



Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Химический факультет

Кафедра химической технологии и новых материалов

Лаборатория энергоемких и каталитически активных веществ

Вербецкий В.Н., Митрохин С.В., Тепанов А.А., Мовлаев Э.А.

Получение нитрида $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ азотированием интерметаллида $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$

Методическое руководство

Москва – 2017

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время резко возрос интерес к исследованию магнетизма соединений с высоким содержанием железа типа R_2Fe_{17} , где R – редкоземельный элемент, и $R(Fe, Ti)_{12}$, в связи с получением на их основе новых соединений – гидридов, нитридов и карбидов, обладающих температурами магнитного упорядочения и эффективными полями магнитной анизотропии, заметно превосходящими соответствующие значения для соединения $Nd_2Fe_{14}B$. Для соединений типа $SmCo_5$, $Nd_2Fe_{14}B$, R_2Fe_{17} и $R(Fe, Ti)_{12}$ было обнаружено очень сильное влияние водородной обработки (процессов, известных в англоязычной литературе как HD, HDD и HDDR – по начальным буквам названий процессов гидрирования (H), диспропорционирования (D), десорбции (D) и рекомбинации (R)) на их магнитные свойства.

Магнитные материалы могут быть охарактеризованы их магнитной восприимчивостью:

$$\chi = M/H, \quad (1)$$

где M – намагниченность материала (магнитный момент на единицу объема), А/м;
 H – напряженность приложенного магнитного поля, А/м.

Другим важным фактором является магнитная индукция (B), описываемая уравнением:

$$B = \mu_0(H+M), \quad (2)$$

где $\mu_0 = 1.25663706 \cdot 10^{-6}$ Н/А² – магнитная постоянная.

Магнитная индукция (B) является силовой характеристикой магнитного поля.

Кристаллы интерметаллидов характеризуются различием кривых намагничивания $M = f(H)$ в направлении разных кристаллографических осей. Это явление носит название магнитокристаллической анизотропии. У большинства магнитных материалов есть предпочтительные оси намагничивания, вдоль которых оно происходит легко. Например, в кобальте есть только одна такая ось (одноосная магнитокристаллическая анизотропия). Значительное влияние на характер анизотропии оказывает микроструктура материала: так, удлиненные частицы/зерна обладают осью легкого намагничивания вдоль продольной оси каждой частицы/зерна.

Сопротивление размагничиванию, или коэрцитивная сила H_c – значение напряженности магнитного поля, необходимое для полного размагничивания ферромагнитного материала. В зависимости от значения этого параметра различают

магнитомягкие и магнитотвердые материалы. Магнитомягкие материалы (некоторые сорта сталей) размагничиваются и перемагничиваются в относительно слабых (до 1000 А/м) магнитных полях, не проявляя далее магнитных свойств. Магнитотвердые материалы ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$) перемагничиваются в сильных ($10^3 - 10^4$ А/м) магнитных полях, после чего остаются постоянными магнитами.

Постоянные магниты применяются во многих устройствах, использующихся в современной технике (компьютеры, электродвигатели, генераторы электрического тока, СВЧ-приборы и др.). Для длительного использования магниты должны иметь хорошую магнитную восприимчивость, большую энергию создаваемого магнитного поля, а также значительную коэрцитивную силу. Поскольку области применения магнитных материалов постоянно расширяются и усложняются устройства на основе таких материалов, существует объективная необходимость не только в создании новых магнитов, но и в улучшении свойств уже известных материалов.

С практической точки зрения наибольший интерес представляют интерметаллиды на основе редкоземельных металлов, в которых в качестве 3d-переходного металла используется железо, однако они характеризуются низкой температурой Кюри T_c , которая уменьшается в системе R-Fe с ростом концентрации железа и становится наименьшей (385 К для $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ и 326 К для $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$) в случае R_2Fe_{17} , содержащего наибольшее количество железа. Традиционно этот факт объясняется тем, что в богатых железом интерметаллидах R-Fe имеется большое число пар атомов Fe-Fe с отрицательными обменными взаимодействиями. Считается, что в интерметаллидах с большим содержанием железа расстояния между соседними атомами железа близки к критическому $\sim 2.5 \text{ \AA}$ для смены знака обменного взаимодействия.

Одним из способов оптимизации магнитных характеристик интерметаллидов, содержащих железо, является внедрение небольших по размеру атомов (водород, бор, азот, углерод) в металлическую подрешетку; при этом магнитные свойства интерметаллида принципиально изменяются за счет увеличения межатомных расстояний Fe-Fe в кристаллической структуре вместе с характеристиками обменного взаимодействия "магнитных" атомов железа. Так, впервые способность соединений R_2Fe_{17} абсорбировать значительное количество азота с образованием нитридов состава $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ ($x < 3$) была обнаружена Соеу и Otani в 1990 г. Внедрение атомов азота в кристаллическую решетку приводит к повышению температуры Кюри T_c .

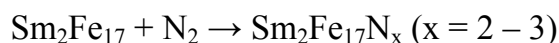
Кристаллическая решетка интерметаллического соединения сохраняет свою симметрию, однако при этом происходит значительное увеличение объема элементарной ячейки. Величина V/N , характеризующая увеличение объема элементарной ячейки при внедрении одного атома азота, является достаточно постоянной ($6,2 \pm 0,2 \text{ \AA}^3/\text{атом}$) для всей серии нитридов типа R_2Fe_{17} , за исключением церия, у которого величина расширения ячейки больше за счет того, что церий меняет валентность.

Кристаллическую структуру $Sm_2Fe_{17}N_x$ можно рассматривать как фазу внедрения азота в исходную структуру интерметаллического соединения Sm_2Fe_{17} .

Способы получения соединения внедрения $Sm_2Fe_{17}N_x$.

Для синтеза нитрида интерметаллида Sm_2Fe_{17} могут применяться два метода: прямая реакция взаимодействия азота с Sm_2Fe_{17} или двухстадийный синтез: гидридное диспергирование сплава (HD-, HDDR-процессы, см. ниже) с его последующим азотированием.

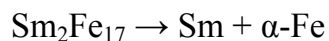
Прямой синтез нитрида $Sm_2Fe_{17}N_x$ проводят азотированием, действуя на сплав Sm-Fe азотом при атмосферном давлении и температуре 773 К:



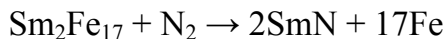
Азотирование Sm_2Fe_{17} проходит в несколько этапов: довольно длительный инкубационный период, образование нитрида и сосуществование двухфазной области с Sm_2Fe_{17} и третий этап – превращение непрореагировавшего Sm_2Fe_{17} в нитридную фазу. Молекула азота достаточно стабильна (энергия диссоциации 235 кДж/моль), и температура, при которой проводят азотирование, недостаточна для диссоциации N_2 . В то же время, поверхность частиц Sm_2Fe_{17} является катализатором диссоциации молекул азота, понижая энергетический барьер.

Диффузия азота в интерметаллическое соединение – очень медленный процесс, поэтому необходимо использовать сильно измельченные порошки с диаметром частиц около 1 мкм, чтобы соединения внедрения были получены за приемлемое время. Большая скорость реакции азотирования может быть достигнута при использовании высоких давлений газообразного азота. Однако протеканию этой реакции могут препятствовать ряд неблагоприятных факторов. В первую очередь, существует вероятность протекания побочной реакции, т.к. интерметаллид Sm_2Fe_{17} подвержен распаду при нагревании в присутствии азота при температурах 773-873 К,

т.е. в непосредственной близости к температуре начала основной реакции азотирования, по схеме:



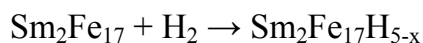
Также при проведении прямой реакции азотирования сплавов Sm-Fe нужно принимать во внимание возможность протекания еще одной реакции, т.н. нитрогенолиза:



Во-вторых, исходный интерметаллид весьма пластичен и с трудом поддается механическому измельчению. При этом азотирование массивных образцов сплава $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ или продуктов его измельчения до 50-100 мкм протекает с очень малой скоростью и требует длительного нагревания при критических температурах, близких к 500°C.

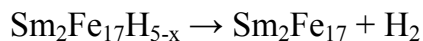
Азотирование с предварительным проведением цикла гидрирование – дегидрирование является более перспективным методом получения нитридов $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$. Такой цикл приводит к образованию порошка с развитой неокисленной поверхностью, что значительно увеличивает реакционную способность, и реакция азотирования проходит быстрее с образованием более насыщенных азотом нитридов.

Соединения R_2Fe_{17} довольно легко абсорбируют водород. Реакцию гидрирования можно описать следующей схемой:



Гидрирование сопровождается увеличением объема элементарной ячейки с сохранением исходной ромбоэдрической структуры соответствующих сплавов.

Обратная реакция (десорбция водорода) начинается при температурах выше 523 К с возвратом к исходному интерметаллиду (метод HD):

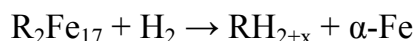


без заметного диспропорционирования металлической матрицы.

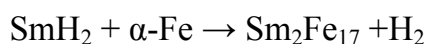
После 3-4-кратного циклирования (абсорбция-десорбция водорода) с периодической десорбцией водорода в вакууме образцы сплавов Sm-Fe, в зависимости от химического состава, либо сохраняют форму исходных кусков сплава, но становятся очень хрупкими и легко измельчаются при минимальном механическом воздействии, либо полностью диспергируются с образованием монодисперсных

порошков так же, как самоизмельчаются в атмосфере водорода сплавы-абсорбенты водорода типа RNi_5 .

В то же время соединения типа R_2Fe_{17} при длительном нагревании в атмосфере водорода при температурах выше 473-573 К или при кратковременном нагревании выше 723 К проявляют склонность к реакции диспропорционирования по схеме:



После этой реакции диспропорционирования материал состоит из сферических или стержнеобразных частиц фазы SmH_2 , вкрапленных внутрь матрицы $\alpha-Fe$. Реакция является обратимой: на последующей стадии рекомбинации при температурах 1023-1073 К протекает десорбция водорода из фазы SmH_2 с образованием исходного интерметаллида $Sm_{2+x}Fe_{17}$ (метод HDDR):



Этот вновь восстановленный Sm_2Fe_{17} представляет собой порошковый материал с чистой, неокисленной поверхностью, который реагирует с азотом с большей скоростью, чем измельченный литой сплав.

Азотирование с предварительными HD- и HDDR-обработками является самым перспективным методом получения нитридов. Проведение нескольких циклов гидрирование-дегидрирование для сплавов Sm-Fe способствует большей гомогенизации образца, исчезновению часто присутствующей в сплавах примесной фазы $\alpha-Fe$. Образец, прошедший предварительный цикл гидрирование-дегидрирование, в процессе азотирования поглощает больше азота и имеет конечный состав, близкий к $Sm_2Fe_{17}N_3$. Это особенно важно, так как намагниченность при комнатной температуре линейно возрастает при увеличении содержания азота в Sm_2Fe_{17} .

В настоящей работе мелкодисперсный порошок интерметаллида Sm_2Fe_{17} будет получен предварительным гидрированием исходного сплава. Помимо вышеупомянутых преимуществ такого подхода, предварительное гидрирование также способствует образованию мелкозернистой однородной структуры, что приводит к повышению коэрцитивной силы магнитных порошковых сплавов на основе Sm_2Fe_{17} .

Целью работы является изучение взаимодействия интерметаллида Sm_2Fe_{17} с азотом, а также установление влияния процесса HD и азотирования на морфологию исследуемого интерметаллида.

Описание экспериментальной установки.

Схема экспериментальной установки для проведения процессов гидрирования и азотирования сплавов представлена на рис. 1.

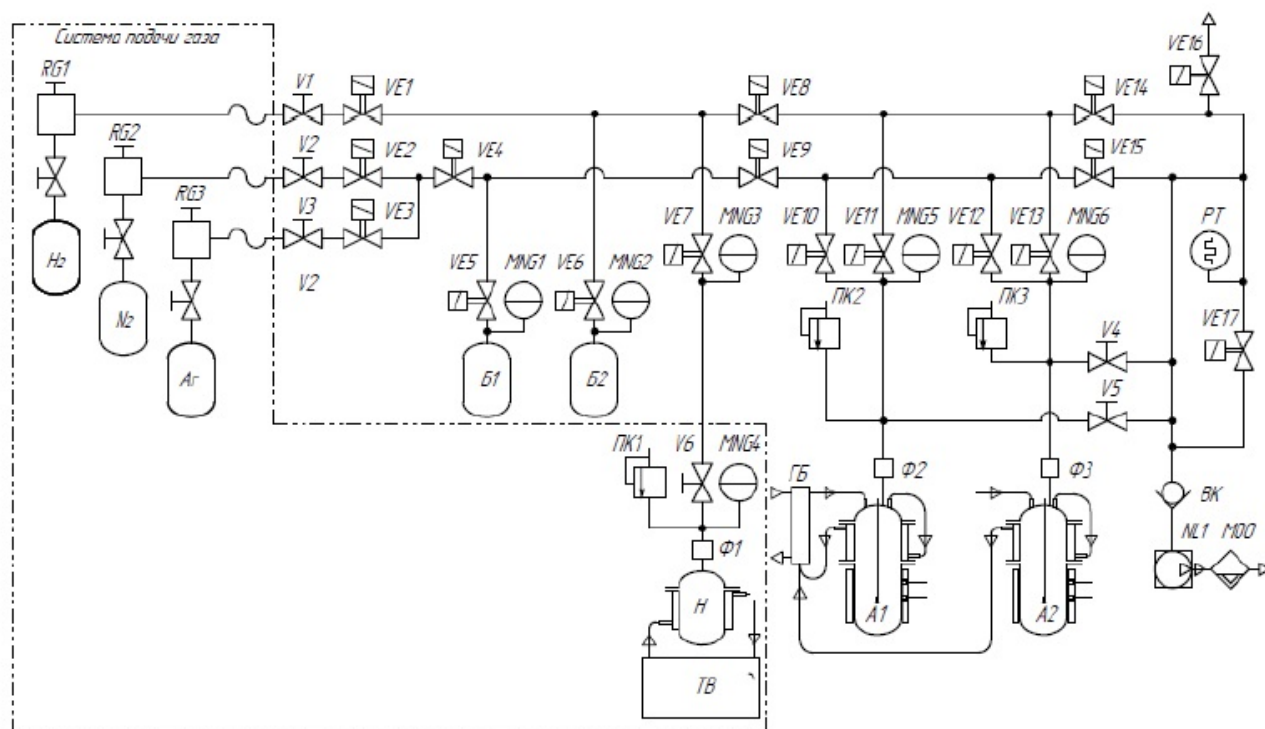


Рис. 1. Схема установки для гидрирования и азотирования интерметаллидов: А1, А2 - реакторы; Б1, Б2 – буферные емкости; Н – аккумулятор водорода; Ф1, Ф2, Ф3 – фильтры; Н₂, N₂, Ar – баллоны для водорода, азота и аргона соответственно; RG1, RG2, RG3 – редукторы; V1...V6 – шаровые краны; ПК1...ПК3 – предохранительные клапаны; VE1...VE17 – электромагнитные клапаны; MNG1...MNG6 – преобразователи давления; NL1 – вакуумный насос.

Установка включает в себя:

- Систему подачи газа (рис. 2А);
- Реакторы (рис. 2В);
- Буферные калиброванные емкости;
- Аккумулятор водорода (рис. 2Б);
- Вакуумную систему.

Установка поддерживает режимы работы, в которых используется или один реактор (A1 или A2 соответственно), или оба; при этом, в случае использования двух реакторов, имеется возможность одновременно проводить процессы гидрирования и азотирования.



Рис. 2. Некоторые элементы термогазобарической системы: А) вентили для подачи газов в систему; Б) аккумулятор водорода; В) реакторы, помещенные в печи.

Водород, азот и аргон подаются в систему через вентили V1, V2 и V3 соответственно (рис. 2А). Далее через капилляры и клапаны газ подается в различные части системы, включая реакторы с загруженным образцом и, при необходимости, в буферные емкости и генератор. Буферные емкости предназначены для дозированной подачи газа, если в ходе работы требуется поддержание постоянного давления в системе. Аккумулятор водорода Н (рис. 2Б) представляет собой емкость, в которую загружен интерметаллид LaNi_5 , способный обратимо поглощать большое количество водорода. Емкость окружена рубашкой, в которую от термостата подается холодная либо горячая вода, соответственно для поглощения или высвобождения водорода.

Реакторы с исследуемыми сплавами помещаются в печи, позволяющие поддерживать температуру в диапазоне 293 – 1273 К (рис. 2В). Установка позволяет проводить гидрирование либо азотирование сплавов при давлениях вплоть до 1.5 МПа.

Подготовительные операции.

Предварительная подготовка сплава $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ заключается в его гидрировании-дегидрировании с целью получения гомогенного однородного порошка интерметаллида, более активного в реакции с азотом. Образец сплава $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ предварительно отмывают от масла и очищают от поверхностной окисной пленки на корундовом круге. Навеску сплава массой 100 – 200 г помещают в реактор.

Управление установкой (в том числе давлением в различных ее частях и температурой в реакторах) осуществляется с помощью специального программного обеспечения (рис. 3). Показания датчиков давления в различных частях системы и температуры в реакторах отображаются в программе в миллибарах (~ 100 Па) и градусах Цельсия соответственно.

После загрузки образца и до начала работы систему необходимо вакуумировать. Для этого в системе перекрываются все клапаны, и включается вакуумный насос. При этом в окне программы управления установкой выставляется режим «вакуумирование». Далее последовательно открываются клапаны 17, 14 и 11 (при работе с реактором А1) или 13 (при работе с реактором А2). При работе с буферной емкостью Б2 ее также вакуумируют; для этого открывают клапаны 8 и 6. Вакуумирование считается законченным, когда на индикаторах датчиков давления в

программе установится показание « $< 10^{-3}$ мбар». После этого закрывают клапаны в обратном порядке 8 - 11 (или 13) – 14 – 17 и выключают насос.

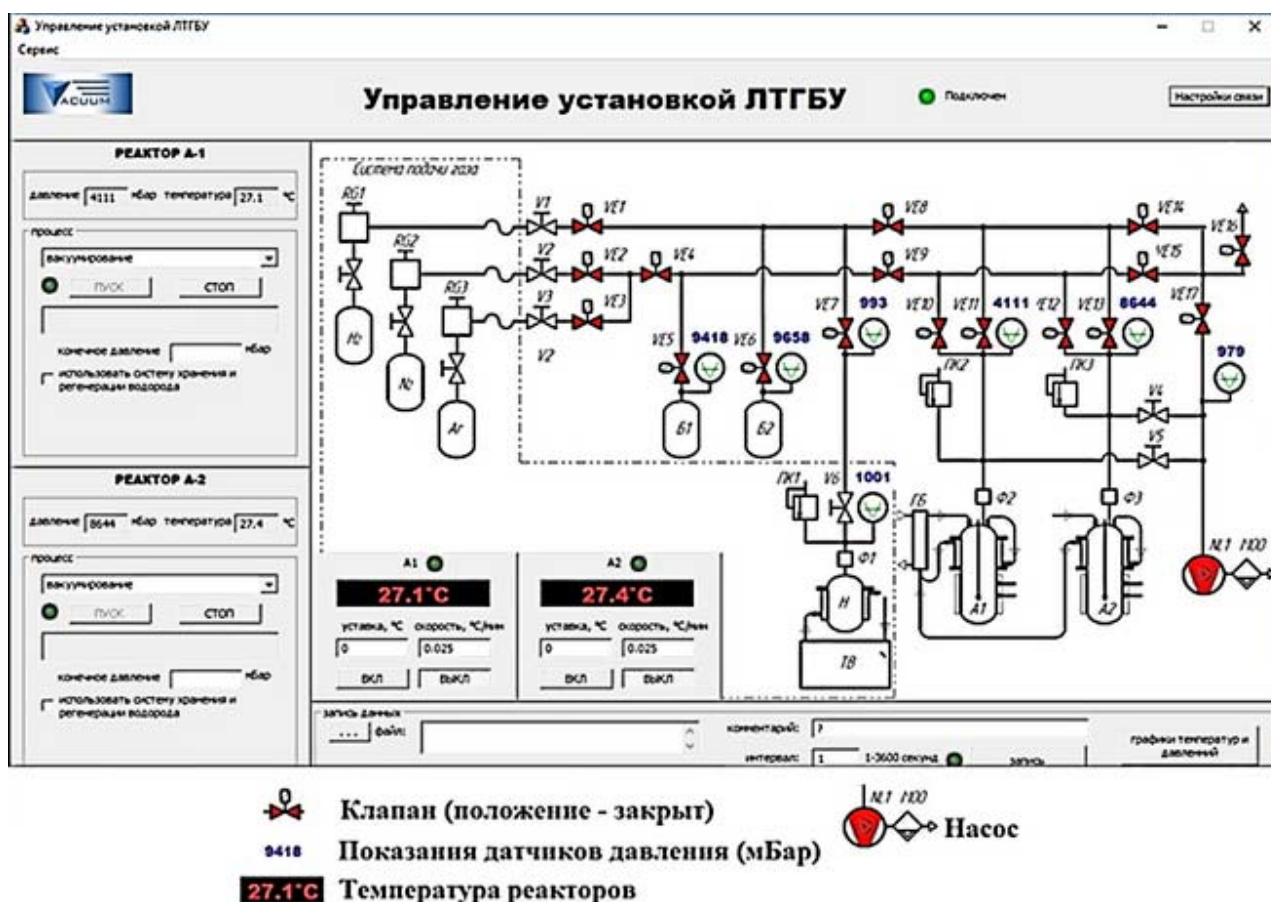
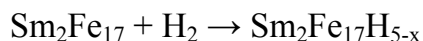


Рис. 3. Интерфейс программы контроля и управления установкой.

Предварительное гидрирование-дегидрирование (процесс HD).

Для сплава $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ реакция гидрирования



протекает в диапазоне температур 293-323 К.

Для того, чтобы начать процесс гидрирования, в программе выставляют режим «гидрирование» и в систему запускают водород последовательным открытием вентиля V1 и клапана 1. Далее заполняют буферную емкость Б2 открытием клапана 6. После того, как давление водорода в системе выйдет на максимальное значение (показание датчика давления в буфере Б2 выйдет на постоянный уровень), перекрывают вентиль V1 и клапан 1. После этого последовательным открытием клапанов 8 и 11 (при работе с реактором А1) или 13 (при работе с реактором А2) подают водород в реактор. Протекание процесса гидрирования контролируют по

датчикам давления: после начала реакции гидрирования давление в реакторе уменьшается, и по достижении его неизменяющегося значения реакция считается оконченной.

При необходимости процесс гидрирования повторяют. Если интерметаллид взаимодействует с водородом только при нагревании, реактор (реакторы) во время вакуумирования нагревают до нужной температуры с помощью печи; для этого в окне программы управления установкой выставляется нужное значение температуры реактора (реакторов).

Количество поглощенного водорода рассчитывается по значениям начального и конечного давления водорода. Расчет количества поглощенного водорода проводят по уравнению Ван-дер-Ваальса:

$$\Delta n_2 = \left(\frac{P_1 V_1}{P_1 b + RT_1} + \frac{P_2 V_2}{P_2 b + RT_2} + \frac{P_3 V_3}{P_3 b + RT_2} \right) - \left(\frac{P_4 V_1}{P_1 b + RT_1} + \frac{P_4 V_2}{P_1 b + RT_2} + \frac{P_4 V_3}{P_3 b + RT_2} \right) \quad (3)$$

где

P_1 – начальное давление водорода в реакторе, Па;

P_2 – начальное давление водорода во вспомогательной части реактора, Па;

P_3 – начальное давление водорода в буферной емкости, Па;

V_1 – объем нагреваемой части реактора, м³;

V_2 – объем вспомогательной части реактора, м³;

V_3 – объем буферной емкости, м³;

T_1 – температура в реакторе, К;

T_2 – температура вспомогательной части реактора и буферной емкости, К;

P_4 – конечное давление в системе, Па;

$b = 26.62 \cdot 10^{-6}$ м³/моль – постоянная Ван-дер-Ваальса;

$R = 8.314$ Дж/моль·К – универсальная газовая постоянная.

При расчете начальные давления в нагреваемой части реактора и в подходящих к нему коммуникациях принимаются за ноль: $P_1 = P_2 = 0$.

Расчет значения емкости сплава по водороду проводят по формуле:

$$H/M = \frac{2\Delta n}{m} \quad (4)$$

где H/M – количество атомов водорода на формульную единицу интерметаллида;

m – количество молей сплава;

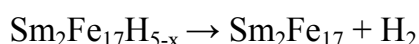
n – число атомов поглощенного водорода.

При этом необходимо учитывать, что подставляемый в формулу объем реактора состоит из объема собственно реактора (за вычетом объема образца!) и объема труб, капилляров и коллекторов, соединенных с реактором и идущих от клапана 11 (реактор А1) или 13 (реактор А2). При этом сам реактор имеет температуру реакции гидрирования, а примыкающие к нему коммуникации – комнатную. В свою очередь, объемом буферной емкости следует считать суммарный объем буфера и отходящих от него труб (капилляров) вплоть до клапана 11 (реактор А1) или 13 (реактор А2); оба указанных компонента при этом имеют комнатную температуру. Необходимые значения объемов различных частей системы приведены в табл. 1.

Табл. 1. Объемы рабочих компонентов системы гидрирования/азотирования

Компонент	Объем, ·10 ⁻³ м ³
Реактор (нагреваемая часть с образцом)	0.346
Реактор А1 – коммуникации	0.0995
Реактор А2 – коммуникации	0.0763
Буферная емкость	1.5759

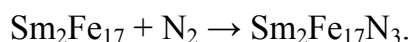
Обратная реакция (десорбция водорода) начинается при температурах выше 523 К с возвратом к исходному интерметаллиду (метод HD):



Оставшийся в системе водород сбрасывают в аккумулятор, открывая клапан 7. После того, как давление выйдет на постоянное значение, перекрывают клапан 7 и систему вновь вакуумируют в последовательности, изложенной на стр. 10, но при нагревом до указанной температуры реакторе и закрытом клапане 6. Этот процесс для образца массой 200 г обычно занимает около получаса. После того, как на индикаторах датчиков давления в программе установится показание «< 10⁻³ мбар», вакуумирование прекращают, последовательно закрывая клапаны 11 (или 13), 8 – 14 – 17 – 6 и выключая насос.

Процесс азотирования.

Азотирование сплава $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ протекает в диапазоне температур 673-723 К по следующей схеме:



Для того, чтобы начать процесс азотирования, в программе выставляют режим «азотирование» и в систему запускают азот последовательным открытием вентиля V2 и клапана 2. Далее заполняют буферную калиброванную емкость Б1 (объем емкости $1571.859 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$) открытием клапана 5. После того, как давление азота в системе выйдет на максимальное значение (показание датчика давления в буфере Б1 выйдет на постоянный уровень), перекрывают вентиль V2 и клапан 2. После этого последовательным открытием клапанов 9 и 10 (при работе с реактором А1) или 12 (при работе с реактором А2) подают азот в реактор, нагретый до нужной температуры. Протекание процесса азотирования (он занимает обычно 1-2 ч) контролируют по датчикам давления: после начала реакции азотирования давление в реакторе уменьшается, и по достижении его неизменяющегося значения реакция считается оконченной. При этом температура реактора поддерживается на уровне 673-723 К (оптимальная температура азотирования $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$).

Количество поглощенного азота рассчитывается по значениям начального и конечного давления азота. Расчет количества поглощенного азота также проводят по уравнению Ван-дер-Ваальса (3).

Расчет значения емкости сплава по азоту проводят по формуле:

$$N/M = \frac{2\Delta n}{m} \quad (5)$$

где N/M – количество атомов азота на формульную единицу интерметаллида;

m – количество молей сплава;

n – число атомов поглощенного азота.

По окончании азотирования (об этом можно судить по установившимся давлениям в системе) систему вакуумируют. Для этого в системе перекрываются все клапаны, и включается вакуумный насос. При этом в окне программы управления установкой выставляется режим «вакуумирование». Далее последовательно открываются клапаны 17, 15 и 10 (при работе с реактором А1) или 12 (при работе с реактором А2), 9.

Клапан 5 при этом оставляют закрытым. Вакуумирование считается законченным, когда на индикаторах датчиков давления в программе установится показание « $< 10^{-3}$ мбар». После этого закрывают клапаны в обратном порядке 9 - 10 (или 12) – 15 – 17 и выключают насос.

После вакуумирования систему заполняют аргоном, последовательно открывая вентиль V3, клапан 3, клапан 9 и 10 (реактор A1) или 12 (реактор A2), до установившегося давления. После этого закрывают вентиль, клапаны 3, 9, 10 (или 12), отсекая реактор от остальной системы, и извлекают его.

Полученный образец анализируют с помощью методов оптической микроскопии и седиментационного анализа. На основании проведенных исследований делают вывод о составе образовавшегося нитрида, а также характеристическом размере его частиц.

РЕКОМЕНДОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Терешина И.С. Влияние легких атомов внедрения (водорода и азота) на магнитную анизотропию и спин-переориентационные фазовые переходы в интерметаллических соединениях 4f - и 3d -переходных металлов. //Дисс. докт. ф.-м. н. Москва, 2003.
2. Cullity B., Graham C. Introduction to Magnetic Materials. // Second Edition. Wiley: New Jersey, 2009.
3. Плетнев С.В. Магнитное поле: свойства, применение. // Санкт-Петербург. «Гуманистика». 2004.
4. Кучин А.Г. Магнитные свойства тройных систем на основе 4f-3d интерметаллидов с конкурирующими взаимодействиями. // Дисс. докт. ф.-м. н. Екатеринбург, 2008.
5. Cоey J.M.D., Sun H. 1990. // J. Magn. Magn. Mat. 87 L251.
6. Никитин С.А., Терешина И.С. Влияние атомов внедрения на эффективные обменные поля в ферритмагнитных соединениях редких земель и 3d-переходных металлов R₂Fe₁₇ и RFe₁₁Ti. // Физика твердого тела. 2003. Т. 45. Вып. 10. с. 1850-1856.
7. Менушенков В.П., Вербецкий В.Н., Лилеев А.С., Саламова А.А., Боброва А.А., Аюян А.Г. Взаимодействие соединения Sm₂Fe₁₇ с водородом и азотом. Магнитные свойства образующихся гидридов и нитридов. // Металлы. 1996. №1. с. 95-100.
8. Anikina E.Yu., Verbetsky V.N., Savchenko A.G., Menushenkov V.P., Shchetinin I.V.. Calorimetric study of hydrogen interaction with Sm₂Fe₁₇. // Journal of Alloys and Compounds. 2015. v. 645. p. 257 – 260.
9. Isnard O., Miraglia S., Soubeyroux J.L., Fruchart D., L'Héritier P. A structural analysis and some magnetic properties of the R₂Fe₁₇H_x series. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1994, v. 137, p. 151-156.
10. Isnard O., Soubeyroux J.L., Miraglia S., Fruchart D., Garcia L.M., Bartolome J. Neutron powder diffraction study of the desorption of deuterium in Nd₂Fe₁₇D_{~5}. // J. Physica B: Condensed Matter, 1992, v. 180-181, p. 629-631.
11. Кудреватых Н.В., Волегов А.С. Магнетизм редкоземельных металлов и их интерметаллических соединений. // Издательство Уральского университета. 2015. 198 с.