

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Макурenkova Анна Александровна

**СТРУКТУРНЫЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА
ДОПИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ
С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ЖЕЛЕЗА**

Специальность 1.3.12 – Физика магнитных явлений

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2023

Работа выполнена на кафедре общей физики
и физики конденсированного состояния Физического факультета
Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

Научный руководитель	Никитин Сергей Александрович доктор физико-математических наук, профессор
Официальные оппоненты	Прудников Валерий Николаевич , доктор физико-математических наук, профессор, ФГБОУ ВО Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет, отделение физики твердого тела, кафедра магнетизма, профессор Шавров Владимир Григорьевич , доктор физико-математических наук, профессор, ФГБУН Институт радиотехники и электроники имени В.А. Котельникова РАН, заведующий лабораторией магнитных явлений в микроэлектронике Горшенков Михаил Владимирович , кандидат технических наук, ФГАОУ ВО Национальный исследовательский технологический университет МИСИС, кафедра физического материаловедения, доцент

Защита диссертации состоится 22 июня 2023 года в 15 часов 20 минут на заседании диссертационного совета МГУ.013.5 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, Ленинские горы, д.1, стр.8, криогенный корпус, конференц-зал.

Email: perov@magn.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/013.5/2554>.

Автореферат разослан «__» мая 2023 года

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат физико-математических наук

Т.Б. Шапаева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Мировое научно-технологическое развитие на рубеже XXI века имеет ряд характерных тенденций, связанных с ужесточением экологических требований и стандартов безопасности. Основные научно-технологические задачи, направленные на совершенствование перспективных образцов 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, основными компонентами которой будут компактные, 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, обладающие высокими значениями магнитной энергии и коэрцитивной силы. Данный класс соединений занимает важное место в науке и технике [1-4] 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 современных магнитотвердых материалов находятся постоянные магниты на основе соединений $Nd_2Fe_{14}B$, что обусловлено удачным сочетанием их свойств: большой величиной намагниченности насыщения ($4\pi M_s = 16$ кГс), коэрцитивной силы ($H_c = 10-12$ кЭ), относительно высокими значениями температуры Кюри ($T_C = 588$ К) и поля анизотропии ($H_a = 75$ кЭ при $T = 300$ К), а также стабильностью фазового равновесия, благоприятствующей процессам жидкофазного спекания и горячей пластической деформации [5-7]. Однако для решения некоторых технических задач, связанных с работой изделий в условиях повышенных температур, их магнитные свойства

недостаточно стабильны и имеют температурные эксплуатационные ограничения (рисунок 1). За пределами узкого рабочего температурного диапазона, данные постоянные магниты перестают быть магнитотвердыми ферромагнетиками.

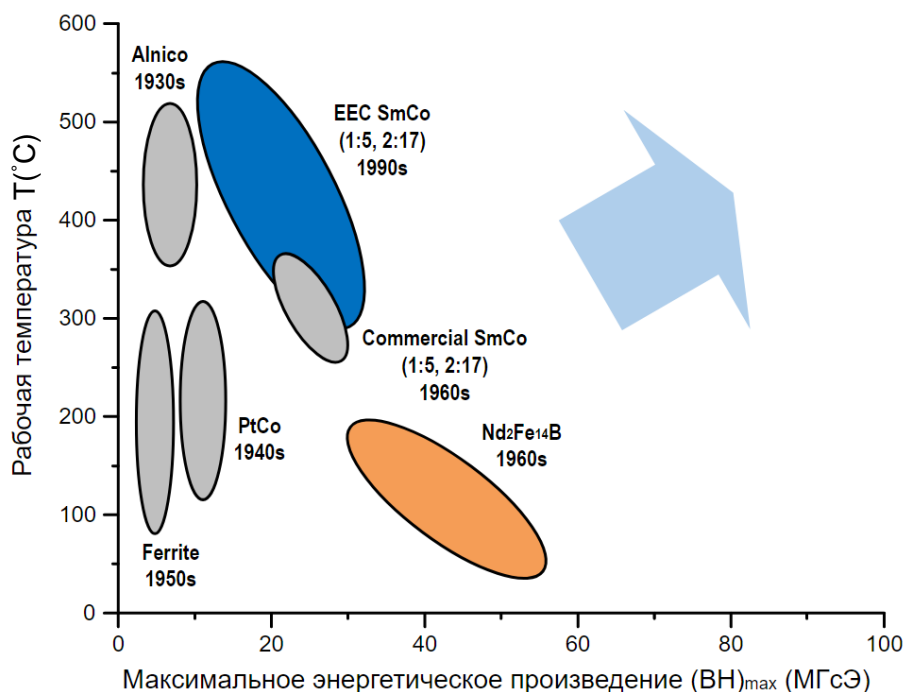


Рисунок 1. Основные классы магнитотвердых материалов

Дополнительно стоит отметить, что кризис с поставками и рост цен на редкоземельные металлы (РЗМ) побудил ведущие технологические державы предпринять действия по развитию технологий разработки высокоэффективных постоянных магнитов с пониженным содержанием редкоземельных элементов [8-9].

Редкоземельные интерметаллические соединения $R(Fe,T)_{12}$ (где T - Ti, V, Mo, W, Cr, Si) с высоким содержанием железа, обладающие тетрагональной структурой типа $ThMn_{12}$, представляют особый интерес и рассматриваются как многообещающие кандидаты для создания высокоэффективных постоянных магнитов [10-15]. Отметим, что указанные материалы имеют более низкое содержание редкоземельных элементов в сравнении с другими $4f-3d$ 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

$\text{SmFe}_{11}\text{Ti}$ обладают высокими значениями поля анизотропии ($H_a = 100$ кЭ) и температуры Кюри ($T_C = 584$ К). Тем не менее, намагниченность насыщения $\text{SmFe}_{11}\text{Ti}$ меньше, чем $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, из-за наличия стабилизирующего элемента Ti. Получение соединений $\text{SmFe}_{11}\text{Ti}$ с высокими значениями намагниченности насыщения, превосходящими $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, может быть реализовано путем минимизации немагнитного стабилизирующего элемента и добавления Co в железную подрешетку соединения $\text{SmFe}_{11}\text{Ti}$ [12-18]. Другие соединения данного класса $\text{TbFe}_{11}\text{Ti}$ имеют самую высокую температуру магнитного фазового перехода из всех составов RFe_{11}Ti , 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 $\text{R}(\text{Fe},\text{T})_{12}$ и R_2Fe_{17} . Гидрирование является одним из способов значительного повышения температуры Кюри данных соединений. Например, введение атомов водорода в кристаллическую решетку соединения $\text{TbFe}_{11}\text{Ti}$ приводит к увеличению температуры Кюри, усилению магнитной анизотропии подрешетки тербия (Tb) и росту значения намагниченности насыщения [12,13,16]. В сплавах на основе $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ с повышенным содержанием железа также была обнаружена возможность значительного улучшения их магнитных свойств после внедрения в структуру атомов азота или водорода [19]. Соединение $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.9}$ стало весьма перспективным для разработки высокоэнергетических постоянных магнитов, широко применяемых сегодня в промышленности. Это связано с сильным изменением характера его магнитокристаллической анизотропии при введении атомов азота. Следовательно, изучение изменений магнитокристаллической анизотропии, температуры Кюри, намагниченности насыщения в соединениях типа $\text{R}(\text{Fe},\text{T})_{12}$ и R_2Fe_{17} , 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. Исходя из вышесказанного, задача изучения взаимосвязи особенностей кристаллической структуры и магнитных свойств соединений $R(\text{Fe},\text{T})_{12}$ и $R_2(\text{Fe},\text{T})_{17}$ с различными типами замещений и внедрений является **актуальной**.

Целью работы являлось определение влияния особенностей кристаллической структуры на магнитные свойства интерметаллических соединений с высоким содержанием железа. В качестве объектов исследования были выбраны составы со структурами типа ThMn_{12} и $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$, обладающие низким содержанием редкоземельного элемента с различными типами атомов замещения и внедрения: в ферромагнитных составах (типа ThMn_{12}) с легким редкоземельным элементом Sm варьировалась концентрация атомов Ti в $3d$ -подрешетке, в ферримагнитных составах (типа ThMn_{12} и $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$) с тяжелыми редкоземельными элементами Tb, Dy и различной концентрацией атомов замещения Co, Al в $3d$ -подрешетке было проведено внедрение атомов H. Для достижения цели диссертационного исследования были поставлены следующие **задачи**:

1. Изучить влияние концентрации стабилизирующего элемента на структурные и магнитные свойства монокристаллических ферромагнитных соединений $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_{12-x}\text{Ti}_x$.
2. Изучить влияния гидрирования на структурные и магнитные свойства ферримагнитных замещенных соединений $\text{TbFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{Ti}$ с различным содержанием кобальта.
3. Изучить влияния гидрирования на структурные и магнитные свойства ферримагнитного соединения $\text{Dy}_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$.

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 изменения 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 $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_{12-x}\text{Ti}_x$ с пониженным содержанием титана намагниченность насыщения, константы магнитокристаллической анизотропии, поле анизотропии находятся в линейной зависимости от параметра тетрагональной кристаллической решетки a .
2. Внедрение атомов Н в тетрагональную кристаллическую решетку соединений $\text{TbFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{Ti}$ усиливает отрицательную анизотропию подрешетки Tb при концентрации Co ($0 \leq x \leq 5$).
3. Соединения $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_{12-x}\text{Ti}_x$ 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 500К.
4. Внедрение атомов Н в гексагональную кристаллическую решетку редкоземельных ферритов $\text{Dy}_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$ приводит к уменьшению намагниченности насыщения при изотропном увеличении объема элементарной ячейки.

Научная новизна

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

Впервые проведено комплексное исследование структуры и магнитных свойств монокристаллических соединений $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_{12-x}\text{Ti}_x$ с пониженным содержанием стабилизирующего элемента титана ($0 < x < 1$).

Впервые рассматривается влияние гидрирования на структуру и магнитные свойства ферритовых соединений редкоземельных интерметаллидов $\text{TbFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{Ti}$ и $\text{Dy}_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$ с замещением железа в 3d-подрешетке на кобальт и алюминий.

Теоретическая и практическая значимость

По результатам работы получены новые знания о фундаментальных механизмах, ответственных за формирование спонтанной намагниченности, магнитокристаллической анизотропии и обменных взаимодействий в классе интерметаллических соединений с высоким содержанием железа.

Результаты настоящей работы могут быть использованы при разработке новых магнитотвердых материалов для создания перспективных

высокоэнергетических ресурсосберегающих магнитов, стабильно работающих в широкой области температур.

Личный вклад автора

Формулировка цели и постановка задач проведены диссертантом совместно с научным руководителем. Синтез и аттестация монокристаллических образцов $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_{12-x}\text{Ti}_x$ были проведены автором работы самостоятельно. Подготовка образцов, получение и анализ экспериментальных кривых намагничивания, расчет величин параметров кристаллической структуры, констант магнитокристаллической анизотропии, определение полей анизотропии в исследуемых соединениях $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_{12-x}\text{Ti}_x$, $\text{TbFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{TiH}$ и $\text{Dy}_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7\text{H}$ были проведены автором самостоятельно. Диссертант является основным автором большинства публикаций по теме диссертации.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы были представлены на следующих международных конференциях и семинарах: Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (2019, 2020, Москва, Россия); научных семинарах «Центра магнитных и спинтронных материалов» (CMSM) Национального Института Наук о Материалах, National Institute for Material Science, NIMS (2019, Цукуба, Япония); Европейской конференции по магнетизму «The Joint European Magnetic Symposia Conference», JEMS (2020, Лиссабон, Португалия); международных семинарах «Магнитные фазовые переходы» (2019, 2021, Махачкала, Республика Дагестан, Россия); Евро-Азиатском симпозиуме «Trends in MAGnetizm», EAST MAG (2022, Казань, Россия).

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 RT_{12} и R_2T_{17} ».

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 3 статьи в российских и зарубежных журналах, индексируемых по базам данных Web of Science и Scopus. В рамках апробации результатов опубликовано 6 тезисов докладов, представленных на международных научных конференциях и семинарах.

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.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и определены задачи исследования, изложены основные положения, выносимые на защиту, отмечается научная новизна и практическая значимость полученных результатов, а также приводятся сведения об апробации результатов, личном вкладе автора и структуре диссертации.

В **первой главе** описаны существующие экспериментальные и теоретические данные по теме диссертации в виде обзора литературы. В **разделе 1.1** описаны кристаллические структуры типа ThMn_{12} и $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$, проиллюстрировано размещение в них легких атомов внедрения. **Раздел 1.2** посвящен теоретическим подходам к описанию магнитных свойств интерметаллических соединений. В **разделе 1.3** представлены основные магнитные свойства интерметаллических соединений RFe_{11}Ti и R_2Fe_{17} и их гидридов, где $\text{R}=\text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$. В **разделах 1.4-1.5** особое внимание уделяется теоретическому описанию явления магнитокристаллической анизотропии (МКА) в редкоземельных интерметаллидах и связи констант анизотропии с параметрами кристаллического поля.

Во **второй главе** приведены методики, используемые в настоящей диссертационной работе для получения и аттестации монокристаллических образцов редкоземельных интерметаллидов, а также их гидридов. В **разделе 2.1** описаны особенности синтеза серии монокристаллических образцов $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_{12-x}\text{Ti}_x$ с различной концентрацией стабилизирующего элемента титана методом магнетронного напыления. В **разделе 2.2** приведены технологические режимы синтеза и гидрирования монокристаллических образцов $\text{TbFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{TiH}$ и $\text{Dy}_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7\text{H}$. **Раздел 2.3** посвящен описанию применяемых методов проведения измерений и расчета параметров для комплексного анализа структурных и магнитных свойств исследуемых систем.

В третьей главе представлены результаты исследования влияния концентрации стабилизирующего элемента Ti на структуру и магнитные свойства соединений $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Co},\text{Ti})_{12}$ с использованием данных XRD, STEM, VSM измерений [A2; T3-T4].

В разделе 3.1 описаны структурные параметры исследуемых пленок $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_{12-x}\text{Ti}_x$ с различной концентрацией титана ($x = 0, 0,4, 0,6, 0,9$ и 1).

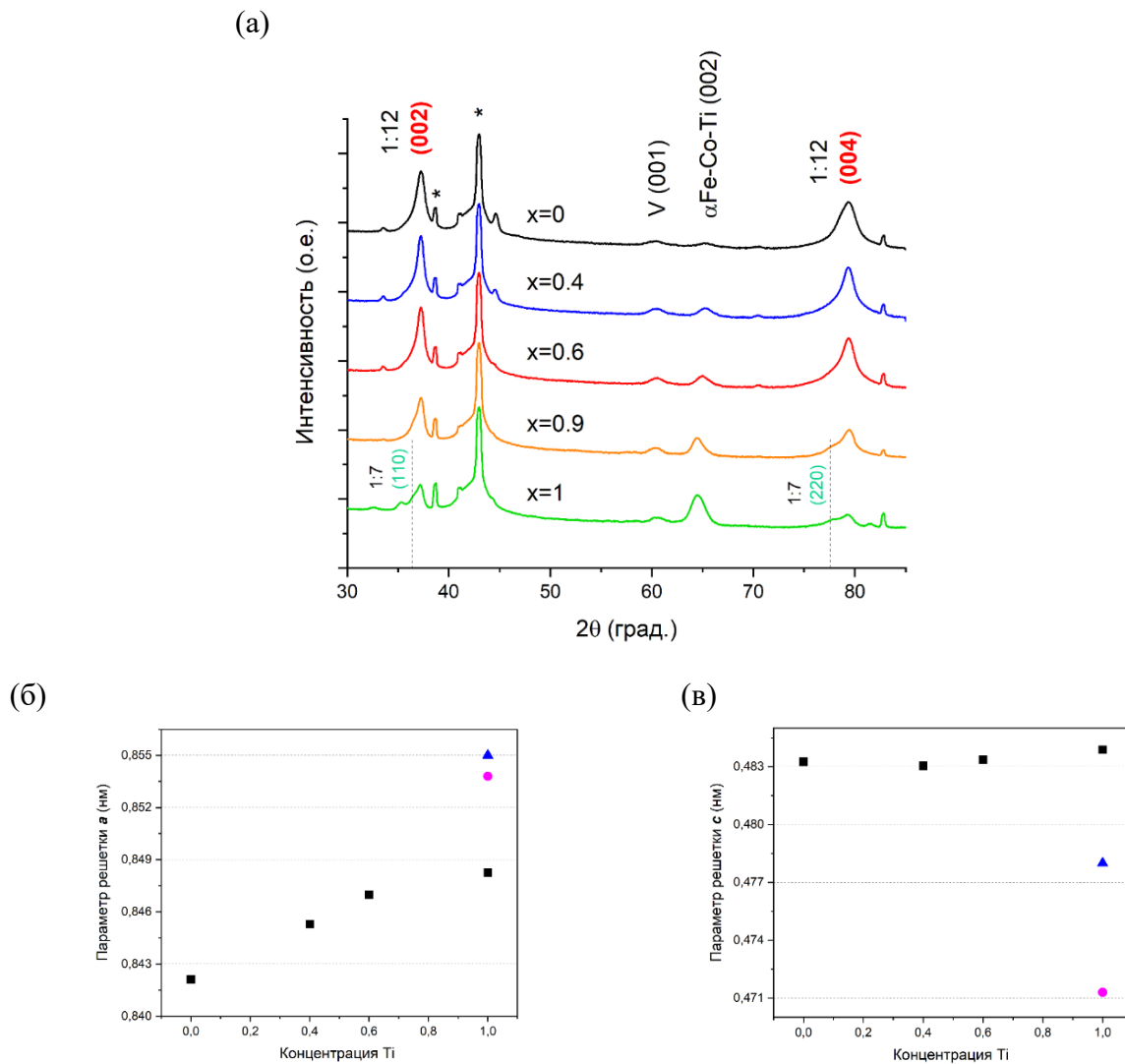


Рисунок 2. (а) Рентгеновские дифракционные спектры в логарифмическом масштабе и (б,в) параметры решетки a , c для пленок $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_{12-x}\text{Ti}_x$ ($x = 0, 0,4, 0,6, 0,9$ и 1) в сравнении с параметрами сплава соединения $\text{Sm}(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{11}\text{Ti}_1$ [17] (треугольники) и теоретическими значениями для структуры $\text{SmFe}_{11}\text{Ti}$ [20] (круги).

Результаты рентгеноструктурного анализа (рисунок 2) показывают, что рост концентрации атомов титана в соединениях $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_{12-x}\text{Ti}_x$ не оказывает существенного влияния на параметр решетки c . Тем не менее параметр решетки a 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 Ti замещает атомы Fe преимущественно в позициях δi , которые расположены на ребрах базисной плоскости тетрагональной ячейки, при этом атомы Ti имеют больший атомный радиус, чем атомы Fe [17, 20].

Полученное в данной работе значение осевого соотношения c/a для магнитной пленки, с концентрацией Ti $x = 1$ ($c/a = 0,570$) выше, чем для аналогичного сплава поликристаллического $\text{Sm}(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{11}\text{Ti}$ ($c/a = 0,559$) [17] и теоретического значения для структуры $\text{SmFe}_{11}\text{Ti}$ ($c/a = 0,552$) [20]. Можно предположить, что более высокая энергия напыляемых частиц, обусловленная разницей в кинетике процессов магнетронного напыления и плавления, делает возможным образование фазы 1:12 с высокими значениями осевого соотношения c/a .

В сплавах Sm-Fe-Co-Ti область гомогенности фазы 1-12 находится в пределах концентрации стабилизирующего элемента $0.9 < x < 1.1$. В работе показано, что при дальнейшем сокращении числа атомов Ti происходит уменьшение параметра a элементарной ячейки при сохранении параметра c . При определенном соотношении c/a другие фазы становятся более энергетически выгодными.

В разделе 3.2 представлены результаты, полученные в ходе проведения анализа магнитных свойств соединений $\text{Sm}(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{12-x}\text{Ti}_x$, таких как намагниченность насыщения M_s , поле анизотропии H_a , температура Кюри T_c (таблица 1; рисунок 3). Полученные в ходе выполнения работы данные о магнитных характеристиках серии образцов представлены ниже в виде сводной таблицы, в сравнении с аналогичными параметрами для соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и SmCo_5 .

Таблица 1. Магнитные свойства $\text{Sm}(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{12-x}\text{Ti}_x$ при 300 К.

Соединение	$4\pi M_s$ (кГс)	H_a (кЭ)	T_c (К)
$\text{Sm}(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{11.2}\text{Ti}_{0.6}$	15,5	87	730
$\text{Sm}(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{11.6}\text{Ti}_{0.4}$	16,3	100	750
$\text{Sm}(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{11}$	18,4	120	800
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	16,1	61	588

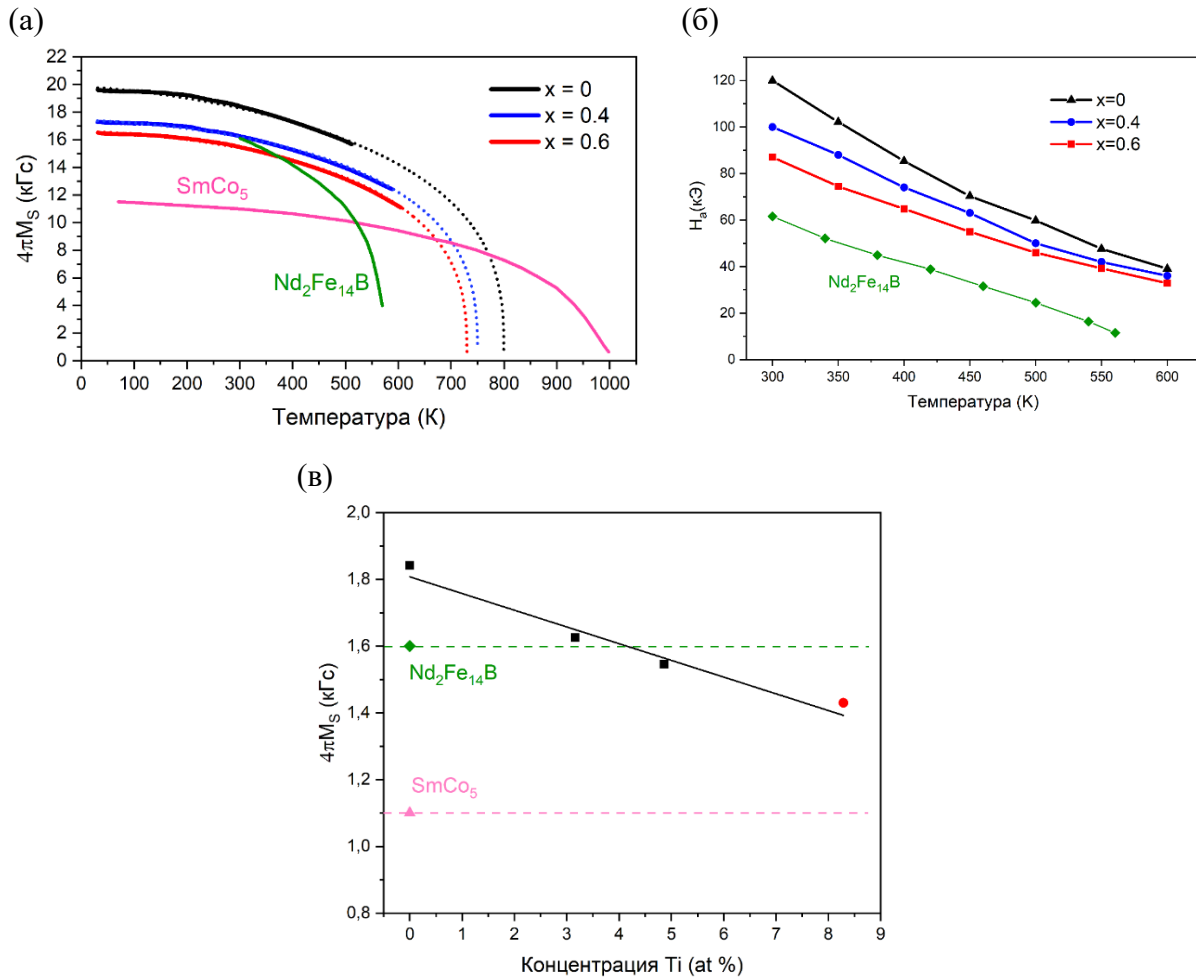


Рисунок 3. (а) Температурные зависимости намагниченности насыщения, (б) температурные зависимости полей анизотропии и (в) концентрационная зависимость намагниченности насыщения при 300 К для исследуемых соединений $\text{Sm}(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{12-x}\text{Ti}_x$ в сравнении с $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [5] и SmCo_5 [17].

Видно, что с уменьшением концентрации Тi поле анизотропии повышается до значения 120 кЭ в образце $\text{Sm}(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{10.7}\text{Ti}$ при комнатной температуре. Стоит отметить, что значения полей анизотропии соединений $\text{Sm}(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{12-x}\text{Ti}_x$ выше, чем у $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ во всем диапазоне температур.

По мере увеличения концентрации титана в $\text{Sm}(\text{Fe,Co})_{12-x}\text{Ti}_x$ наблюдается уменьшение температуры Кюри T_C , что обусловлено изменением $3d-3d$ обменного взаимодействия. Рассчитанные в работе значения расстояний Fe-Fe показали увеличение межатомных расстояний с ростом содержания титана в железной подрешетке соединений $\text{Sm}(\text{Fe,Co})_{12-x}\text{Ti}_x$. С увеличением расстояния пропорционально уменьшается перекрытие волновых функций $3d$ -электронов и, следовательно, величина $3d-3d$ -обменного взаимодействия, которой определяется температура Кюри.

В диссертационной работе установлено, что при комнатных температурах намагниченность насыщения M_S магнитных материалов на основе $\text{Sm}(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{12-x}\text{Ti}_x$ превосходит значение M_S $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ и SmCo_5 , начиная с концентраций титана менее $x = 0,5$.

Раздел 3.3 посвящен исследованию влияния концентрации титана на магнитокристаллическую анизотропию (МКА). Приведены рассчитанные температурные зависимости констант магнитокристаллической анизотропии. Показано, что константа K_I резко уменьшается с увеличением концентрации Ti во всем диапазоне температур.

В четвертой главе представлены результаты исследования влияния гидрирования на структуру и магнитные свойства соединений $\text{TbFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{Ti}$ с использованием данных XRD, VSM измерений [А3; Т5-Т6].

В разделе 4.1 приводятся расчетные данные параметров кристаллической решетки a и c исследуемых соединений $\text{TbFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{Ti}$ и их гидридов. В обоих случаях при замене Fe на Co параметры решетки и соответствующий объем элементарной ячейки уменьшаются. Это связано с тем, что атом Co обладает меньшим ионным радиусом ($0,74 \text{ \AA}$) по сравнению с Fe ($0,76 \text{ \AA}$).

Поскольку осевое соотношение не изменилось, можно утверждать, что гидрирование приводит к изотропному увеличению объема элементарной ячейки на величину порядка $0,3 - 0,5 \%$. Данное значение коррелирует с литературными данными, известно, что после гидрирования сплавов RFe_{11}Ti кристаллическая решетка ThMn_{12} сохраняется, а увеличение объема элементарной ячейки не превышает 1% .

Таблица 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 $\text{TbFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{Ti}$ и $\text{TbFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{TiH}$ ($x = 0, 3, 4, 5$).

Соединение	a (Å)	c (Å)	c/a	V (Å ³)	$\Delta V/V$ (%)
$\text{TbFe}_{11}\text{Ti}$	8,519	4,786	0,56	348,4	-
$\text{TbFe}_{11}\text{TiH}$	8,542	4,798	0,56	350,1	0,5
$\text{TbFe}_8\text{Co}_3\text{Ti}$	8,505	4,774	0,56	345,3	
$\text{TbFe}_8\text{Co}_3\text{TiH}$	8,521	4,782	0,56	347,2	0,5
$\text{TbFe}_7\text{Co}_4\text{TiH}$	8,507	4,774	0,56	345,5	-
$\text{TbFe}_6\text{Co}_5\text{Ti}$	8,475	4,763	0,56	342,1	-
$\text{TbFe}_6\text{Co}_5\text{TiH}$	8,486	4,766	0,56	343,2	0,3

Раздел 4.2 отражает результаты экспериментального исследования намагниченности соединений $\text{TbFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{TiH}$. Показано, что все гидриды обладают анизотропией типа легкая плоскость (рисунок 4). Отмечено, что у всех гидридов 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 $\text{TbFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{TiH}$.

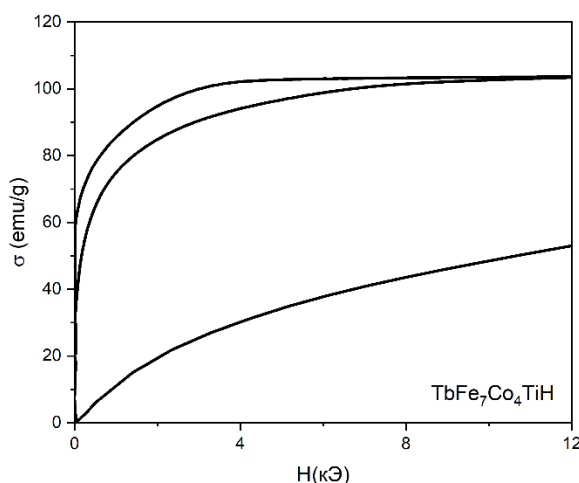


Рисунок 4. Полевые зависимости намагниченности гидрида $\text{TbFe}_7\text{Co}_4\text{TiH}$ для трех ортогональных направлений тетрагональной ячейке кристалла.

В **разделе 4.3** показаны результаты исследования влияния гидрирования на магнитокристаллическую анизотропию (МКА) соединений $\text{TbFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{TiH}$. На рисунке 5 (а, б, в) представлены температурные зависимости констант анизотропии K_1 и K_2 для соединений $\text{TbFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{TiH}$, построенные по результатам наших расчетов. Для всех гидридов выполняются характерные для анизотропии типа легкая плоскость условия соотношения рассчитанных в диссертационной работе констант:

$$K_1 < 0$$

$$K_1 + 2K_2 < 0$$

Видно, что при гидрировании константы K_1 и K_2 сильно увеличились по абсолютному значению во всех соединениях. В соединениях $\text{TbFe}_8\text{Co}_3\text{TiH}$ и

$\text{TbFe}_7\text{Co}_4\text{TiH}$ знак константы K_1 при гидрировании сохранился, в то время как в соединении $\text{TbFe}_6\text{Co}_5\text{TiH}$ 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 $\text{TbFe}_6\text{Co}_5\text{Ti}$. На рисунке 5, г сравнивается полученная концентрационная зависимость константы анизотропии K_1 для гидридов соединений $\text{TbFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{TiH}$ с исходными соединениями $\text{TbFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{Ti}$ [12]. 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 $\text{TbFe}_6\text{Co}_5\text{TiH}$, меняя в данном составе исходную анизотропию типа легкая ось на анизотропию типа легкая плоскость.

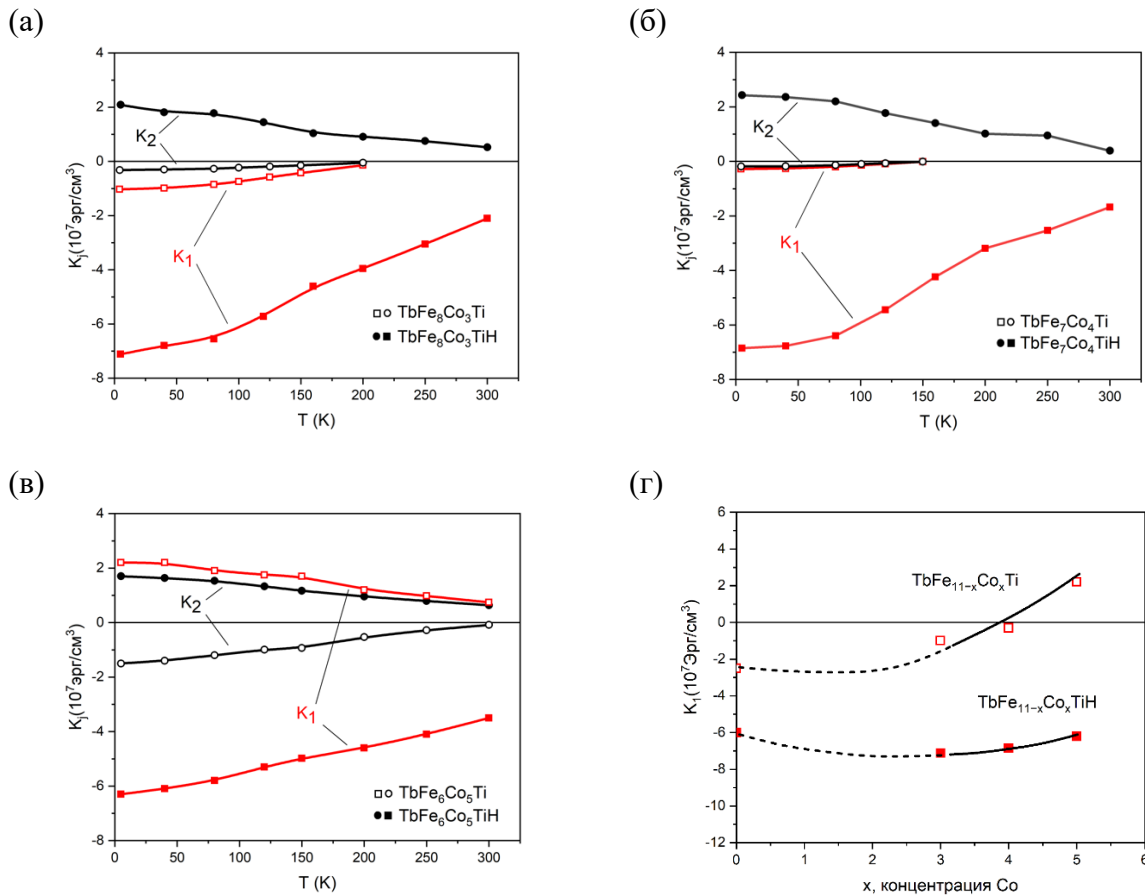


Рисунок 5. (а)-(в) Температурные зависимости констант анизотропии K_1 и K_2 и (г) концентрационные зависимости константы анизотропии K_1 для соединений $\text{TbFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{Ti}$ [12] и $\text{TbFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{TiH}$ ($x = 3, 4$ и 5).

В пятой главе представлены результаты исследования влияния гидрирования на структуру и магнитные свойства ферромагнитного

соединения $\text{Dy}_2(\text{Fe}, \text{Al})_{17}\text{H}$ с использованием данных XRD, VSM измерений [A1; T1-T2].

В разделе 5.1 отражено влияние гидрирования на структурные параметры исследуемого соединения. В диссертационной работе показано, что тип кристаллической структуры соединения $\text{Dy}_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$ сохраняется, рассчитаны кристаллические параметры решетки a и c . Установлено, что изменение объема элементарной ячейки $\Delta V/V$ для гидрированного образца $\text{Dy}_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7\text{H}_{3.2}$ составляет 3%. При этом осевое соотношение c/a практически не изменяется, что говорит об изотропном увеличении решетки в результате внедрения атомов водорода (таблица 3).

Таблица 3. Параметры решетки a , c и объем элементарной ячейки V , изменение объема элементарной ячейки при гидрировании $\Delta V/V$, осевое соотношение c/a , в соединениях $\text{Dy}_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$ [21] и $\text{Dy}_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7\text{H}$.

Соединение	a , нм	c , нм	a/c	V , нм ³	$\Delta V/V$, %
$\text{Dy}_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$ [21]	0,867	1,257	0,69	2,455	-
$\text{Dy}_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7\text{H}_{3.2}$	0,875	1,276	0,69	2,538	3

Раздел 5.2 посвящен анализу влияния гидрирования на магнитные свойства соединения $\text{Dy}_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$. Температура Кюри гидрида $\text{Dy}_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7\text{H}$ была определена из кривой термомагнитного анализа и составляет $T_C = 235$ К, что совпадает с температурой Кюри исходного образца. Температурная зависимость намагниченности в поле 8 кЭ (рисунок 6, а) показывает минимум вблизи температуры магнитной компенсации $T_{comp} = 85$ К, что на 40 К меньше, чем в исходном соединении. В точке магнитной компенсации намагниченности подрешеток Dy и Fe становятся равны друг другу. Соответственно, при $T < T_{comp}$ намагниченность подрешетки Dy превышает намагниченность подрешетки Fe, а при $T > T_{comp}$ наоборот [22].

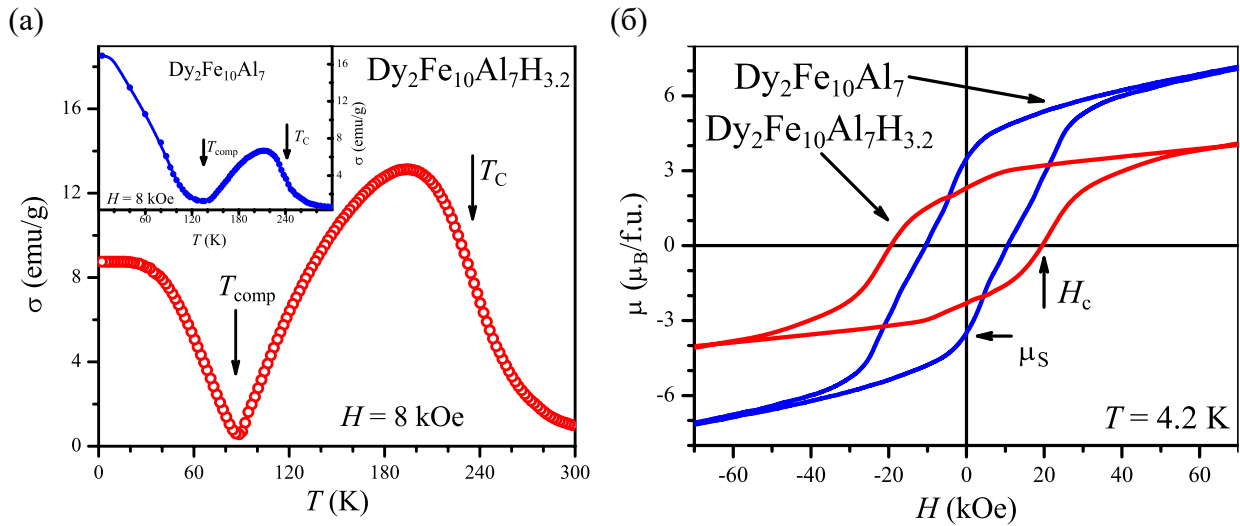


Рисунок 6. (а) Температурные зависимости намагниченности насыщения и (б) петли магнитного гистерезиса для исходного соединения $\text{Dy}_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$ и его гидроксида $\text{Dy}_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7\text{H}$.

Измеренные в работе петли магнитного гистерезиса исходного состава и гидроксида при температуре 5 К представлены на рисунке 6, б. Видно, что исходное соединение и его гидрид при низких температурах обладают высокой магнитокристаллической анизотропией. Для соединения $\text{Dy}_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$ поле коэрцитивности H_c составляет 7 кЭ, а спонтанная намагниченность 22 ему/г. В результате гидрирования произошло резкое изменение магнитных свойств, а именно поле коэрцитивности H_c возросло до величины 20 кЭ. В тоже время наблюдается уменьшение спонтанной намагниченности до величины 15 ему/г в гидроксиде $\text{Dy}_2(\text{Fe,Al})_{17}\text{H}$ при температуре 5 К.

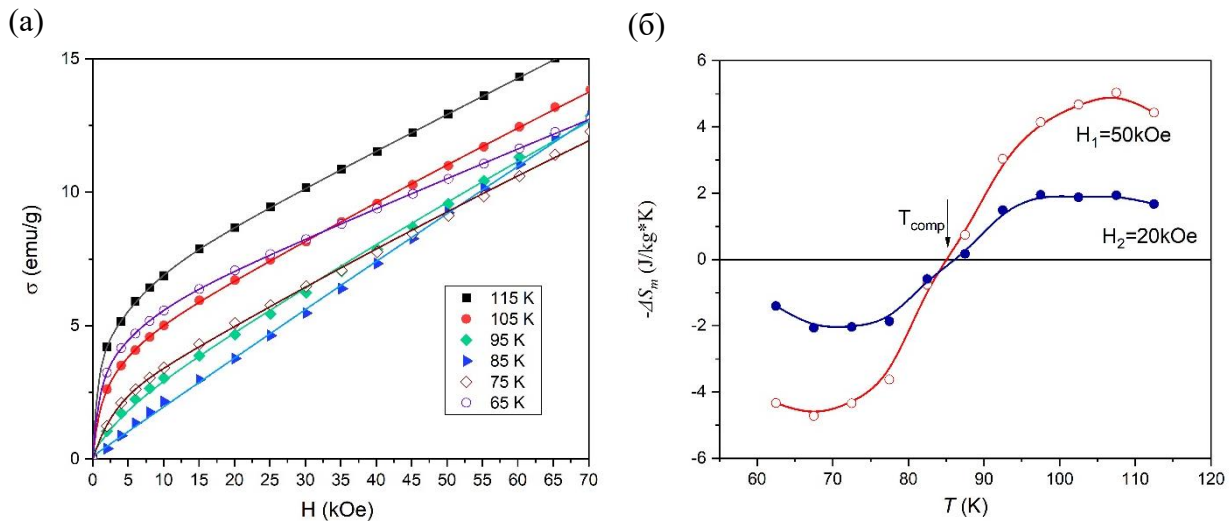


Рисунок 7. (а) Кривые намагничивания гидроксида $\text{Dy}_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7\text{H}$ в полях до 70 кЭ вблизи точки магнитной компенсации, (б) температурная зависимость изменения магнитной части энтропии гидроксида $\text{Dy}_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7\text{H}$ в полях 20 и 50 кЭ.

Для изучения магнитотепловых свойств гидрида $\text{Dy}_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7\text{H}$ в настоящей работе были проведены измерения изотерм намагниченности в магнитных полях до 70 кЭ в интервале температур 60-115 К при последовательном изменении температуры с постоянным шагом 5 К (рисунок 7, а).

В работе получена температурная зависимость изотермического изменения энтропии (ΔS_m) в области перехода. Для ΔS_m при изменении внешнего магнитного поля от 0 до H_0 , с учетом соотношения Максвелла, можно приближенно записать:

$$\Delta S_m = \frac{1}{T_2 - T_1} \left[\int_0^{H_0} M(T_2, H) dH - \int_0^{H_0} M(T_1, H) dH \right].$$

Видно, что изотермическое изменение энтропии при температуре $T = (T_1 + T_2) / 2$ определяется площадью между двумя магнитными изотермами, измеренными при температурах T_1 и T_2 , деленной на разность этих температур. На рисунке 7, б изображены температурные зависимости изменения магнитной части энтропии $\Delta S_m(T)$ в магнитных полях 20 и 50 кЭ. При температуре компенсации (T_{comp}) знак ΔS_m меняется. Изменение знака в точке перехода объясняется следующим. В области $T < T_{comp}$ магнитный момент подрешетки Dy ориентирован по направлению поля и тогда воздействие поля приводит к уменьшению энтропии. В области температур выше T_{comp} магнитный момент подрешетки Dy ориентирован антипараллельно к направлению внешнего магнитного поля, и воздействие поля приводит к возрастанию магнитной части энтропии S_m .

Найдено, что величина коэрцитивной силы возрастает при гидрировании, что позволяет сделать вывод о возрастании магнитокристаллической анизотропии в результате изменения локального окружения иона диспрозия при внедрении атомов водорода в кристаллическую решетку. Уменьшение намагниченности, по-видимому, вызвано уменьшением намагниченности железной подрешетки в результате внедрения атомов водорода в междоузлия. Найдено, что гидрирование соединения $\text{Dy}_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$ сильно влияет на температуру перехода типа точка магнитной компенсации.

В заключении диссертационной работы приводятся основные результаты и выводы, а также список использованной литературы.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Проведена оценка влияния концентрации стабилизирующего элемента Ti на параметры кристаллической структуры монокристаллических пленок $\text{Sm}(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{12-x}\text{Ti}_x$. 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 $R(\text{Fe,T})_{12}$ a/c имеет существенное значение в вопросе стабилизации фазы 1:12.

2. Обнаружено увеличение температуры Кюри с уменьшением концентрации титана в соединениях $\text{Sm}(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{12-x}\text{Ti}_x$, что объясняется увеличением перекрытия волновых функций $3d$ -электронов и ростом величины $3d$ - $3d$ обменного взаимодействия, за счет уменьшения межатомного расстояния между атомами Fe.

3. 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 $\text{Sm}(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{12-x}\text{Ti}_x$ с пониженным содержанием стабилизирующего элемента титана ($x < 1$). Найдено, что соединения $\text{Sm}(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{12-x}\text{Ti}_x$ с концентрацией стабилизирующего элемента $x < 0,5$ превосходят по магнитным свойствам Nd-Fe-V и являются перспективными для применения в области повышенных температур 300 - 500 К.

4. Исследовано влияние гидрирования на параметры кристаллической структуры соединений $\text{TbFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{Ti}$ при $x \leq 5$. Показано, что с ростом концентрации Co параметры тетрагональной решетки a и c уменьшаются как в исходных соединениях, так и в их гидридах. Гидрирование приводит к изотропному увеличению объема элементарной ячейки.

5. Определены температурные зависимости намагниченности насыщения M_s , поля анизотропии H_a и констант магнитокристаллической анизотропии K_1 и K_2 для ферромагнитных гидридов $\text{TbFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{TiH}$. Значения K_1 гидридов с $x = 3; 4$ в несколько раз превосходят по абсолютному значению константы исходных соединений и остаются отрицательными ($K_1 < 0$). В гидриде с $x = 5$ K_1 меняет знак с положительного на отрицательный. Таким образом, гидрирование усиливает анизотропию типа легкая плоскость, в том числе подавляя одноосную анизотропию в соединении $\text{TbFe}_6\text{Co}_5\text{Ti}$.

6. 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 40K.

7. Найдено, что в гидриде $Dy_2Fe_{10}Al_7H_3$ величина коэрцитивной силы при $T = 5 K$ 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.

8. 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.

9. Показано, что магнитокалорический эффект (МКЭ) в соединении $Dy_2Fe_{10}Al_7H_3$ меняет знак в точке магнитной компенсации. Такое поведение обусловлено конкуренцией вкладов в МКЭ подрешеток Dy и Fe.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

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:

A1. 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 $Dy_2Fe_{10}Al_7$ и его гидрида // Физика твердого тела. — 2020. — Т.62, № 5. — С. 719-725;

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 $Dy_2Fe_{10}Al_7$ and Its Hydride // Physics of the Solid State — 2020. — Vol.62, № 5. — P. 808-814 (SJR Q3 IF:0,895, DOI: 10.1134/s1063783420050224);

A2. **Makurenkova A.**, Ogawa D., Tozman P., Okamoto S., Nikitin S., Hirose S., Hono K., Takahashi Y.K. Intrinsic hard magnetic properties of $Sm(Fe,Co)_{12-x}Ti_x$ compound with $ThMn_{12}$ structure // Journal of Alloys and Compounds — 2021. — Vol. 861, № 158477 (SJR Q1 IF: 6,371, DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.158477);

A3. Макуренкова А.А., Железный М.В., Панкратов Н.Ю., Козлякова Е.С., Терешина И.С., Никитин С.А. Влияние гидрирования на структуру и магнитные свойства соединения $Tb(Fe,Co)_{11}Ti$ // Известия Российской академии наук. Серия физическая. — 2023. — Т.87, №4. — С.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 of hydrogenation on the structure and magnetic properties of $Tb(Fe,Co)_{11}Ti$ compounds // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. — 2023 — Vol.87, №4 — P.420-426. (SJR Q3 IF 0,226, DOI:10.3103/S1062873822701374).

Иные публикации (тезисы докладов, опубликованные в рамках апробации результатов диссертации):

T1. Макуренкова А.А. Магнитокалорический эффект в гидриде $Dy_2Fe_{10}Al_7H_3$ вблизи температуры магнитной компенсации // Международный молодежный научный форум «Ломоносов-2019», Сборник материалов, 2019, С.778-779.

T2. Панкратов Н.Ю., Макуренкова А.А., Карпенков А.Ю., Пауков М.А., Терешина И.С., Никитин С.А. Магнитные свойства гидрида $Dy_2Fe_{10}Al_7H$ вблизи температуры магнитной компенсации // XIII Международный семинар «Магнитные фазовые переходы», Сборник трудов, 2019, С.17-20.

T3. Макуренкова А.А. Структурные и магнитные свойства тонких пленок $Sm(Fe,Co,Ti)_{12}$ // Международный молодежный научный форум «Ломоносов-2019», Сборник материалов, 2020, электронный ресурс.

T4. Makurenkova A., Ogawa D., Tozman P., Nikitin S., Hirose S., Hono K., Takahashi Y.K. Intrinsic hard magnetic properties of $Sm(Fe,Co,Ti)_{12}$ compound with $ThMn_{12}$ structure // The Joint European Magnetic Symposia (JEMS), Book of abstracts, 2020, С.336.

T5. Панкратов Н.Ю., Макуренкова А.А., Терешина И.С. Влияние гидрирования на магнитокристаллическую анизотропию соединений $Tb(Fe,Co)_{11}Ti$ // XIII Международный семинар «Магнитные фазовые переходы», Сборник трудов, 2021, С.19-20.

T6. Makurenkova A.A., Pankratov N.Y., Tereshina I.S., Zhelezny M., Nikitin S.A. Influence of hydrogenation on the structural and magnetic properties of $Tb(Fe,Co)_{11}Ti$ // VIII Euro-Asian Symposium «Trends in MAGnetism», Book of abstracts, 2022, Т.2, С.197.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вонсовский С.В. Магнетизм // Москва: Наука. – 1971. – 1032 с.
2. Никитин С.А. Магнитные свойства редкоземельных металлов и сплавов // Москва: Изд-во МГУ. – 1989. – 248 с.
3. Белов К.П., Белянчикова М.А., Левитин Р.З., Никитин С.А. Редкоземельные ферро- и антиферромагнетики // Москва: Наука. – 1965. – 320 с.
4. Кудреватых Н.В., Волегов А.С. Магнетизм редкоземельных металлов и их интерметаллических соединений // Екатеринбург: Изд-во Уральского университета. – 2015. – 202 с.
5. Hirosawa S., Matsuura Y., Yamamoto H., Fujimura S., Sagawa M., Yamauchi H. Magnetization and magnetic anisotropy of $R_2Fe_{14}B$ measured on single crystals // J. Appl. Phys. – 1986. – Vol.59. – Pp.873-879.
6. Hono K., Sepelari-Amin H. Prospect for HRE-free high coercivity Nd-Fe-B permanent magnets // Scr. Mater. – 2018. – Vol.151. – Pp.6-13.
7. Herbst J.F. $R_2Fe_{14}B$ materials: Intrinsic properties and technological aspects // Review of Modern Physics. – 1991. – Vol.63, №4. – Pp.819-989.
8. Hirosawa S. Permanent Magnets beyond Nd-Dy-Fe-B // JOM. – 2015. – Vol.67, №6. – Pp.1304-1305.
9. McGuinness 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., Sodernik 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.
10. 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.
11. Tereshina I.S., Kostyuchenko N.V., Tereshina-Chitrova E.A., Skourski Y., Doerr M., Pelevin I.A., Zvezdin A.K., Paukov M., Havela L., Drulis H. $ThMn_{12}$ -type phases for magnets with low rare-earth content: Crystal-field analysis of the full magnetization process // Sci. Rep. – 2018. – Vol.8. – Pp.3595-3596.
12. 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.
13. Gabay A.M., Hadjipanayis G.C. Recent developments in RFe_{12} -type compounds for permanent magnets // Scr. Mater. – 2018. – Vol.154. – Pp.284-288.
14. Coey J.M.D., Eng. J. Perspective and prospects for rare earth permanent magnets // Engineering. – 2020. – Vol.6, №2 – Pp.119-131.

15. 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.
16. Bodriakov V.Yu., Ivanova T.I., Nikitin S.A., Tereshina I.S. Magnetic anisotropy and magnetoelastic properties of $SmFe_{11}Ti$ // J. Alloys Compd. – 1997. – Vol.259, №1-2. – Pp.265-269.
17. Tozman P., Sepehri-Amin H., Takahashi Y.K., Hirosawa S., Hono K. Intrinsic magnetic properties of $Sm(Fe_{1-x}Co_x)_{11}Ti$ and Zr-substituted $Sm_{1-y}Zr_y(Fe_{0.8}Co_{0.2})_{11.5}Ti_{0.5}$ compounds with $ThMn_{12}$ structure toward the development of permanent magnets // Acta Mater. – 2018. – Vol.153. – Pp.354-363.
18. 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 $ThMn_{12}$ magnet materials // Mater. Trans. – 2018. – Vol.59. – Pp.1845-1853.
19. 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.
20. Harashima Y., Fukazawa T., Kino H., Miyake T. Effect of R-site substitution and the pressure on stability of RFe_{12} : a first-principles study // J. Appl. Phys. – 2018. – Vol.124. – №163902.
21. Nikitin S.A., Pankratov N.Yu, Smarzhevskaya A.I. et.al., The influence of ferrimagnetic structure on magnetocaloric effect in $Dy_2Fe_{10}Al_7$ compound // J.Alloys Comp. – 2021. – Vol.854. – № 156214.
22. Белов К.П. Эффекты парапроцесса в ферромагнетиках и антиферромагнетиках // Москва: Физматлит. – 2001.