

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.622.6

### МАГНИТНЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ $R_2(Fe,M)_{17}$ , $R = Pr, Tm$ , $M = Cr, V, Ti, Nb, Zr$

© 2021 г. С. П. Платонов<sup>a, \*</sup>, А. Г. Кучин<sup>a</sup>, В. С. Гавико<sup>a, b</sup>, В. И. Воронин<sup>a</sup>, М. Ю. Яковлева<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

<sup>b</sup>Уральский Федеральный Университет им. Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

\*e-mail: platonov@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 23.07.2020 г.

После доработки 20.10.2020 г.

Принята к публикации 22.10.2020 г.

Методами магнитных измерений, рентгенографии и нейтронографии изучено влияние частичного замещения Fe атомами  $M = Ti, V, Cr, Zr, Nb$  на структурные, магнитные и магнитотепловые свойства сплавов  $Pr_2Fe_{17}$  и  $Tm_2Fe_{17}$ . Характер замещения атомов Fe в кристаллографических позициях атомами  $M = Ti, V, Cr, Zr, Nb$  существенно влияет на изменение параметров решетки и температуры Кюри сплавов  $Tm_2Fe_{17-x}M_x$  и  $Pr_2Fe_{17-x}M_x$ , помимо различия в атомных радиусах элементов M. Температура Кюри растет для всех сплавов замещения, при этом почти вдвое быстрее для сплавов  $Tm_2Fe_{17-x}M_x$ , чем для  $Pr_2Fe_{17-x}M_x$ . Магнитный момент атома железа  $M_{Fe}$  и магнитокалорический эффект  $\Delta S_M$  уменьшаются в сплавах замещения  $Tm_2Fe_{17-x}M_x$  и  $Pr_2Fe_{17-x}M_x$  и принимают близкие значения для всех M.

*Ключевые слова:* редкоземельные интерметаллиды, кристаллическая структура, фазовые переходы, магнитные измерения, магнитокалорический эффект, нейтронная дифракция, рентгеновская дифракция

**DOI:** 10.31857/S0015323021030128

#### ВВЕДЕНИЕ

Бинарные интерметаллические соединения  $R_2Fe_{17}$  ( $R$  – редкоземельный элемент) обладают высокими значениями спонтанной намагниченности. Однако их недостатками при использовании в качестве возможных материалов для постоянных магнитов являются относительно низкие температуры Кюри и магнитная анизотропия типа “легкая плоскость”, только  $Tm_2Fe_{17}$  обладает анизотропией типа “легкая ось” при температурах ниже  $T \approx 90$  К [1]. Внедрение в кристаллическую решетку сплавов  $R_2Fe_{17}$  атомов водорода, азота или углерода приводит к увеличению  $T_C$  и реализации в них магнитной анизотропии типа “легкая ось” при комнатной температуре [2]. Однако такие сплавы термически нестабильны и при повышенных температурах выше комнатной разлагаются на карбиды, нитриды и  $\alpha$ -Fe, при этом водород может мигрировать по междоузлиям кристаллической решетки, что вызывает изменение магнитных параметров сплавов. Значительное увеличение  $T_C$  сплавов  $R_2Fe_{17}$  может быть достигнуто путем частичного замещения Fe атомами Al, Si, Ga или Ta, Cr, V, Ti, Nb, Zr [1, 3–10]. При этом в сплаве  $Sm_2Fe_{17}$  при замещении Fe ато-

мами Ga или Al реализуется анизотропия типа “легкая ось” [11]. Кроме того, частичное замещение Fe атомами таких переходных металлов, как Cr, V, Ti, Nb, Zr позволяет уменьшить количество магнитомягкой фазы  $\alpha$ -Fe в сплаве, наличие которой приводит к уменьшению коэрцитивной силы постоянного магнита [12].

Большинство работ по сплавам замещения  $R_2Fe_{17-x}M_x$  ограничено исследованием сплавов с легкими редкоземельными элементами Nd и Sm. В настоящей работе изучено влияние замещения атомов Fe атомами  $M = Ti, V, Cr, Zr, Nb$  на магнитные и структурные свойства соединений  $Tm_2Fe_{17}$  и  $Pr_2Fe_{17}$ . Соединения  $Tm_2Fe_{17}$  и  $Pr_2Fe_{17}$  обладают наименьшим и наибольшим объемом элементарной ячейки среди интерметаллидов  $R_2Fe_{17}$  с магнитным R и кристаллизуются в гексагональную структуру типа  $Th_2Ni_{17}$  и ромбоэдрическую структуру типа  $Th_2Zn_{17}$  соответственно. В ромбоэдрической структуре типа  $Th_2Zn_{17}$  атом R занимает одну позицию  $6c$ , атомы Fe занимают четыре неэквивалентных позиции  $6c, 9d, 18f$  и  $18h$ . В гексагональной решетке типа  $Th_2Ni_{17}$  перечисленные позиции соответствуют позициям  $2b$  и  $2d$  для атома R и позициям  $4f, 6g, 12j$  и  $12k$  для атомов Fe.

## ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Слитки сплавов  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{M}_x$ ,  $x = 0, 0.5, 1$ ,  $\text{M} = \text{Cr, V, Ti, Nb, Zr}$  и  $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{M}_x$ ,  $x = 0, 0.5$  получены методом индукционной плавки в алунодовых тиглях. Слитки были подвергнуты гомогенизирующему отжигу с закалкой в воду: сплавы  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{M}_x$  – при  $1020^\circ\text{C}$  в течение 14 сут, сплавы  $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{M}_x$  – при  $1150^\circ\text{C}$  в течение 10 ч.

Рентгеноструктурный анализ сплавов проведен на порошковых образцах на дифрактометре Empyrean Series 2 (PANalytical) в излучении  $\text{Cu } K_\alpha$  при комнатной температуре. Для расчета параметров кристаллической решетки и количества фаз использована программа HighScore v.4.x. Распределение по позициям атомов циркония в сплаве  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{16.5}\text{Zr}_{0.5}$  и атомов хрома в сплаве  $\text{Tm}_2\text{Fe}_{16.5}\text{Cr}_{0.5}$  изучали с помощью фурье-дифрактометра высокого разрешения ФДВР на импульсном реакторе ИБР-2 в ЛНФ ОИЯИ (г. Дубна). Уточнение структурных параметров и локализация атомов хрома и циркония в решетках выполнено с использованием полнопрофильного анализа методом Ритвельда в программе “FULLPROF” [13]. Значения температуры Кюри сплавов определены из температурных зависимостей магнитной восприимчивости в переменном поле амплитудой  $\mu_0 H = 10^{-3}$  Тл и частотой 80 Гц. Измерение кривых намагничивания  $M(H)$  в полях до  $\mu_0 H = 5$  Тл проведено на СКВИД-магнитометре MPMS-XL-5 (Quantum Design) на свободных порошковых образцах. Намагниченность насыщения  $M_{\text{sat}}$  при  $T = 5$  К определяли линейным экстраполированием высокополевой части кривой  $M(H)$  для порошкового образца на нулевое значение  $1/H$ . Изотермы намагничивания снимали в интервале температур 250–420 К в магнитных полях до  $\mu_0 H = 1.7$  Тл на поликристаллических образцах в форме шара на вибрационном магнитометре 7407 VSM (Lake Shore Cryotronics).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

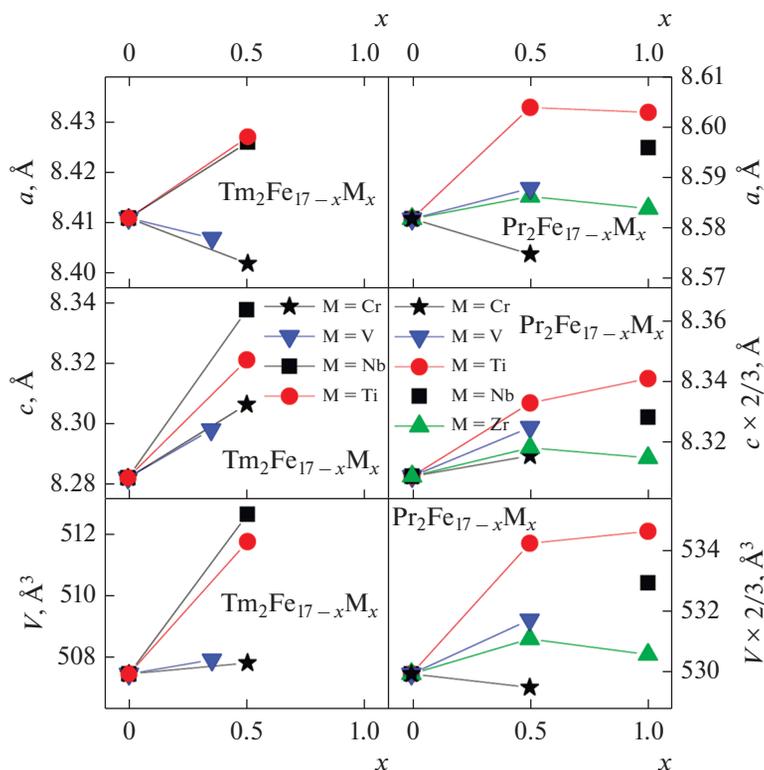
### *Кристаллическая структура*

Анализ рентгенограмм показал, что сплавы  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{M}_x$  и  $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{M}_x$  кристаллизуются в ромбоэдрическую структуру типа  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  и гексагональную структуру типа  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$  соответственно. Все сплавы  $\text{R}_2\text{Fe}_{16.5}\text{M}_{0.5}$  оказались практически однофазными с содержанием нерастворившегося  $\alpha$ -Fe не более 3 вес. % Сплав  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{16.5}\text{Zr}_{0.5}$  содержал не более 2 вес. % фазы  $\text{ZrFe}_2$ . Сплавы  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{16}\text{M}$  содержали не более 4 вес. % фазы  $\text{MFe}_2$ , кроме сплава с  $\text{M}=\text{Nb}$  с 7 вес. % Предел растворимости  $\text{M}$  в сплавах  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$  и  $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}$  находится в интервале  $0.5 < x < 1$ . При попытках синтеза со-

единений  $\text{Tm}_2\text{Fe}_{16}\text{M}$  (кроме  $\text{M} = \text{Cr}$ ) были получены неоднородные сплавы, которые содержали более 10 вес. % побочной фазы со структурой типа  $\text{Th}_6\text{Mn}_{23}$ .

Согласно литературным данным, растворимость  $\text{Cr}$ , имеющего наименьший радиус атома среди всех  $\text{M}$ , в сплаве  $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}$  не превышает  $x = 1.5$  [1]. В случае более крупных замещающих атомов  $\text{V, Ti, Nb}$  растворимость резко снижается. Растворимость  $\text{V}$  в сплавах  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  [3],  $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}$  [4],  $\text{Y}_2\text{Fe}_{17}$  [3] составляет не более  $x = 0.85$ . Растворимость  $\text{Ti}$  в сплавах  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  [5],  $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}$  [6] и  $\text{Nb}$  в сплаве  $\text{Dy}_2\text{Fe}_{17}$  [7] не превышает  $x = 0.75$ .

На рис. 1 построены графики концентрационных зависимостей параметров решетки  $a$ ,  $c$  и объема элементарной ячейки  $V$  для сплавов  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{M}_x$  и  $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{M}_x$ . Видно, что замещение  $\text{Fe}$  (атомный радиус 1.274 Å) атомами  $\text{Ti}$  (1.462 Å) и  $\text{Nb}$  (1.468 Å), имеющими больший радиус, приводит к расширению решетки в обеих исследованных нами системах сплавов, как ранее и в системах  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ti}_x$  [5],  $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ti}_x$  [6],  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ti}_x$  [8],  $\text{Dy}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Nb}_x$  [7],  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Nb}_x$  [14]. Легирование сплава  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$  ванадием (радиус атома составляет 1.346 Å, что значительно меньше радиусов  $\text{Ti}$  и  $\text{Nb}$ ) вызывает существенно меньший рост параметров решетки, сопоставимый с изменением параметров в системах  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{V}_x$  [8] и  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{V}_x$  [3]. В сплавах  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Cr}_x$ ,  $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Cr}_x$  и  $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{V}_x$  параметр решетки  $a$  уменьшается, что достаточно неожиданно, так как атомные радиусы  $\text{Cr}$  (1.360 Å) и  $\text{V}$  (1.346 Å) несколько больше  $\text{Fe}$  (1.274 Å). Аналогичное поведение наблюдается в сплавах  $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Cr}_x$  [1],  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Cr}_x$  [10],  $\text{Er}_2\text{Fe}_{17-x}\text{V}_x$  [4] и  $\text{Y}_2\text{Fe}_{17-x}\text{V}_x$  [3]. Среди  $\text{M} = \text{Ti, V, Cr, Fe, Zr, Nb}$  атом  $\text{Zr}$  обладает наибольшим радиусом (1.602 Å), более сравнимым с  $\text{Pr}$  (1.828 Å), а не  $\text{Fe}$  (1.274 Å). Однако, как видно на рис. 1, параметры решетки сплава  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$  растут меньше всего при легировании именно  $\text{Zr}$ . В литературе сообщаются противоречивые данные о поведении параметров решетки в системе  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Zr}_x$  [8, 14]. Слабое изменение параметров решетки в сплаве  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$  при легировании  $\text{Zr}$  является весьма неожиданным. Данные нейтронографического исследования сплавов  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$  и  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{16.5}\text{Zr}_{0.5}$  приведены на рис. 2 и в табл. 1 и 2. Установлено, что атомы  $\text{Zr}$  замещают в позиции  $6c$  преимущественно атомы  $\text{Pr}$ , а не атомы  $\text{Fe}$ , как предполагалось изначальной формулой сплава. В результате реальный состав исследованного сплава определен как  $\text{Pr}_{1.48(8)}\text{Zr}_{0.52(8)}\text{Fe}_{17}$ . Ранее методом нейтронографии было показано, что в сплаве  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Zr}_x$  атомы  $\text{Zr}$  замещают атомы  $\text{Fe}$  в позициях  $18f$  (предпочтительно) и  $6c$  [8]. В табл. 2 приведены расстояния  $D$  между ближайшими со-

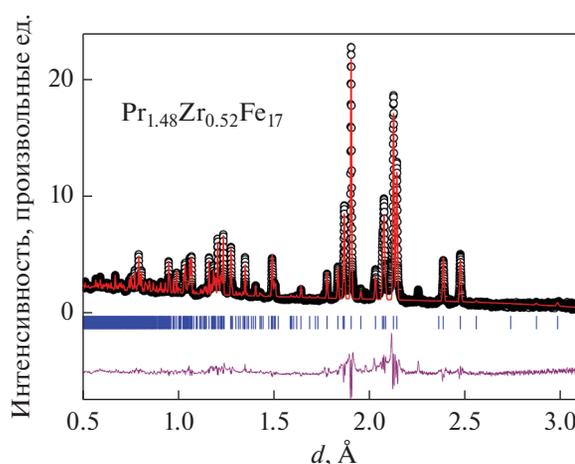


**Рис. 1.** Параметры решетки  $a$ ,  $c$  и объем элементарной ячейки  $V$  сплавов  $Tm_2Fe_{17-x}M_x$  (слева) и  $Pr_2Fe_{17-x}M_x$  (справа) в зависимости от содержания элемента  $M$ . Рисунки в каждой горизонтальной паре построены в одинаковом масштабе. Фактический состав сплавов с  $Zr$  отличается от номинального (см. текст).

седними атомами железа в сплавах  $Pr_2Fe_{17}$  и  $Pr_{1.48}Zr_{0.52}Fe_{17}$ . Видно, что  $D$  в  $Pr_{1.48}Zr_{0.52}Fe_{17}$  изменяется слабо и разнонаправленно, чем объясняется слабое изменение параметров решетки и объема элементарной ячейки при легировании  $Zr$ .

Характер изменения параметров решетки в наших сплавах с  $R = Pr$  и  $Tm$  вполне коррелирует с аналогичными изменениями в сплавах  $R_2Fe_{17}$  с другими  $R$ . Поэтому характер замещения атомов  $Fe$  в кристаллографических позициях атомами  $M$  тоже можно ожидать схожим, поскольку он обычно аналогичен для  $R_2Fe_{17}$  с разными  $R$ , хотя и несколько различается для легких и тяжелых  $R$ . Литература по сплавам замещения  $R_2Fe_{17-x}M_x$  с использованными нами  $M$ , но с  $R$ , отличными от  $Pr$  и  $Tm$ , представлена достаточно широко. Мы используем эти данные для анализа ряда наших структурных и магнитных результатов. В сплавах замещения  $Pr_2Fe_{17-x}M_x$ , по-видимому, атомы  $M = Ti, V, Cr$  предпочтительно замещают  $Fe$  в “гантельной” позиции  $6c$  и статистически ( $Cr$ ) или в незначительной мере ( $Ti, V$ ) в позиции  $18f$ , как это имеет место в  $Nd_2Fe_{17-x}M_x$  [9–11], поэтому для них прирост параметров решетки при легировании коррелирует с размером замещающего атома. Замещение железа титаном или ниобием в

сплавах  $Pr_2Fe_{17}$  и  $Tm_2Fe_{17}$  приводит к существенно разному изменению параметров решетки, хотя радиусы атомов  $Nb$  и  $Ti$  близки по величине. По-видимому, это обусловлено несколько различ-



**Рис. 2.** Экспериментальная (кружки) и расчетная (красная линия) нейтронограмма соединения  $Pr_{1.48}Zr_{0.52}Fe_{17}$ . Нижний график – разница между этими кривыми. Вертикальные линии соответствуют позициям рефлексов для структуры типа  $Th_2Zn_{17}$ .

**Таблица 1.** Структурные параметры сплавов  $\text{Pr}_{2-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_{17}$ . Структура типа  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  ( $R-3m$ ):  $\text{Pr}/\text{Zr}(6c)$  (0, 0,  $z$ ),  $\text{Fe}(6c)$  (0, 0,  $z$ ),  $\text{Fe}(9d)$  (1/2, 0, 1/2),  $\text{Fe}(18f)$  ( $x$ , 0, 0) и  $18h$  ( $x$ ,  $-x$ ,  $z$ )

| $x$ (Zr)             |                      | 0          | 0.52        |
|----------------------|----------------------|------------|-------------|
| $a$ , Å              |                      | 8.5820(2)  | 8.5864(1)   |
| $c$ , Å              |                      | 12.4629(3) | 12.4770(23) |
| $V$ , Å <sup>3</sup> |                      | 794.94(3)  | 796.65 (2)  |
| Pr(6c)               | $Z$                  | 0.3450(5)  | 0.3421(5)   |
|                      | $B$ , Å <sup>2</sup> | 0.81(7)    | 1.25(9)     |
|                      | <i>occ.</i>          | 2.0        | 1.48(8)     |
| Zr(6c)               | $Z$                  | 0.3450(5)  | 0.3421(5)   |
|                      | $B$ , Å <sup>2</sup> | 0.81(7)    | 1.25(9)     |
|                      | <i>occ.</i>          | 0          | 0.52(8)     |
| Fe(6c)               | $z$                  | 0.0968(2)  | 0.0950(2)   |
|                      | <i>occ.</i>          | 2.0        | 2.0         |
| Fe(9d)               | <i>occ.</i>          | 3.0        | 3.0         |
| Fe(18f)              | $x$                  | 0.2877(1)  | 0.2896(1)   |
|                      | <i>occ.</i>          | 6.0        | 6.0         |
| Fe(18h)              | $x$                  | 0.1688(1)  | 0.1694(1)   |
|                      | $z$                  | 0.4897(1)  | 0.4884(1)   |
|                      | <i>occ.</i>          | 6.0        | 6.0         |
| Fe (total)           | $B$ , Å <sup>2</sup> | 0.50(1)    | 0.68(1)     |

ным характером распределения Nb и Ti по позициям в сплавах  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$  и  $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}$ , как это имеет место в сплавах  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$  с  $\text{R} = \text{Nd}$  и  $\text{Gd}$ ,  $\text{Dy}$  [6–9]. В отличие от сплава  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{16.5}\text{Ti}_{0.5}$  [8, 9], в сплавах  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Nb}_x$  атомы Nb, по-видимому, преимущественно заселяя позицию  $6c$ , также почти статистически занимают позицию  $18f$ , как это имеет место в  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Nb}_x$  [8, 9]. В сплаве  $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}$ , по-видимому, атомы Ti и Nb в первую очередь заселяют позицию  $12j$  (соответствует  $18f$  в структуре

$\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ ) и во вторую – позицию  $12k$  (соответствует  $18h$  в структуре  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ ), как это имеет место в сплавах  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$  с  $\text{R} = \text{Gd}$  и  $\text{Dy}$  [6, 7], однако заселенность позиции  $12k$  значительно выше в сплавах с Ti [6, 7].

**Таблица 2.** Расстояния  $D$  между ближайшими соседними атомами железа в сплавах  $\text{Pr}_{2-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_{17}$ 

| Пара атомов Fe (позиции) | $D$ , Å<br>( $x=0$ ) | $D$ , Å<br>( $x=0.52$ ) |
|--------------------------|----------------------|-------------------------|
| $6c-6c$                  | 2.410(3)             | 2.371(4)                |
| $6c-9d$                  | 2.626(1)             | 2.635(1)                |
| $6c-18f$                 | 2.746(1)             | 2.754(1)                |
| $6c-18h$                 | 2.641(2)             | 2.650(2)                |
| $9d-18f$                 | 2.440(1)             | 2.445(1)                |
| $9d-18h$                 | 2.464(1)             | 2.462(2)                |
| $18f-18f$                | 2.467(1)             | 2.486(1)                |
| $18f-18h$                | 2.545(1)             | 2.564(2)                |
| $18f-18h$                | 2.670(2)             | 2.648(2)                |
| $18h-18h$                | 2.523(1)             | 2.536(2)                |

Изменение параметров решетки в сплавах  $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Cr}_x$  и  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Cr}_x$  (см. рис. 1) имеет схожий характер. Распределение атомов Cr по позициям в  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Cr}_x$  с решеткой типа  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  было изучено методом нейтронографического анализа в работе [10]. Для  $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Cr}_x$  нейтронографическое исследование структуры проведено в настоящей работе. Результаты представлены на рис. 3 и в табл. 3, 4. Из табл. 3 видно, что распределение атомов хрома в узлах  $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Cr}_x$  с гексагональной решеткой типа  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$  почти такое же, как в  $\text{Y}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Cr}_x$  с гексагональной решеткой типа  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$  [15] и в  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Cr}_x$  с ромбоэдрической решеткой типа  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  [10].

По-видимому, это вызывает схожий характер изменения параметров решетки и температуры Кюри в системах  $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Cr}_x$  и  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Cr}_x$  на рис. 1 и 4. Из табл. 4 видно, что  $D$  изменилось слабо и разнонаправленно в  $\text{Tm}_2\text{Fe}_{16.5}\text{Cr}_{0.5}$ , по сравнению с  $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}$ . В результате объем элементарной ячейки в них практически одинаков (см. табл. 3, рис. 1).

**Таблица 3.** Структурные параметры  $Tm_2Fe_{17}$  и  $Tm_2Fe_{16.5}Cr_{0.5}$  при 300 К. Структура типа  $Th_2Ni_{17}$  (пространственная группа  $P6_3/mmc$ ):  $Tm(2b)$  (0, 0, 1/4),  $Tm(2d)$  (1/3, 2/3, 3/4),  $Tm(2c)$  (1/3, 2/3, 1/4),  $Fe(4f)$  (1/3, 2/3, z),  $Fe(6g)$  (1/2, 0, 0),  $Fe(12j)$  (x, y, 1/4),  $Fe(12k)$  (x, 2x, z),  $Fe(4e)$  (0, 0, z)

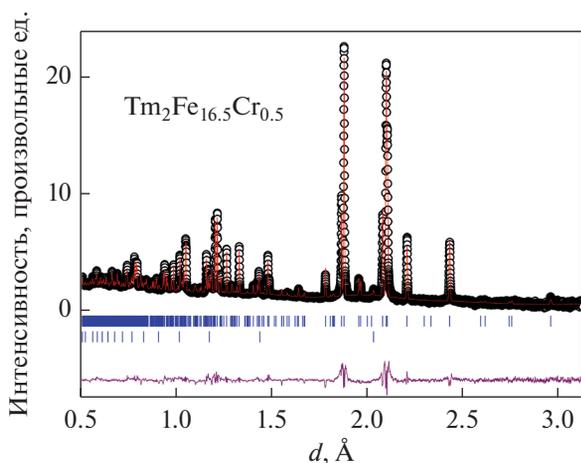
| $x(Cr)$         |                      | 0            | 0.50               |
|-----------------|----------------------|--------------|--------------------|
| $a, \text{Å}$   |                      | 8.4280(2)    | 8.40655(6)         |
| $c, \text{Å}$   |                      | 8.2764(3)    | 8.30971(11)        |
| $V, \text{Å}^3$ |                      | 509.12(3)    | 508.571(8)         |
| $Tm(2b)$        | occ.                 | 0.82(2)      | 0.86(1)            |
| $Tm(2d)$        | occ.                 | 1.0          | 0.92(1)            |
| $Tm(2c)$        | occ.                 | 0.06(2)      | 0.14(1)            |
| $Fe(4f)$        | Z                    | 0.1065(6)    | 0.1071(5)          |
|                 | occ.(Fe)<br>occ.(Cr) | 1.85(2)<br>— | 1.31(2)<br>0.48(2) |
| $Fe(6g)$        | occ.                 | 3.0          | 3.0                |
| $Fe(4e)$        | Z                    | 0.106(3)     | 0.104(1)           |
|                 | occ.                 | 0.36(3)      | 0.81(2)            |
| $Fe(12j)$       | X                    | 0.3296(4)    | 0.3318(3)          |
|                 | y                    | 0.3699(1)    | 0.3695(2)          |
|                 | occ.                 | 6.0          | 6.0                |
| $Fe(12k)$       | X                    | 0.1660(5)    | 0.1650(3)          |
|                 | z                    | 0.0160(2)    | 0.0138(2)          |
|                 | occ.                 | 6.0          | 6.0                |
| Tm              | $B, \text{Å}^2$      | 0.19(1)      | 0.74(6)            |
| Fe              | $B, \text{Å}^2$      | 0.19(1)      | 0.54(3)            |

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

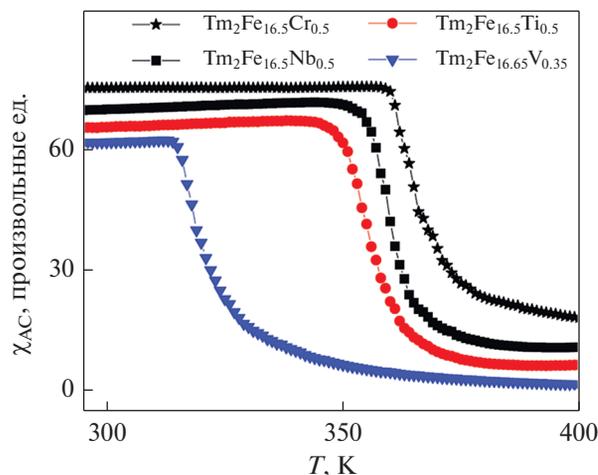
Значения температуры Кюри сплавов  $Tm_2Fe_{17-x}M_x$  и  $Pr_2Fe_{17-x}M_x$  были определены из температурных зависимостей начальной магнитной восприимчивости  $\chi_{AC}$  (рис. 4).

На рис. 5 построены зависимости температуры Кюри сплавов замещения  $Tm_2Fe_{17-x}M_x$  и  $Pr_2Fe_{17-x}M_x$  от содержания  $M = Cr, V, Ti, Nb, Zr$ .

Известно, что магнитные свойства интерметаллидов  $R_2Fe_{17}$  обусловлены конкуренцией положительных и отрицательных обменных взаи-



**Рис. 3.** Экспериментальная (кружки) и расчетная (красная линия) нейтронограммы соединения  $Tm_2Fe_{16.5}Cr_{0.5}$ . Нижний график – разница между этими кривыми. Вертикальные линии соответствуют позициям рефлексов для структуры типа  $Th_2Ni_{17}$  (верхние) и  $\alpha$ -Fe (нижние).



**Рис. 4.** Температурные зависимости начальной магнитной восприимчивости  $\chi_{AC}$  сплавов  $Tm_2Fe_{17-x}M_x$ ,  $M = Cr, V, Ti, Nb$ .

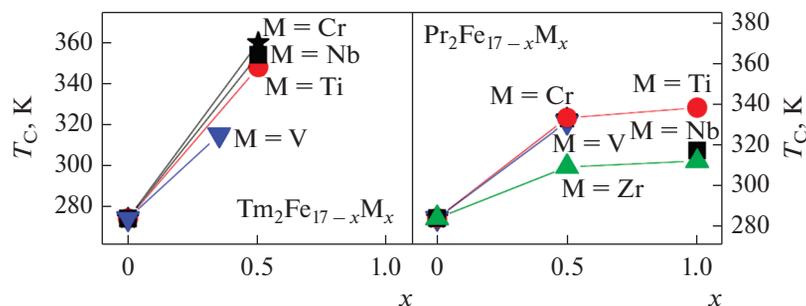


Рис. 5. Температура Кюри сплавов  $Tm_2Fe_{17-x}M_x$  (слева) и  $Pr_2Fe_{17-x}M_x$  (справа) в зависимости от содержания элемента М. Фактическая формула сплава с Zr отличается от приведенной здесь (см. текст).

модействий между атомами Fe [16]. Обменные взаимодействия Fe–Fe являются положительными или отрицательными, если расстояние Fe–Fe больше или меньше  $2.45 \text{ \AA}$  соответственно [16]. Наиболее сильные отрицательные взаимодействия характерны для “гантельных” кристаллографических позиций [16] (позиция 6с в ромбоэдрической решетке типа  $Th_2Zn_{17}$  сплава  $Pr_2Fe_{17}$  и позиции 4f и 4e в гексагональной решетке типа  $Th_2Ni_{17}$  сплава  $Tm_2Fe_{17}$ ). В этих позициях пара атомов Fe ориентирована вдоль оси с кристалла. Сплавы  $R_2Fe_{17}$ , R = Tm, Pr обладают наименьшим и наибольшим объемом элементарной ячейки среди  $R_2Fe_{17}$  с магнитными R соответственно. В результате  $Tm_2Fe_{17}$  является геликоидальным антиферромагнетиком вблизи комнатной температуры [16], в отличие от ферромагнитного во всей области температур магнитного упорядочения сплава  $Pr_2Fe_{17}$ . Уже при небольшом замещении  $x = 0.5$  атомов Fe атомами М, во всех сплавах  $Tm_2Fe_{17-x}M_x$  происходит магнитный фазовый переход “геликоидальный антиферромагнетик –

ферримагнетик”, причем температура магнитного упорядочения при легировании элементами  $M = Ti, Cr, Nb$  увеличивается значительно – на  $74\text{--}86 \text{ K}$  (см. рис. 5). Прирост температуры Кюри при легировании  $Pr_2Fe_{17}$  элементами  $M = Ti, Cr, V$  имеет существенно меньшее значение:  $47\text{--}49 \text{ K}$ . В сплаве  $Tm_2Fe_{17}$  легирование атомами М приводит к большему, чем в сплаве  $Pr_2Fe_{17}$ , приросту параметра  $c$  (см. рис. 1), что обуславливает более заметные увеличения расстояния Fe–Fe в “гантельных” позициях и, как следствие, точки Кюри.

В сплаве  $Pr_2Fe_{16.5}Zr_{0.5}$ , как было нами установлено, атомы Zr замещают атомы Pr. Поскольку атомные радиусы этих элементов сопоставимы ( $1.602$  и  $1.828 \text{ \AA}$  соответственно), в отличие от железа ( $1.274 \text{ \AA}$ ), параметры решетки образования  $Pr_{1.48}Zr_{0.52}Fe_{17}$  слабо различаются со случаем  $Pr_2Fe_{17}$ . К тому же температура Кюри сплавов типа  $R_2Fe_{17}$  обусловлена, преимущественно, обменными взаимодействиями между атомами железа, которые цирконий в  $Pr_{1.48}Zr_{0.52}Fe_{17}$  практически не замещает. В результате рост  $T_C$  в изученной системе сплавов  $Pr_2Fe_{17-x}M_x$  минимален с  $M = Zr$ , имеющим наибольший по размерам атом.

Преимущественное замещение атомов Fe в “гантельных” позициях в  $Tm_2Fe_{16.5}Cr_{0.5}$  и  $Pr_2Fe_{17-x}M_x$  с  $M = Cr, Ti, V$ , как это имеет место и в сплавах с Y и Nd [8–10, 15], приводит к резкому уменьшению энергии отрицательных обменных взаимодействий Fe–Fe в сплавах и к максимально быстрому росту  $T_C$ .

В системе  $Pr_2Fe_{17-x}M_x$  замещение атомов Fe наиболее крупными атомами Ti и Nb вызывает наиболее сильное увеличение параметров  $a, c, V$ . В то же время замещение атомами Cr, обладающими меньшим радиусом, приводит к уменьшению параметров  $a$  и  $V$ . При этом  $T_C$  сплавов  $Pr_2Fe_{16.5}Ti_{0.5}$  и  $Pr_2Fe_{16.5}Cr_{0.5}$  одинакова (см. рис. 5), т.е. значительную роль в повышении  $T_C$  сплавов  $Pr_2Fe_{16.5}M_{0.5}$  в случае ряда М играет характер замещения атомов Fe атомами М в кристаллографических пози-

Таблица 4. Расстояния  $D$  между ближайшими соседними атомами железа в сплавах  $Tm_2Fe_{17-x}Cr_x$ , определенные из нейтронографического анализа

| Пара атомов Fe (позиции) | $D, \text{ \AA}$ ( $x = 0$ ) | $D, \text{ \AA}$ ( $x = 0.50$ ) |
|--------------------------|------------------------------|---------------------------------|
| 4f–4f                    | 2.375(4)                     | 2.363(6)                        |
| 4f–6g                    | 2.588(2)                     | 2.587(1)                        |
| 4f–12j                   | 2.755(4)                     | 2.757(3)                        |
| 4f–12k                   | 2.645(4)                     | 2.651(3)                        |
| 6g–12j                   | 2.444(1)                     | 2.441(2)                        |
| 6g–12k                   | 2.441(1)                     | 2.442(4)                        |
| 12j–12j                  | 2.533(6)                     | 2.506(3)                        |
| 12j–12k                  | 2.532(5)                     | 2.533(3)                        |
| 12k–12k                  | 2.437(5)                     | 2.412(4)                        |
| 12k–4e                   | 2.534(7)                     | 2.514(4)                        |
| 4e–4e                    | 2.380(9)                     | 2.44(1)                         |

циях, а не только изменение межатомных расстояний Fe–Fe.

В сплаве  $Tm_2Fe_{17}$ , по-видимому, замещение атомов Fe в позициях  $12j$  ( $18f$ ) и  $12k$  ( $18h$ ) атомами Nb и Ti, по аналогии со сплавами  $R_2Fe_{17}$  с  $R = Gd$  и  $Du$  [7, 8], приводит к ослаблению отрицательных обменных взаимодействий между атомами в этих позициях и соседними атомами [8]. Самые короткие расстояния между атомами Fe в узлах  $4f-4f$  и  $12k-12k$  увеличиваются при увеличении содержания Ti и принимают значения больше  $2.45 \text{ \AA}$  [6]. Это приводит к уменьшению энергии отрицательных обменных взаимодействий и увеличению  $T_C$ . Температура Кюри сплава  $Tm_2Fe_{16.5}Nb_{0.5}$  несколько выше, чем сплава  $Tm_2Fe_{16.5}Ti_{0.5}$ , что может быть обусловлено более сильным увеличением параметра  $c$  при легировании ниобием. Однако прирост  $T_C$  принимает максимальное значение при легировании сплава  $Tm_2Fe_{17}$  хромом, хотя увеличение параметра  $c$  при этом примерно в 2.5 раза меньше, чем при легировании ниобием, а объем элементарной ячейки уменьшается (см. рис. 1). Большинство межатомных Fe–Fe расстояний в  $Tm_2Fe_{16.5}Cr_{0.5}$  убывает, по сравнению с  $Tm_2Fe_{17}$  (см. табл. 4), тогда как  $T_C$  растет быстрее, чем с другими M. Такое поведение  $T_C$  обусловлено предпочтительным замещением атомов Fe атомами Cr в “гантельной” позиции (см. табл. 3), что приводит к быстрому уменьшению энергии отрицательных обменных взаимодействий между атомами в этой позиции и максимально быстрому росту  $T_C$  (на 86 К). Гораздо большее увеличение  $T_C$  на  $\sim 130$  К было получено для сплава  $Tm_2Fe_{16.5}Cr_{0.5}$  в работе [1], хотя параметры решетки сплавов  $Tm_2Fe_{17-x}Cr_x$ , приведенные в статье [1], очень близки к параметрам в настоящей работе. Температура Кюри сплава  $Tm_2Fe_{17}$  растет меньше всего при замещении Fe на V, по-видимому, из-за наименьшего изменения параметров решетки при легировании (см. рис. 1).

Из кривых намагничивания, измеренных на свободных порошках сплавов при  $T = 5$  К (рис. 6), нами была определена намагниченность насыщения  $M_{sat}$  в системах  $Tm_2Fe_{17-x}M_x$  и  $Pr_2Fe_{17-x}M_x$  (табл. 5). Видно, что  $M_{sat}$  сплавов монотонно убывает по мере роста  $x$ , причем  $M_{sat}$  сплавов с  $x = 0.5$  почти не зависят от элемента M и принимают близкие значения в каждой системе (см. табл. 5). Намагниченность  $M_{sat}$  в сплаве  $Pr_2Fe_{16}Nb_1$  несколько ниже, чем в остальных сплавах  $Pr_2Fe_{16}M$ , из-за содержания около 7% примесной фазы  $Fe_2Nb$ . Установленное уменьшение намагниченности насыщения в системах  $Tm_2Fe_{17-x}M_x$  и  $Pr_2Fe_{17-x}M_x$  согласуется с литературными данными для различных сплавов замещения  $R_2Fe_{17-x}M_x$  [1, 3, 4, 6, 7, 14, 15].

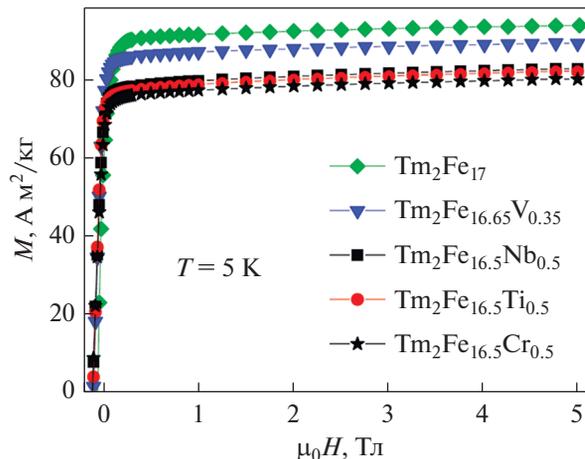


Рис. 6. Кривые намагничивания  $M(H)$  свободных порошковых образцов сплавов  $Tm_2Fe_{17-x}M_x$ ,  $M = Cr, V, Ti, Nb$  при  $T = 5$  К.

Из намагниченности насыщения мы оценили средний магнитный момент  $M_{Fe}$  атомов Fe в обеих системах сплавов (табл. 5). Для расчета  $M_{Fe}$  мы использовали значения  $2.66 \mu_B$  [17] и  $7 \mu_B$  для магнитных моментов ионов Pr и Tm, соответственно. Значение  $M_{Fe}$  в сплаве  $Tm_2Fe_{17}$  ( $2.13 \mu_B$ ) оказалось заметно выше, чем в сплаве  $Pr_2Fe_{17}$  ( $1.93 \mu_B$ ). Это обусловлено тем, что фактический состав сплава отличается от его номинального состава  $Tm_2Fe_{17}$ ,

Таблица 5. Намагниченность насыщения  $M_{sat}$  сплавов  $Tm_2Fe_{17-x}M_x$  и  $Pr_2Fe_{17-x}M_x$  и средний магнитный момент  $M_{Fe}$  атомов Fe при 4 К, пиковое изменение магнитной энтропии  $-\Delta S_M$  в поле  $\mu_0H = 1.5$  Тл

| Состав                      | $M_{sat}$ ,<br>А м²/кг | $M_{Fe}$ , $\mu_B$ | $-\Delta S_M$ ,<br>Дж/кг К |
|-----------------------------|------------------------|--------------------|----------------------------|
| $Tm_2Fe_{17}$               | 96.2                   | 2.13               | 1.65                       |
| $Tm_2Fe_{16.5}Cr_{0.5}$     | 82.4                   | 2                  | 1.38                       |
| $Tm_2Fe_{16.65}V_{0.35}$    | 91.1                   | 2.1                | 1.37                       |
| $Tm_2Fe_{16.5}Ti_{0.5}$     | 84.4                   | 2.02               | 1.41                       |
| $Tm_2Fe_{16.5}Nb_{0.5}$     | 84.8                   | 2.05               | –                          |
| $Pr_2Fe_{17}$               | 173.1                  | 1.93               | 2.61                       |
| $Pr_2Fe_{16.5}Cr_{0.5}$     | 160.8                  | 1.82               | 2.06                       |
| $Pr_2Fe_{16.5}V_{0.5}$      | 155.2                  | 1.75               | 1.97                       |
| $Pr_2Fe_{16.5}Ti_{0.5}$     | 161.9                  | 1.83               | 2.04                       |
| $Pr_{1.48}Zr_{0.52}Fe_{17}$ | 158.1                  | 1.82               | 2.02                       |
| $Pr_2Fe_{16}Ti_1$           | 147.4                  | 1.68               | 1.73                       |
| $Pr_2Fe_{16}Nb_1$           | 135.3                  | 1.59               | 1.69                       |
| $Pr_2Fe_{16}Zr_1^*$         | 146.1                  | 1.74               | 1.6                        |

\* Фактический состав сплава не определен.

использованного в расчете. Отклонение от стехиометрии является возможным благодаря его разупорядоченной кристаллической структуре типа  $\text{LuFe}_{9,5}$  [16]. В такой структуре появляются дополнительные “дефектные” “гантельные” позиции Fe ( $4e$ ), в результате чего могут быть реализованы составы с избытком Fe по отношению к составу  $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}$  [16, 18]. Фактический состав сплава  $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}$ , использованного в настоящей работе, был определен ранее в нашей работе [19] методом нейтронографии как  $\text{Tm}_2\text{Fe}_{19,35}$ . При использовании в расчете такого состава средний магнитный момент атома Fe принимает значение  $M_{\text{Fe}} = 1.87 \mu_B$ , что близко к случаю  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$  ( $1.93 \mu_B$ ).

Уменьшение  $M_{\text{Fe}}$  в сплавах замещения (см. табл. 5), по сравнению с бинарными сплавами, объясняется гибридизацией внешних электронов Fe и соседнего атома. Это соображение подтверждается в случае системы  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{M}_x$  уменьшением  $M_{\text{Fe}}$  в сплавах с  $x = 1$ , по сравнению с  $x = 0.5$ , вследствие усиления гибридизации внешних электронов атомов Fe и M. Известно, что замещение атомов Fe атомами  $M = \text{Cr}, \text{V}, \text{Ti}, \text{Nb}, \text{Zr}$  вызывает более сильный спад магнитного момента атома Fe, по сравнению с замещением немагнитными атомами, например, Ga, Si, Al [6]. Такая закономерность объясняется прямой (например, Fe( $3d$ )–Ti( $3d$ )) гибридизацией  $d$ -электронных оболочек атомов Fe и замещающего  $d$ -элемента M [6].

Для сплавов систем  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{M}_x$  и  $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{M}_x$  было определено изотермическое изменение магнитного вклада в энтропию  $-\Delta S_M$ , характеризующее магнитокалорический эффект (МКЭ), по изотермам намагничивания  $M(H)$  из соотношения Максвелла [19]. Значения  $-\Delta S_M$  собраны в табл. 5. Видно, что величина максимального МКЭ монотонно убывает в системе по мере роста  $x$ , причем МКЭ принимает близкие значения для всех M. По-видимому, это обусловлено монотонным уменьшением намагниченности  $M_{\text{sat}}$  сплавов при легировании, МКЭ пропорциональна  $M_{\text{sat}}$ .

## ВЫВОДЫ

Характер замещения атомов Fe в кристаллографических позициях атомами  $M = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Zr}, \text{Nb}$  существенно влияет на изменение параметров решетки и температуры Кюри сплавов замещения  $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{M}_x$  и  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{M}_x$ .

1. Несмотря на то что атомные радиусы  $M = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Zr}, \text{Nb}$  превышают атомный радиус Fe, параметры решетки сплавов  $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{M}_x$  и  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{M}_x$  изменяются при легировании различным образом. Замещение Fe атомами Nb и Ti вызывает наибольшее увеличение параметров решетки  $a$  и  $c$ , замещение атомами Cr и V приводит к слабому

росту  $c$  и к уменьшению параметра  $a$  с Cr или слабому росту  $a$  с V.

2. Установлено, что при легировании сплава  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$  цирконием происходит замещение Pr, а не Fe, с образованием сплава  $\text{Pr}_{1.48(8)}\text{Zr}_{0.52(8)}\text{Fe}_{17}$ . При этом параметры решетки и межатомные расстояния Fe–Fe в сплаве замещения почти не изменяются. В результате рост  $T_C$  в изученной системе  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{M}_x$  минимален с  $M = \text{Zr}$ , имеющим наибольший по размерам атом.

3. Большинство межатомных Fe–Fe расстояний в  $\text{Tm}_2\text{Fe}_{16.5}\text{Cr}_{0.5}$  убывает, по сравнению с  $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}$  (см. табл. 4), тогда как  $T_C$  растет быстрее, чем с другими M, имеющими больший атомный радиус. Такое поведение  $T_C$  обусловлено предпочтительным замещением атомов Fe атомами Cr в “гантельной” позиции.

4. Температура Кюри растет для всех сплавов замещения, причем прирост  $T_C$  для сплава  $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}$  при легировании элементами  $M = \text{Cr}, \text{Ti}, \text{Nb}$  больше, чем для  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ . По-видимому, это вызвано более сильным изменением межатомных расстояний Fe–Fe в гантельных позициях вследствие более сильного роста параметра решетки  $c$  в системах  $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{M}_x$ , по сравнению с  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{M}_x$ .

5. Магнитный момент атома железа  $M_{\text{Fe}}$  и магнитокалорический эффект  $-\Delta S_M$  уменьшаются по мере роста концентрации легирующего элемента в  $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{M}_x$  и  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{M}_x$ , причем они принимают близкие значения для всех M.

Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБНАУКИ РФ по темам “Магнит” № АААА-А18-118020290129-5, “Сплавы”, “Поток” № АААА-А18-118020190112-8 и при частичной поддержке РФФИ (грант № 18-02-00294). Авторы благодарны Магнитометрическому Центру ЦКП “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов” ИФМ УрО РАН, а также А.В. Протасову за помощь в проведении ряда измерений. Авторы выражают благодарность сотрудникам ОИЯИ (Дубна) И.А. Бобрикову и С.В. Сумникову за съемку нейтронограмм сплавов  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{16.5}\text{Zr}_{0.5}$  и  $\text{Tm}_2\text{Fe}_{16.5}\text{Cr}_{0.5}$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hao Y., Zhang X., Wang B., Yuang Y., Wang F. Anomalous thermal expansion and magnetic properties of  $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Cr}_x$  compounds // J. Appl. Phys. 2010. V. 108. P. 023915-1–023915-7.
2. Sun H., Otani Y., Coey J.M.D. Gas-phase carbonation of  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$  // JMMM. 1992. V. 104–107. P. 1439–1440.
3. Shcherbakova E.V., Mushnikov N.V., Ivanova G.V., Terent'ev P.B. Magnetocrystalline anisotropy of  $\text{R}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x)_{17}$  compounds with R = Y and Sm // Phys. Met. Metallogr. 2005. V. 99. № 2. P. 132–138.

4. *Terentev P.B., Mushnikov N.V., Gerasimov E.G., Gaviko V.S., Stashkova L.A.* Magnetocrystalline anisotropy of  $\text{Er}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x)_{17}$  compounds // *Phys. Met. Metallogr.* 2015. V. 116. № 8. P. 768–773.
5. *Shcherbakova Ye.V., Ivanova G.V., Mushnikov N.V., Gerasimova I.V.* Magnetic properties of  $\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Ti})_{17}$  compounds and their nitrides with  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  and  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$  structures // *J. Alloys Compd.* 2000. V. 308. P. 15–20.
6. *Pokharel G., Syed Ali K.S., Mishra S.R.* Structural, magnetic and Mossbauer studies of Ti doped  $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ti}_x$  and  $\text{Gd}_2\text{Fe}_{16}\text{Ga}_{1-x}\text{Ti}_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) // *JMMM.* 2015. V. 382. P. 31–42.
7. *Rai B.K., Syed Ali K.S., Mishra S.R., Khanra S., Ghosh K.* A structural, magnetic, and Mossbauer study of the  $\text{Dy}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Nb}_x$  solid solutions // *JMMM.* 2014. V. 353. P. 51–56.
8. *Yelon W.B., Hu Z., James W.J., Marasinghe G.K.* Site affinity of substituents in  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{T}_x$  ( $\text{T} = \text{Cu}, \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Ti}, \text{V}$ ) alloys // *J. Appl. Phys.* 1996. V. 79. № 8. P. 5939–5941.
9. *Girt Er., Altounian Z., Swainson I.P.* The influence of the enthalpy of mixing on the Fe-substitution in  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{16.5}\text{X}_{0.5}$  ( $\text{X} = \text{Al}, \text{Ti}, \text{Nb}, \text{W}$ ) // *Physica B.* 1997. V. 234–236. P. 637–639.
10. *Girt Er., Altounian Z., Yang J.* Structural and magnetic properties of  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-\delta}\text{Cr}_\delta$  ( $\delta = 0, 0.5, 1, 1.9$ ) // *J. Appl. Phys.* 1997. V. 81. № 8. P. 5118–5120.
11. *Popov A.G., Belozеров E.V., Kuchin A.G., Ermolenko A.S., Makarova G.M., Gaviko V.S., Khrabrov V.I.* Magnetic properties of  $\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{M})_{17}\text{C}_x$  compounds,  $\text{M} = \text{Co}, \text{Al}, \text{Ga}$  // *Phys. Stat. Sol. (a)*. 1990. V. 121. P. K111–K116.
12. *Cui C., Sun J., Li Y., Wang R., Liang Z., Shen Y., Greer A.L.* Study on the microstructure and magnetic properties of  $\text{Sm-Fe-Ti}$  alloys and their nitrides // *Physica B.* 2004. V. 351. P. 151–157.
13. *Rodriguez-Carvajal J.* Recent Advances in Magnetic Structure Determination by Neutron Powder Diffraction // *Physica B: Condensed Matter.* 1993. V. 192. P. 55–59.
14. *Al-Omari I.A., Yeshurun Y., Jaswal S.S., Zhou J., Sellmyer D.J.* Magnetic and structural properties of  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{M}_x$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Cr}, \text{V}, \text{Nb}, \text{and Zr}$ ) compounds // *JMMM.* 2000. V. 217. P. 83–88.
15. *Hao Y.M., Zhang P.L., Zhang J.X., Sun X.D., Yan Q.W., Ridwan, Mujamilah, Gunawan, Marsongkohadi.* A high-resolution neutron study of  $\text{Y}_2\text{Fe}_{15}\text{Cr}_2$  at 77 K including magnetic properties // *J. Phys.: Condens. Matter.* 1996. V. 8. P. 1321–1324.
16. *Givord D., Lemaire R.* Magnetic transition and anomalous thermal expansion in  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$  compounds // *IEEE Trans. Magn.* 1974. V. Mag–10. № 2. P. 109–113.
17. *Isnard O., Miraglia S., Soubetoux J.L., Fruchart D., Pannetier J.* Neutron powder-diffraction study of  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$  and  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.9}$  // *Phys. Rev. B.* 1992. V. 45. № 6. 2920–2926.
18. *Kuchin A.G., Platonov S.P., Korolyov A.V., Volegov A.S., Voronin V.I., Berger I.F., Elokhina L.V., Makarova G.M., Belozеров E.V.* Magnetism and structure of near-stoichiometric  $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17+\delta}$  compounds // *J. Alloys Compd.* 2014. V. 599. P. 26–31.
19. *Kuchin A.G., Platonov S.P., Voronin V.I., Iwasieczko W., Korolev A.V., Volegov A.S., Neznakhin D.S., Protasov A.V., Berger I.F., Kolodkin D.A., Proskurnina N.V.* Influence of microdeformations on magnetic phase transitions in the  $(\text{Tm}_x\text{Pr}_{1-x})_2\text{Fe}_{17}$  system // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 726. P. 330–337.