabor N., Fruchart D., Gignoux D., Miraglia S., Motevalizadeh L. Spin reorientation and first-order magnetisation process in HoFe_{11-x}Co_xTi compounds // J. Magn. Magn. Mater. 2007. Vol.314, №2. Pp.122-127.
- 47. Ke L., Johnson D.D. Intrinsic magnetic properties in R(Fe_{1-x}Co_x)₁₁TiZ(R=Y and Ce; Z=H,C, and N) // Phys. Rev. B. 2016. Vol.94. №024423.
- 48. Ogawa D., Yoshioka T., Xu X.D., Takahashi Y.K., Tsuchiura H., Ohkubo T., Hirosawa S., Hono K. Magnetic anisotropy constants of ThMn₁₂-type Sm(Fe_{1-x}Co_x)₁₂ compounds and their temperature dependence // J. Magn. Magn. Mater. – 2020. – Vol.497. – №165965.

- 49. Hirayama Y., Takahashi Y.K., Hirosawa S., Hono K. Magnetic anisotropy constants of ThMn₁₂-type Sm(Fe_{1-x}Co_x)₁₂ compounds and their temperature dependence // Scr. Mater. 2017. Vol.138. Pp.62-65.
- 50. Каминская Т.П., Терёшина И.С. Исследование свойств соединений Sm-Fe-Со-Ті-Н со структурой типа ThMn₁₂ методами магнитометрии, атомносиловой и магнитно-силовой микроскопии // Вестн. МГУ. Сер. 3. Физ. Астрон. – 2020. – Т.6. – С.99.
- Ohashi K., Yokogava T., Osugi R., Tawara Y. The magnetic and structural properties of R-Ti-Fe ternary compounds // IEEE Trans. Magn. – 1987. – Vol. MAG-23, №5. – Pp.3101-3103.
- 52. Ohashi K., Yokogava T., Osugi R. Identification of the intermetallic compounds consisting of Sm, Ti, Fe // J. Less-Common Met. 1988. Vol.139. Pp.L1-L5.
- 53. Lin N.C., Kamparath N., Wickamasekara L. Crystal structure of R(Ti,Fe)₁₂ (R=Nd,Sm) compounds // J. Appl. Phys. 1988. Vol.63, №8, Pt.2. Pp.3589-3591.
- 54. Zhang L.Y., Wallace W.E. Structural and magnetic properties of RTiFe₁₁ and their hydrides (R=Y,Sm) // J. Less-Common Met. 1989. Vol.145. Pp.371-376.
- 55. Buschow K.H.J. Structure and properties of some novel ternary Fe-rich rare-earth intermetallics // J. Appl. Phys. 1988. Vol.63, №8. Pp.3130-3135.
- De Mooij D.B., Buschow K.H.J. Some novel ternary ThMn₁₂-type compounds // J. Less-Common Met. – 1988. – Vol.136. – Pp.207-215.
- 57. Solzi M., Parati L., Moze O., David W.I.F. Magnetic anisotropy and crystal structure of intermetallic compounds of the Th Mn₁₂ structure // J. Appl. Phys. 1988. Vol.64, №10, Pt.1. Pp.5084-5087.
- 58. Hu B.-P., Li H.-S., Coey J.M.D. Relationship between ThMn₁₂ and Th₂Zn₁₇ structure type YFe_{11-x}Ti alloy series // J. Appl. Phys. 1990. Vol.61, №9. Pp.4838-4840.
- 59. Yang Y, Sun H., Kong L. Neutron diffraction study of Y(Ti,Fe)₁₂ // J. Appl. Phys. –
 1988. Vol.64, №10. Pp.5968-5970.

- 60. Yang Y., Sun H., Zhen-Yong, Tong L., Lian-liang G. Crystallographic and magnetic properties of substituted YTi(Fe_{1-x}T_x)₁₁ // Solid State Commun. 1988.
 Vol.68, №2. Pp.175-179.
- 61. Li Z.W., Zhou X.Z., Morrish A.H. Mossbauer studies of YTi(Fe_{1-x}M_x)₁₁ (M=Co,Ni) // J. Appl. Phys. – 1991. – Vol.69, №8. – Pp.5602-5604.
- 62. Никитин С.А., Васильковский В.А., Ковтун Н.М., Куприянов А.К., Островский В.Ф. Исследования сверхтонких полей на ядрах ⁵⁷Fe в соединениях Gd_xY_{1-x}Fe₂ // ЖЭТФ. – 1975. – Т.68, №2. – Сс.577-580.
- 63. Терешина И.С. Физика редкоземельных интерметаллических соединений, их гидридов и нитридов // Москва: Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова. – 2020. – 232 с.
- 64. Wiesinger G., Hilscher G. Chapter five. Magnetism of hydrides // Handbook of Magnetic Materials / Ed. K.H.J. Buschow. Elsevier, Netherlands. 2007. Vol.17. 293 p.
- 65. Shen B.-G., Cheng Z.-H., Gong H.-Y., Liang B., Yan Q.-W., Zhan W.-S. Magnetic anisotropy of Dy₂Fe_{17-x}Ga_x compounds // Solid State Commun. –1995. Vol.95, Nº11. Pp.813-816.
- 66. Wang J.L., Campbell S.J., Tegus O., Marquina C., Ibarra M.R. Magnetovolume effect and magnetic properties of Dy₂Fe_{17-x}Mn_x // Phys. Rev. B. 2007. Vol.75, Nº17. Pp.17423.
- 67. Tereshina E.A., Drulis H., Skourski Y., Tereshina I.S. Strong room-temperature easy-axis anisotropy in Tb₂Fe₁₇H₃: An exception among R₂Fe₁₇ hydrides // Phys. Rev. B. 2013. Vol.87, №21. №214425.
- Tereshina E.A., Yoshida H., Andreev A.V., Tereshina I.S., Koyama K., Kanomata T. Magnetism of a Lu₂Fe₁₇H Single Crystal under Pressure // J. Phys. Soc. Jpn. 2007. Vol.76 (Suppl.A). Pp.82-83.
- 69. Tereshina E.A., Andreev A.V., Kamarad J., Drulis H. Magnetism of Lu₂Fe₁₇: The effects of Ru substitution, hydrogenation and external pressure // J. Alloys Comp. 2010. Vol.492, №1. Pp.1-7.
- 70. Tereshina E.A., Andreev A.V. Magnetization and specific heat study of metamagnetism in Lu₂Fe₁₇-based intermetallic compounds // Intermetallics. – 2010. – Vol.18, №6. – Pp.1205-1210.
- 71. Nikitin S., Tereshina I., Tereshina E., Suski W., Drulis H. The effect of hydrogen on the magnetocrystalline anisotropy of R₂Fe₁₇ and R(Fe, Ti)₁₂ (R = Dy, Lu) compounds // J. Alloys Comp. 2008. Vol.451, №1, 6th Int. Conf. f-Eltments (ICFF-6). Pp.477-480.
- Tereshina E.A., Andreev A.V., Kamarad J., Isnard O. Antiferromagnetic order in (Lu_{0.8}Ce_{0.2})₂Fe₁₇ and Lu₂Fe_{16.5}Ru_{0.5}: High pressure study // J. Appl. Phys. 2009. Vol.105, №7. №07A747.
- 73. Никитин С.А., Терешина И.С., Панкратов Н.Ю., Терешина Е.А., Скурский Ю.В., Скоков К.П., Пастушенков Ю.Г. // ФТТ. 2001. Т.43, №9. Сс.1651-1657.
- 74. Скоков К.П. Магнитокристаллическая анизотропия и доменная структура соединений TbFe_{11-x}Co_xTi и Tb_{1,1}Fe_{11-x}CO_xTi: дис. ... канд. физ. -мат. наук: 01.04.11 / Скоков Константин Петрович. Тверь, 1998. 144 с.
- Никитин С.А., Бислиев А.М. Эффективные обменные поля в соединениях редкоземельных металлов с железом типа RFe₂ и RFe₃ // ФТТ. – 1973. – Т.15, №12. – Сс.3681-3683.
- 76. Бозорт Р.М. Ферромагнетизм // Москва: Изд-во иностр. лит. 1956. 784 с.
- 77. Belorizky E., Fremy M.A., Givord D., Li H.S. Evidence in rare-earth (R)-transition metal (M) intermetallics for a systematic dependence of R-M exchange interaction on nature of R atom // J. Appl. Phys. 1987. Vol.61, №8. Pp.3971-3973.
- 78. Goodenough J.B. Magnetism and Chemical Bond // Interscience, New York:
 Wiley. 1963. 394 p.
- 79. Панкратов Н.Ю. Спин-переориентационные переходы и магнитная анизотропия в редкоземельных соединениях с тетрагональной кристаллической структурой R₂(Fe,Co)₁₄B и R(Fe,Co)₁₁Ti: дис. ... канд. физ.мат. наук: 01.04.11 / Панкратов Николай Юрьевич. – М., 2004. – 140 с.

- 80. Терешина И.С. Влияние легких атомов внедрения (водорода и азота) на магнитную анизотропию и спин переориентационные фазовые переходы в интерметаллических соединениях 4*f* и 3*d*-переходных металлов: дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.11 / Терешина Ирина Семеновна. М., 2003. 322 с.
- Stefanski P., Kowalczyk A., Wrzeciono A. Structural and magnetic properties of RFe₁₀Cr₂ compounds // J. Magn. Magn. Mater. – 1989. – Vol.81. – Pp.155-158.
- Yang Y.-C., Sun H., Kong L.-S. Structure and magnetism of RTiFe₁₁ compounds (R = Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, and Y). // Sci. In China. Ser.A. 1989. Vol.32, №11. Pp.1398-1408.
- 83. Supermagnets, Hard Magnetic materials, Handbook / eds. G.J. Long, F. Grandjean
 // Advanced Study Institute, ser. C. Kluwer Academic Publishers. 1991. –
 Vol.331. 359 p.
- 84. Harashima Y., Kiyoyuki T., Kino H., Ishibashi S., Miyake T. First-Principles Study of Structural and Magnetic Properties of R(Fe,Ti)₁₂ and R(Fe,Ti)₁₂N (R = Nd, Sm, Y) // Jpn. Phys. Soc. Conf. Proc. 2015. Vol.5. №011021.
- 85. Suzuki S., Kuno T., Urushibata K., Kobayashi K., Sakuma N., Washio K., Yano M., Kato A., Manabe A. A new magnet material with ThMn₁₂ structure: (Nd_{1-x}Zr_x)(Fe_{1-y}Co_y)_{11+z}Ti_{1-z}N_α (α=0.6–1.3) // J. Magn. Magn. Mater. 2016. Vol.401. Pp.259-268.
- Birba I., Harashima Y., Sepehri-Amin H., Ohkubo T., Miyake T., Hirosawa S., Hono K. Thermal decomposition of ThMn₁₂-type phase and its optimum stabilizing elements in SmFe₁₂-based alloys // J. Alloys Compd. 2020. Vol.813. №152224.
- 87. Coehoorn R. Electronic structure and magnetism of transition-metal-stabilized $YFe_{12-x}M_x$ intermetallic compounds // Phys. Rev. B. 1990. Vol. 41. Nº11790.
- Li H.S., Coey J.M.D. Chapter 1. Magnetic Properties of Ternary Rare-Earth Transition-Metal compounds // Handbook of Magnetic Materials. – Vol.6. – Elsevier, North Holland. – 1991. – Pp.1-83.

- 89. Fukazawa T., Akai H., Harashima Y., Miyake T. First-principles Study of Intersite Magnetic Couplings and Curie Temperature in RFe_{12-x}Cr_x (R = Y, Nd, Sm) // J. Phys. Soc. Jpn. 2018. Vol.87. №044706.
- 90. Nan-Xian C., Shi-Qiang H., Yu W., Jiang S. Phase stability and site preference of Sm(Fe,T)₁₂ // J. Magn. Magn. Mater. – 2001. – Vol.233. – Pp.169-180.
- 91. Coey J.M.D. Comparison of the Intrinsic magnetic properties of the R₂Fe₁₄B and R(Fe₁₁Ti); R=rare-earth // J. Magn. Magn. Mater. 1989. Vol.80, №1-3. Pp.9-13.
- 92. Isnard O., Guliot M., Miraglia S., Fruchart D. High field magnetization measurements of SmFe₁₁Ti and SmFe₁₁TiH // J. Appl. Phys. – 1996. – Vol.79, №8. – Pp.5542-5544.
- Kazakov A.A., Kudrevatykh N.V., Markin P.E. Magnetic properties of TbFe₁₁Ti single crystal // J. Magn. Magn. Mater. 1995. Vol.146. Pp.208-210.
- 94. Piquer C., Hermann R.P., Grandjean F., Isnard O., Long G. A magnetic and Mössbauer spectral study of TbFe₁₁Ti and TbFe₁₁TiH // J. Phys. Condens. Matter. – 2003. – V 15. – Pp.7395-7409.
- 95. Nelson J.B., Riley D.P. An experimental investigation of extrapolation methods in the derivation of accurate unit-cell dimensions of crystals // Proc. Phys. Soc. – 1945. – Vol.57. – Pp.160-177.
- 96. Cohen M.U. Precision lattice constants from X-ray powder photographs // Rev. Sci. Instrum. – 1935. – Vol.6. – Pp.68-74.
- 97. Cohen M.U. Errata; precision lattice constants from X-ray powder photographs // Rev. Sci. Instrum. – 1936. – Vol.7. – P.155.
- Okamoto S., Kitakami O., Shimada Y. Characterization of epitaxially grown Fe-N films by sputter beam method // J. Appl. Phys. – 1996. – Vol.79. – Pp.1678-1683.
- 99. Okamoto S., Kitakami O., Shimada Y. Crystal distortion and the magnetic moment of epitaxially grown α"-Fe₁₆N₂ // J. Magn. Magn. Mater. – 2000. – Vol.208. – Pp.102-114.

- 100. Ono T., Kikuchi N., Okamoto S., Kitakami O., Shimatsu T. Novel torque magnetometry for uniaxial anisotropy constants of thin films and its application to FePt granular thin films // Appl. Phys. Express. – 2018. – Vol.11. – №033002.
- 101. *Макуренкова А.А. Структурные и магнитные свойства тоникх пленок Sm(Fe,Co,Ti)₁₂ // Международный молодежный научный форум «Ломоносов-2020», сборник материалов. – 2020. – электронный ресурс.
- 102. *Makurenkova A., Ogawa D., Tozman P., Nikitin S., Hirosawa S., Hono K., Takahashi Y.K. Intrinsic hard magnetic properties of Sm(Fe,Co,Ti)₁₂ compound with ThMn₁₂ structure // The Joint European Magnetic Symposia (JEMS), book of abstracts. – 2020. – P.336.
- 103. Sumiyama K., Ezawa H., Nakamura Y. Metastable Fe_{1-x}Ti_x alloys produced by vapor quenching // Phys. Status Solidi (a). 1986. Vol.93. Pp.81-86.
- 104. Harashima Y., Fukazawa T., Kino H., Miyake T. Effect of R-site substitution and the pressure on stability of RFe₁₂: a first-principles study // J. Appl. Phys. – 2018. – Vol.124. – №163902.
- 105. Hagiwara M., Sanada N., Sakurada S. Effect of Y substitution on the structural and magnetic properties of Sm(Fe_{0.8}Co_{0.2})_{11.4}Ti_{0.6} // J. Magn. Magn. Mater. – 2018. – Vol.465. – Pp.554-558.
- 106. Tatsumoto E., Okamoto T., Fujii H., Inoue C. Saturation magnetic moment and crystalline anisotropy of single crystals of light rare earth cobalt compounds RCo₅
 // J. Phys. Colloq. 1971. Vol.32. Pp.C1-550–C1-551.
- 107. Kuzmin M.D. Shape of temperature dependence of spontaneous magnetization of ferromagnets: quantitative analysis // Phys. Rev. Lett. 2005. Vol.94. №107204.
- Coey J.M.D. Magnetism and Magnetic Materials // Cambridge university press. –
 2010. Pp.171, 365.
- 109. Kuzmin M.D., Tishin A.M. Chapter 3. Theory of crystal-field effects in 3d-4f intermetallic compounds // Handbook of Magnetic Materials. – 2007. – Vol.17. – Pp.149-233.

- 110. *Макуренкова А.А., Железный М.В., Панкратов Н.Ю., Козлякова Е.С., Терешина И.С., Никитин С.А. Влияние гидрирование на структуру и магнитные свойства соединения Tb(Fe,Co)₁₁Ti // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2023. – Т. 87, №4. – Сс. 485-492. – https://doi.org/10.31857/S0367676522700867.
- 111. *Панкратов Н.Ю., Макуренкова А.А., Терешина И.С. Влияние гидрирования на магнитокристаллическую анизотропию соединений Tb(Fe,Co)₁₁Ti // XIII Международный семинар «Магнитные фазовые переходы», сборник трудов. – 2021. – Сс.19-20.
- 112. *Makurenkova A.A., Pankratov N.Y., Tereshina I.S., Zhelezny M., Nikitin S.A. Influence of hydrogenation on the structural and magnetic properties of Tb(Fe,Co)₁₁Ti // VIII Euro-Asian Symposium «Trends in MAGnetism», book of abstracts. – 2022. – Vol.2. – P.197.
- Zhuang Y.H., Huang X., Li J. // Zeitschrift f
 ür Metallkunde. 1996. Vol.87. Pp.213-215.
- 114. Suharyana, Cadogan J.M., Li H.-S., Bowden G.J. Magnetic properties of Gd(Fe_{1-x}Co_x)₉Ti₂ alloys // J. Appl. Phys. – 1994. – Vol.75. – Pp.7122-7124.
- 115. Tabatabai Y.Sh., Motevalizadeh L. Ac susceptibility of Ho (Fe,CO)₁₁Ti compounds and their hydrides // J. Magn. Magn. Mater. –2015. Vol.79. Pp.221-225.
- 116. Nikitin S.A., Ivanova T.I., Pankratov N.Yu, Pastushenkov Yu G., Skokov K.P. Spin-Reorientation Transitions and Domain Structure in TbFe_{11-x}Co_xTi Single Crystals // Phys. Sol. St. – 2005. – Vol.47. – Pp.517-522.
- 117. Yang Y., Kong L., Song H., Yang J., Ding Y., Zhang B., Ye C., Jin L. Neutrondiffraction study of YTiCo₁₁ and YTi(Co_{0.5}Fe_{0.5})₁₁ // J. Appl. Phys. – 1990. – Vol.67. – Pp.4632-4635.
- 118. Kostyuchenko N.V., Tereshina I.S., Tereshina-Chitrova E.A., Skourski Y., Doerr M., Zvezdin A.K., Drulis H. High-field magnetization studies and their analysis in RFe₁₁Ti and RFe₁₁TiH₁ rare-earth intermetallics (an example: HoFe₁₁TiH_x, x = 0 and 1) // AIP advances. 2022. Vol.12. №035050.

- 119. Tereshina I.S., Nikitin S.A., Telegina I.V., Zubenko V.V., Pastushenkov Yu.G., Skokov K.P. The magnetocrystalline anisotropy in YTi(Fe,Co)₁₁ single crystals // J. Alloys Compd. – 1999. – Vol.283. – Pp.45-48.
- 120. Никитин С.А., Терешина И.С., Вербецкий В.Н., Саламова А.А. Магнитная анизотропия YFe₁₁Ti и его гидрида // ФТТ. 1998. №2. Сс.285-289.
- 121. Белов К.П. Эффекты парапроцесса в ферримагнетиках и антиферромагнетиках // Москва: Физматлит. 2001.
- 122. Ma S., Zhong Z., Wang D., Luo J., Xu J., Huang Y., Hou Y., He J., Cao Q., Du Y. The magnetocaloric effect in the vicinity of compensation temperature of ferrimagnetic DyCo₄Al alloy // Eur. Phys. J. B. – Vol.86, №4. – P.133.
- 123. Belov K.P., Nikitin S.A. Zur Theorie der Tieftemperatur-Anomalien in den Ferrit-Granaten seltener Erden // Phys. Status Solidi B. – 1965. – Vol.12, №1. – P.453.
- 124. Sabdenov C.K., Davydova M.D., Zvezdin K.A., Zvezdin A.K., Andreev A.V., Gorbunov D.I., Tereshina E.A., Skourski Y., Sebek J., Tereshina I.S. Magnetic properties of HoFe₆Al₆ with a compensation point near absolute zero: A theoretical and experimental study // J. Alloys Comp. – 2017. – Vol.708. – Pp.1161-1167.
- 125. *Панкратов Н.Ю., Каминская Т.П., Терешина И.С., Макуренкова А.А., Карпенков А.Ю., Пауков М.А., Никитин С.А. Магнитные свойства и морфология поверхности интерметаллического соединения Dy₂Fe₁₀Al₇ и его гидрида // Физика твердого тела. – 2020. – Т.62, №5. – Сс. 719-725. – https://doi.org/10.21883/FTT.2020.05.49235.11М.
- 126. *Макуренкова А.А. Магнитокалорический эффект в гидриде Dy₂Fe₁₀Al₇H₃ вблизи температуры магнитной компенсации // Международный молодежный научный форум «Ломоносов-2019», сборник материалов. – 2019. – Сс.778-779.
- 127. *Панкратов Н.Ю., Макуренкова А.А., Карпенков А.Ю., Пауков М.А., Терешина И.С., Никитин С.А. Магнитные свойства гидрида Dy₂Fe₁₀Al₇H₃ вблизи температуры магнитной компенсации // XIII Международный семинар «Магнитные фазовые переходы», сборник трудов. – 2019. – Сс.17-20.

- 128. Isnard O., Hautot D., Long G.J., Grandjean F. A structural, magnetic, and Mössbauer spectral study of Dy₂Fe₁₇ and its hydrides // J. Appl. Phys. – 2000. – Vol.88, №5. – Pp.2750-2759.
- 129. Oesterreicher H., McNeely D. Studies on compounds DyFe₃, Dy₆Fe₂₃ and Dy₂Fe₁₇ with al substitution for Fe I: Structural investigations // J. Less Commun. Met. 1977. Vol.53, №2,. Pp.235-243.
- 130. Oesterreicher H., McNeely D. Studies on compounds DyFe₃, Dy₆Fe₂₃ and Dy₂Fe₁₇ with al substitution for Fe II: Magnetic investigations // J. Less Commun. Met. 1977. Vol.53, №2. Pp.245-243.
- 131. Hao Y., Wang F., Zhang P., Sun X., Yan Q.W. An X-ray diffraction study and calculation of the exchange interaction constant between the rare-earth sublattice and the 3d sublattice of Dy₂Fe_{17-x}Al_x compounds // J. Phys.: Condens. Matter. 1999. Vol.11, №32. Pp.6113-6119.
- 132. Jacobs T.H., Buschow K.H.J., Zhou G.F., De Boer F.R. Intersublattice interactions in R₂Fe_{17-x}Al_x compounds (R=Tb, Dy, Er and Tm) // Physica B: Condens. Matter. – 1992. – Vol.179, №3. – Pp.177-183.
- 133. Plusa D., Pfranger R., Wysłocki B. Magnetic properties of the Dy₂(Fe_{1-x}Al_x)₁₇ pseudobinary compounds // J. Less Commun. Met. 1984. Vol.99, №1, Pp.87-97.
- Buschow K.H.J. Intermetallic compounds of rare-earth and 3d transition metals // Rep. Prog. Phys. – 1977. – Vol.40, №10. – P.1179.
- 135. Givord D., Lemaire R. Magnetic transition and anomalous thermal expansion in R₂Fe₁₇ compounds // IEEE Trans. Mag. 1974. Vol.10, №2. Pp.109-113.
- 136. Tereshina I.S., Nikitin S.A., Stepien-Damm J., Gulay L.D., Pankratov N.Y., Salamova A.A., Verbetsky V.N., Suski W. Structural and magnetic properties of Lu₂Fe₁₇H_x (x=0; 3) single crystals // J. Alloys Comp. – 2001. – Vol.329, №1-2. – Pp.31-36.
- 137. Alvarez-Alonso P., Gorria P., Sanchez Llamazares J.L., Cuello G.J., Orench I.P., Sanchez Marcos J., Garbarino G., Reiffers M., Blanco J.A. Exploring the magneto-

volume anomalies in Dy_2Fe_{17} with unconventional rhombohedral crystal structure // Acta Mater. - 2013. - Vol.61, No 20. - Pp.7931-7937.

- 138. Isnard O., Andreev A.V., Heczko O., Skourski Y. High magnetic field study of the $Dy_2Fe_{17}H_x$ compounds with x = 0-3.8 // J. Alloys Comp. 2015. Vol.627 (Supplement C). Pp.101-107.
- 139. Wang J., Yang F., Tang N., Han X., Pan H., Hu J. Volume effects on the magnetic properties of R₂Fe₁₇-based quasiternary compounds // J. Appl. Phys. 1996. Vol.79, №4. Pp.2012-2015.