

УДК 538.245

## ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНОГО ПОСЛЕДЕЙСТВИЯ В КВАЗИБИНАРНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ $R(\text{Co},\text{M})_5$

О.Б. Дегтева, Н.П. Супонев, П.А. Чирков, Ю.В. Кузнецова  
Кафедра магнетизма

Изучена магнитная вязкость в соединениях  $\text{SmCo}_{5-x}\text{Ni}_x$  ( $x = 1,0 \div 3,0$ ) и  $\text{GdCo}_{5-x}\text{Cu}_x$  ( $x = 1,0 \div 2,5$ ) в магнитных полях, близких к коэрцитивной силе. Установлено, что с увеличением концентрации элемента, замещающего кобальт в соединениях  $\text{SmCo}_{5-x}\text{Ni}_x$  и  $\text{GdCo}_{5-x}\text{Cu}_x$ , их удельная намагниченность насыщения монотонно убывает, а коэрцитивная сила является немонотонной функцией  $x$ . Измерены временные зависимости остаточной намагниченности монокристаллов сплавов  $\text{SmCo}_{5-x}\text{Ni}_x$  и  $\text{GdCo}_{5-x}\text{Cu}_x$  в статических магнитных полях, близких к коэрцитивной силе образцов. Определены функции распределения времен релаксации, интервалы времен релаксации и энергии активации для всех указанных составов сплавов и установлена их связь со структурным состоянием образцов. Высказано предположение о том, что в соединениях  $\text{SmCo}_{5-x}\text{Ni}_x$  и  $\text{GdCo}_{5-x}\text{Cu}_x$  механизм магнитной вязкости обусловлен структурными неоднородностями, формирующимися в результате спинодального распада.

Для бесперебойной работы магнитных систем с постоянными магнитами типа R-Zr-Co-Cu-Fe, широко применяемых в технике, необходима временная и температурная стабильность магнитной индукции (намагниченности) высококоэрцитивных материалов, которая связана с их магнитной проницаемостью, а следовательно, со структурными особенностями. Поведение магнитной проницаемости в переменных магнитных полях, а также процессы намагничивания и перемагничивания материалов для постоянных магнитов во многом обусловлены магнитной вязкостью (магнитным последствием), которая наиболее сильно проявляется в некоторых соединениях  $R(\text{Co},\text{M})_5$ , где  $\text{M}=\text{Ni}, \text{Cu}$  [1-3]. Существуют указания на то, что магнитная вязкость в них обусловлена особенностями структурного состояния, ответственными также за высокие значения коэрцитивной силы. Сплавы R-Zr-Co-Cu-Fe имеют более сложную кристаллическую и доменную структуру, однако основные закономерности их процессов намагничивания и перемагничивания проявляются так же, как и в соединениях  $R(\text{Co},\text{M})_5$ , поэтому часто удобнее проводить исследования более простых объектов. Определение характеристик магнитной вязкости необходимо для создания моделей магнитного гистерезиса, которые можно использовать при разработке новых магнитотвердых материалов.

Исследования магнитной вязкости в квазибинарных соединениях  $\text{SmCo}_{5-x}\text{Ni}_x$  ( $x = 1,0 \div 3,0$ ) и  $\text{GdCo}_{5-x}\text{Cu}_x$  ( $x = 1,0 \div 2,5$ ) проводили на псевдомонокристаллических образцах сферической формы диаметром  $\sim 3$  мм, полученных из гомогенизированных сплавов  $\text{SmCo}_{5-x}\text{Ni}_x$  и  $\text{GdCo}_{5-x}\text{Cu}_x$ . Перед проведением магнитных измерений образцы ориентировали в магнитном поле.

Аттестация образцов осуществлялась на основе анализа кривых намагничивания, измеренных в легком и трудном направлениях

намагничивания. Магнитные измерения проводились в разомкнутой магнитной цепи методом вибрационного магнитометра в магнитных полях до  $\pm 30$  кЭ при комнатной температуре [4]. Погрешность измерения удельной намагниченности и напряженности магнитного поля не превышала  $\pm 2,5\%$ .

Процессы перемагничивания квазибинарных соединений  $\text{SmCo}_{5-x}\text{Ni}_x$  и  $\text{GdCo}_{5-x}\text{Cu}_x$  сопровождаются сильным магнитным последствием. Для его изучения производилось измерение зависимости намагниченности каждого образца от времени выдержки в постоянном размагничивающем поле, близком к коэрцитивной силе. Для исключения влияний экстратов в обмотках электромагнита образцы предварительно доводились до насыщения в направлении ОЛН положительным полем до 30 кЭ, затем поле снижалось до нуля, образец выводился из зазора электромагнита и вводился обратно только после установки заданного значения отрицательного магнитного поля. За начало отсчета времени релаксации намагниченности принимался момент ввода образца в зазор электромагнита. Измерение времени производилось с помощью механического секундомера. Особое внимание обращалось на стабилизацию тока в обмотках электромагнита.

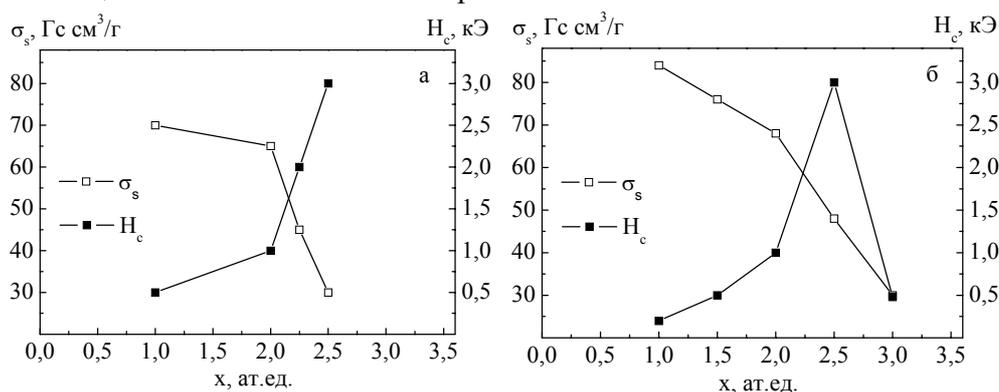


Рис. 1. Зависимости  $\sigma_s$  и  $H_c$  от содержания Cu в сплавах  $\text{GdCo}_{5-x}\text{Cu}_x$  (а) и Ni в сплавах  $\text{SmCo}_{5-x}\text{Ni}_x$  (б)

По результатам измерений кривых намагничивания и размагничивания из состояния магнитного насыщения отобранных образцов каждого состава были построены зависимости удельной намагниченности насыщения  $\sigma_s$  и коэрцитивной силы  $H_c$  сплавов  $\text{GdCo}_{5-x}\text{Cu}_x$  от содержания меди (рис. 1, а), а также сплавов  $\text{SmCo}_{5-x}\text{Ni}_x$  от содержания никеля (рис. 1, б).

Намагниченность насыщения двух групп исследуемых сплавов уменьшается с увеличением содержания никеля и меди, а коэрцитивная сила немонотонно зависит от  $x$ . Коэрцитивная сила сплавов  $\text{SmCo}_{5-x}\text{Ni}_x$  имеет максимальное значение для состава  $\text{SmCo}_{2,5}\text{Ni}_{2,5}$ . Поведение удельной намагниченности можно объяснить двухподрешеточной моделью магнитной структуры данных соединений, в которых можно выделить подрешетки редкоземельного металла R и кобальта, либо никеля. Хорошо известно, что определяющую роль в формировании значений намагниченности и температуры Кюри в данных соединениях играет подрешетка кобальта.

Поскольку в соединениях  $\text{SmCo}_{5-x}\text{Ni}_x$  атомы никеля замещают позиции атомов Co в кристаллической решетке  $\text{CaCu}_5$ , а магнитный момент атомов Ni в соединениях равен нулю [1], то с увеличением содержания Ni магнитный момент кобальтовой подрешетки и всего соединения в целом уменьшается. Аналогичные рассуждения можно привести и для поведения удельной намагниченности соединений  $\text{GdCo}_{5-x}\text{Cu}_x$ , в которых атомы меди также не обладают магнитным моментом. Так как  $H_c$  является структурно-чувствительной характеристикой, то объяснить наблюдаемые закономерности можно, предположив, что при увеличении содержания никеля в соединениях  $\text{SmCo}_{5-x}\text{Ni}_x$  или меди в соединениях  $\text{GdCo}_{5-x}\text{Cu}_x$  возрастает степень дефектности кристаллической решетки.

Ранее было установлено [5], что в квазибинарных соединениях  $\text{R}(\text{Co},\text{M})_5$  магнитная вязкость наиболее сильно проявляется в размагничивающих полях, близких к коэрцитивной силе.

В работе измерены временные зависимости относительной остаточной намагниченности  $\sigma/\sigma_S$  сплавов  $\text{SmCo}_{5-x}\text{Ni}_x$  ( $x = 1,0 \div 3,0$ ) при трех различных значениях размагничивающих полей. Поскольку установлено, что коэрцитивная сила этих соединений в данном интервале концентраций немонотонно меняется от 0,2 кЭ ( $x = 1,0$ ) до 0,48 кЭ ( $x = 3,0$ ), причем для состава  $\text{SmCo}_{2,5}\text{Ni}_{2,5}$  она принимает максимальное значение  $H_c = 3$  кЭ, то величину размагничивающих полей подбирали индивидуально для каждого состава. Результаты измерений представлены на рис. 2.

Анализ этих зависимостей показывает, что наибольшее изменение намагниченности наблюдается в интервале  $t = 30 - 50$  с. Основное изменение намагниченности происходит в течение первых 5 с с момента начала наблюдения. Изменение  $\sigma(t)/\sigma_S \cdot 100\%$  для соединения  $\text{SmCo}_{4,0}\text{Ni}_{1,0}$  составило 1,3 – 8 %, для соединений  $\text{SmCo}_{3,5}\text{Ni}_{1,5}$ ,  $\text{SmCo}_{3,0}\text{Ni}_{2,0}$ ,  $\text{SmCo}_{2,5}\text{Ni}_{2,5}$  и  $\text{SmCo}_{2,0}\text{Ni}_{3,0}$  – 1,2 – 5,1 %, 11,8 – 50 %, 5 – 37,3 % и 4,6 – 56,7 % соответственно. Однако характер наклона кривых  $\sigma(t)/\sigma_S$  соединения  $\text{SmCo}_{2,5}\text{Ni}_{2,5}$  к горизонтальной оси указывает на гораздо большее время установления равновесных значений его намагниченности по сравнению с другими составами. Поэтому можно утверждать, что магнитная вязкость выражена в нем наиболее сильно. Полученные результаты аналогичны результатам ранее проведенного исследования магнитного последствия в родственных сплавах  $\text{SmCo}_{5-x}\text{Cu}_x$  [5; 6] и подтверждают связь магнитного последствия со структурным состоянием сплавов.

В результате математического анализа измеренных зависимостей  $\sigma/\sigma_S(t)$  были определены функции распределения  $f(\tau) = \frac{1}{a} \cdot \exp(-\frac{b}{a} \cdot \tau) \cdot \tau^2$  для каждого значения  $x$  в соединениях  $\text{SmCo}_{5-x}\text{Ni}_x$  и  $\text{GdCo}_{5-x}\text{Cu}_x$  и для каждого значения размагничивающего поля.

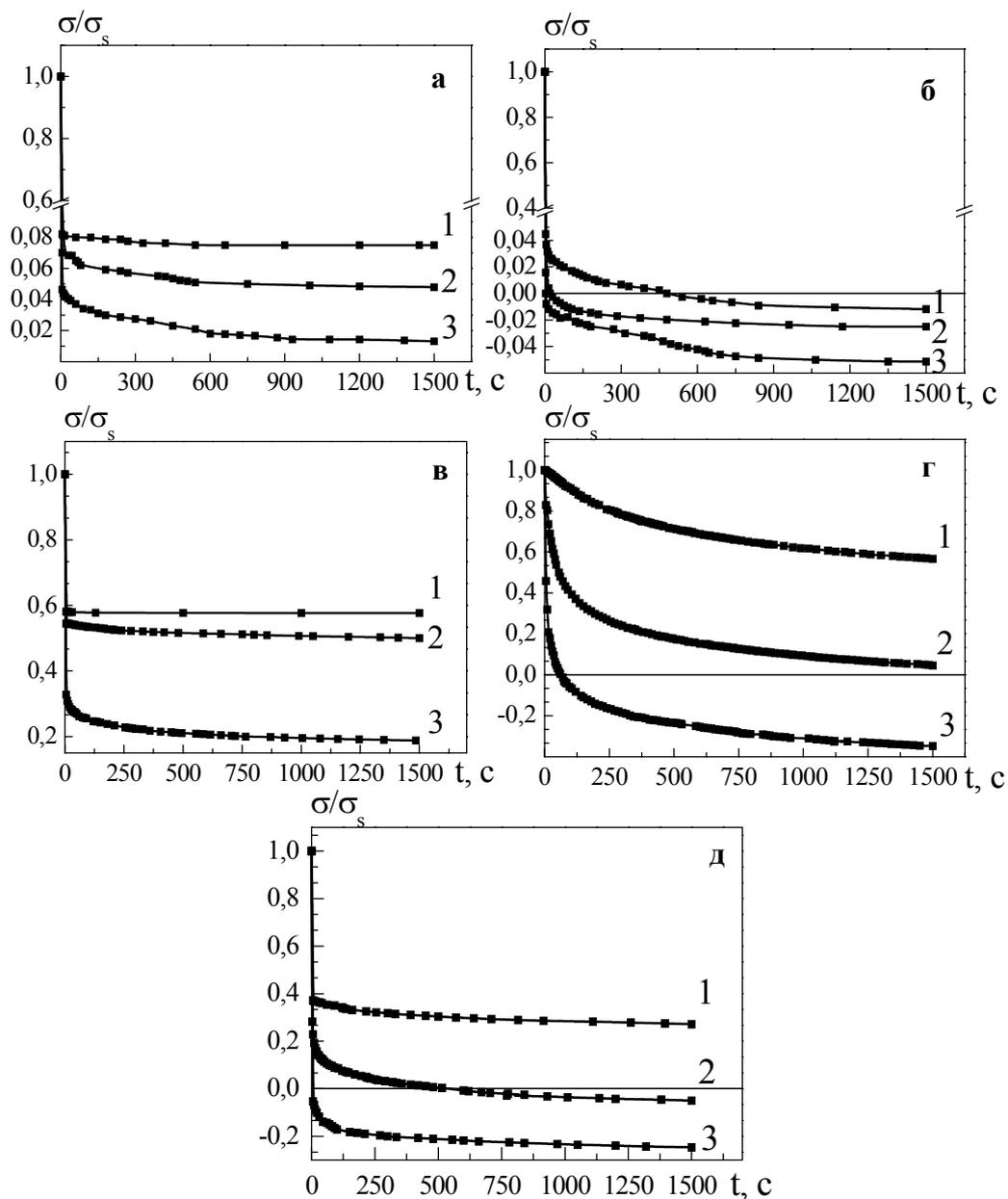


Рис. 2. Временные зависимости относительной намагниченности монокристаллов гомогенизированного сплава  $\text{SmCo}_{5-x}\text{Ni}_x$  ( $x=1,0$  (а),  $1,5$  (б),  $2,0$  (в),  $2,5$  (г) и  $3,0$  (д)), измеренные в полях  $-0,1$  (1),  $0$  (2) и  $0,1$  кЭ (3)

Графики функций  $f(\tau)$  для соединений  $\text{SmCo}_{5-x}\text{Ni}_x$  приведены на рис. 3. По ним были определены значения времен релаксации  $\tau_1$  и  $\tau_2$  и энергий активации  $Q$  для каждого состава и каждого из трех значений размагничивающих полей.

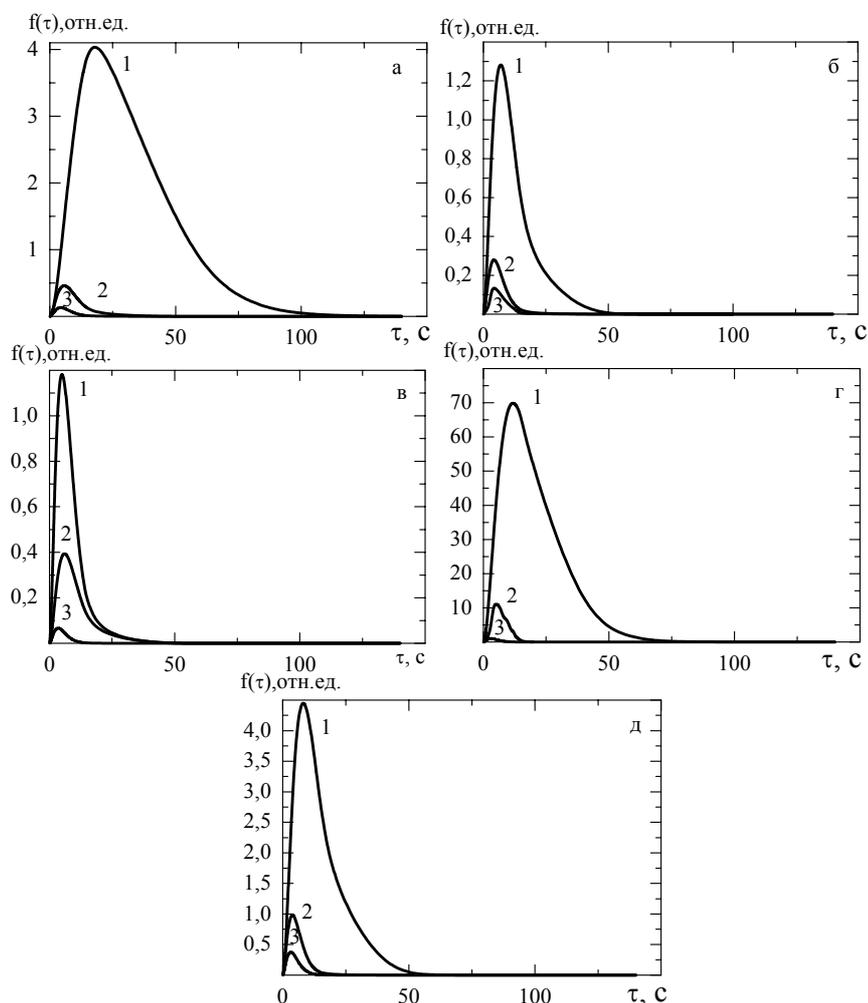


Рис. 3. Функции распределения по временам релаксации для образцов сплавов  $\text{SmCo}_{5-x}\text{Ni}_x$  ( $x = 1,0$  (а),  $1,5$  (б),  $2,0$  (в),  $2,5$  (г) и  $3,0$  (д)), измеренные в полях  $-0,1$  (1),  $0$  (2) и  $0,1$  кЭ (3)

Времена релаксации характеризуют диапазон значений энергий активации центров задержки смещения доменных границ. Интервал значений энергии активации, приходящейся на один узел решетки, вычисляли по формуле  $\Delta Q = kT \ln(\tau_2 / \tau_1)$ , где  $\tau_2$ ,  $\tau_1$  - соответственно максимальные и минимальные значения времени релаксации  $\tau$ , определяемые как точки пересечения горизонтальной линии, проведенной на половине высоты максимума функции распределения, с графиком  $f(\tau)$ .

С увеличением внешнего поля максимум функции  $f(\tau)$  независимо от состава сплавов возрастает, а интервал времен релаксации  $\Delta\tau = \tau_2 - \tau_1$  уменьшается. Для соединения  $\text{SmCo}_{2,5}\text{Ni}_{2,5}$ , обладающего наибольшей

коэрцитивной силой, обнаружены самые маленькие значения  $\tau_1$  и  $\tau_2$ . Эти данные для сплавов  $\text{SmCo}_{5-x}\text{Ni}_x$  приведены в табл. 1, они показывают, что значения времен релаксации зависят от содержания никеля, значения  $\tau_1$  и  $\tau_2$  для одной и той же величины магнитного поля убывают с ростом  $x$ , такая зависимость для энергии активации явно не прослеживается. Величина максимумов на кривых  $f(\tau)$  зависит не только от значения магнитного поля, но и от массы образцов идентичного состава при одном и том же значении поля, что косвенно указывает на связь наблюдаемых явлений со структурным состоянием образцов. Например, известно, что характер распределения дефектов кристаллической структуры по объему индивидуален для каждого образца.

Таблица 1. Значения времен релаксации  $\tau_1$  и  $\tau_2$  и энергии активации  $Q$  для соединений  $\text{SmCo}_{5-x}\text{Ni}_x$ , рассчитанные для значений магнитных полей, близких к коэрцитивной силе образцов

$x$	$H_1$ , кЭ		$H_2$ , кЭ		$H_3$ , кЭ		$H_c$ , кЭ	$Q$ , эВ
	$\tau_1$ , с	$\tau_2$ , с	$\tau_1$ , с	$\tau_2$ , с	$\tau_1$ , с	$\tau_2$ , с		
1,0	-0,1		0		0,1		0,2	0,0457
	7,64	44,26	2,91	16,75	1,39	8,3		
1,5	-0,45		-0,4		-0,35		0,5	0,0436
	3,09	16,25	1,9	9,82	1,23	7,12		
2,0	-0,5		0		0,5		1,0	0,0432
	2,8	15,3	2,3	12,59	1,44	7,2		
2,5	-2,5		-2,0		-1,5		3,0	0,0413
	2,14	11,91	1,44	7,36	1,46	6,17		
3,0	-0,4		-0,2		0		0,48	0,0436
	2,98	15,43	1,85	10,46	1,33	7,18		

Согласно вышеописанной методике в работе получены также временные зависимости относительной удельной намагниченности насыщения  $\sigma/\sigma_s$ , рассчитаны функции распределения времен релаксации  $f(\tau)$  для каждого состава сплавов  $\text{GdCo}_{5-x}\text{Cu}_x$  ( $x = 1,0 \div 2,5$ ). Эти результаты приведены в качестве примера на рис. 4 для состава  $\text{GdCo}_{3,0}\text{Cu}_{2,0}$  при двух значениях магнитного поля, близких к коэрцитивной силе. По зависимостям  $f(\tau)$  были определены времена релаксации  $\tau_1$  и  $\tau_2$  для каждого состава. При анализе этих данных обнаружены те же основные закономерности, которые были изложены ранее для сплавов  $\text{SmCo}_{5-x}\text{Ni}_x$ . Рассчитанные значения времен релаксации и энергий активации для данной группы сплавов приведены в табл. 2. Одинаковый характер закономерностей в проявлении магнитного последствия в квазибинарных соединениях  $\text{SmCo}_{5-x}\text{Ni}_x$  и  $\text{GdCo}_{5-x}\text{Cu}_x$  указывает на единый механизм магнитной вязкости, обусловленный особенностями их структурного состояния.

Таблица 2. Значения времен релаксации  $\tau_1$  и  $\tau_2$  и энергии активации  $Q$  для соединений  $GdCo_{5-x}Cu_x$ , рассчитанные для значений магнитных полей, близких к коэрцитивной силе образцов

x	$H_1$ , кЭ		$H_2$ , кЭ		$H_c$ , кЭ	$Q$ , эВ
	$\tau_1$ , с	$\tau_2$ , с	$\tau_1$ , с	$\tau_2$ , с		
1,0	-0,4		-0,2		0,6	0,0475
	6,5	41,46	4,63	28,79		
2,0	-0,5		-0,4		1,0	0,0529
	0,66	5,83	0,78	5,24		
2,25	-1,0		-0,5		2,0	0,0563
	3,83	21,64	0,28	3,83		
2,5	-2,0		-1,0		3,0	0,0457

Известно, что исследуемые соединения являются метастабильными и в них наблюдается структурное превращение по механизму спиноподобного распада [1]. В результате формируются структурные неоднородности, представляющие собой микрообласти, обогащенные и обедненные никелем в сплавах  $SmCo_{5-x}Ni_x$ , и области, обогащенные и обедненные медью, в сплавах  $GdCo_{5-x}Cu_x$ . Размеры этих областей сопоставимы по величине с эффективной шириной доменной границы и составляют несколько сотен ангстрем. Поскольку изменение концентрации меди (никеля) в сплавах оказывает сильное влияние на величину констант магнитокристаллической анизотропии, наличие таких областей приводит к локальным вариациям параметра обмена и констант анизотропии, а следовательно, к большим градиентам плотности энергии доменных границ. Это и является причиной возникновения высококоэрцитивного состояния в обеих группах исследуемых сплавов, поскольку основным механизмом магнитного гистерезиса в них является задержка смещения доменных границ на структурных микрон неоднородностях. Увеличение концентрации никеля, так же как и меди, сопровождается увеличением локальных градиентов основных параметров доменной структуры и ростом значений коэрцитивной силы. При содержании никеля более 2,5 ат. единиц описанная гетерогенная структура сплавов  $SmCo_{5-x}Ni_x$  становится нестабильной, происходит выпадение второй фазы, что сопровождается уменьшением  $H_c$ . В сплавах  $GdCo_{5-x}Cu_x$  критическим значением концентрации меди также является значение, близкое к 2,5 ат. единиц. Концентрационные зависимости временных параметров магнитной вязкости обнаруживают аналогичное поведение.

Необходимо отметить, что исследуемые соединения различаются типом магнитного упорядочения: соединения  $SmCo_{5-x}Ni_x$  – ферромагнетики, а соединения  $GdCo_{5-x}Cu_x$  – ферримагнетики, однако все обнаруженные для них особенности параметров магнитного последствия качественно идентичны. В то же время обе группы вышеуказанных соединений характеризуются одинаковыми особенностями структуры и микроструктуры.

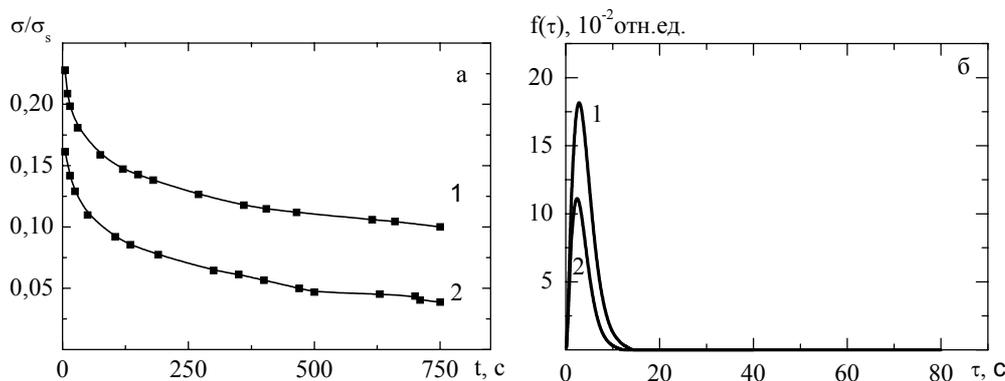


Рис. 4. Временные зависимости относительной намагниченности сплава  $GdCo_{3,0}Cu_{2,0}$  в полях -0,5 (1) и -0,4 кЭ(2) (а) и рассчитанные для них функции распределения по временам релаксации (б)

Полученные экспериментальные данные о параметрах магнитного последействия свидетельствуют о связи изучаемого механизма со структурным состоянием образцов. Это позволяет предположить, что в данном случае магнитное последействие обусловлено особенностями распределения значений плотности энергии доменных границ вдоль выделенных направлений внутри образца, которые, в свою очередь, совпадают с градиентами концентраций замещающего элемента в микрообластях, служащих эффективными центрами задержки смещения доменных границ.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 04-02-96705.

#### Литература

1. Бирюков В.С. Магнитные свойства квазибинарных соединений на основе редкоземельных металлов и кобальта: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Калинин, 1982.
2. Crew D.C., McCormick P.G., Street R. Temperature dependence of the magnetic viscosity parameter // *J. Magn. Magn. Mater.* 1998. V. 177-181. P. 987-988.
3. Thompson P.J., Street R. A technique for simulating the effect of long-term magnetic viscosity in PM // *J. Magn. Magn. Mater.* 1997. V.171. P. 163-169.
4. Вибрационный магнитометр. Техническое описание и инструкция по эксплуатации. 1995 (ТвГУ, кафедра магнетизма).
5. Никитина Ю.В., Гуслов М.Е., Дёгтева О.Б. Магнитная вязкость в квазибинарных соединениях  $Sm(Co,Cu)_5$  и сплавах  $(Sm,Zr)(Co,Cu,Fe)_z$  // *Физика магнитных материалов*, Тверь, 1999. С. 56-71.
6. Grossinger R., Tellez-Blanco J.C., Sato Turtelli R., Hauser R., Reiterer K., Sassik H., Chouteau G. Determination of the magnetic viscosity in  $SmCo_{5-x}Cu_x$  alloys by pulsed-field method // *Physica B.* 2001. V. 294-295. P. 194-198.