

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Тверской государственный университет»

На правах рукописи

Синкевич Артем Игоревич

**МАГНИТОКРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ АНИЗОТРОПИЯ И ДОМЕННАЯ
СТРУКТУРА ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ $Y_2(Fe,Co)_{17}$ И ИХ ГИДРИДОВ**

1.3.12 – физика магнитных явлений

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
доктор физико-математических наук,
профессор Пастушенков Ю.Г.

Тверь – 2025

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	12
1.1. Фазообразование и кристаллическая структура Y_2M_{17} ($M = Fe, Co$) ..	12
1.2. Методы синтеза квазибинарных соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$	15
1.3. Кристаллическая структура соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$	18
1.4. Магнитокристаллическая анизотропия соединений R_2Co_{17} и R_2Fe_{17} ..	21
1.5. Магнитные свойства монокристаллов $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$	23
1.6. Кристаллическая структура интерметаллических соединений R_2Fe_{17} с легкими атомами внедрения (H, N).....	30
1.7. Магнитные свойства интерметаллических соединений R_2Fe_{17} с легкими атомами внедрения (H, N, C)	32
1.8. Постановка задач	36
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА	39
2.1. Объекты исследования	39
2.2. Рентгенофазовый анализ	40
2.3. Подготовка образцов и оптическая микроскопия	41
2.4. Магнитные измерения	44
2.5. Магнитно-силовая микроскопия	45
ГЛАВА 3. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, МАГНИТОКРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ АНИЗОТРОПИЯ И СПИН-ПЕРЕОРИЕНТАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ СОЕДИНЕНИЙ $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ И ИХ ГИДРИДОВ	49

3.1. Кристаллическая структура соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ и $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}H_y$	49
3.2. Анализ типов магнитокристаллической анизотропии кристаллов с цилиндрической магнитной симметрией	55
3.3. Магнитные свойства соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ и $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}H_y$	64
3.4. Анализ влияния процесса гидрирования на магнитные свойства образцов серии $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$	74
3.5. Анализ магнитокристаллической анизотропии и спин-переориентационных переходов соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ и их гидридов...	81
3.6. Микромагнитный анализ соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ и их гидридов...	93
ГЛАВА 4. КАЧЕСТВЕННЫЙ И КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ СОЕДИНЕНИЙ $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ И ИХ ГИДРИДОВ	110
4.1. Исследование доменной структуры соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ и $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}H_y$ методом магнитооптического эффекта Керра.....	110
4.2. Исследование доменной структуры соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ и $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}H_y$ методом магнитно-силовой микроскопии	116
4.3. Алгоритмы цифровых постобработок и количественного анализа изображений доменной структуры	125
4.4. Количественный анализ изображений доменной структуры соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ и их гидридов.....	137
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....	144
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	146
СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА.....	147
СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	149

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности

Интерметаллические соединения R_2M_{17} (R – РЗМ, M – Fe, Co) представляют особый интерес в качестве функциональных магнитных материалов, обладающих высокими значениями магнитных характеристик – температуры Кюри, намагниченности насыщения, констант магнитокристаллической анизотропии, и использующихся для изготовления современных высокоэнергоемких постоянных магнитов. За последние шестьдесят лет данные соединения были подробно изучены в научной литературе [1-8]. Для них представлены исследования кристаллической структуры методами рентгеноструктурного анализа, нейтронографии и ядерного магнитного резонанса, а также магнитометрические и первопринципные исследования магнитных свойств, в частности, магнитокристаллической анизотропии. Исследования структурных и магнитных свойств соединений Y_2M_{17} с немагнитным иттрием в подрешетке также отражены в обозначенных работах. Результаты этих работ используются для сопоставления с исследованиями свойств соединений R_2M_{17} с целью выявления влияния магнитной РЗМ подрешетки на магнитные свойства соединений этого типа.

Из анализа литературных источников известно [1-8], что большинство соединений серии R_2M_{17} характеризуется магнитокристаллической анизотропией типа «легкая плоскость» в широком интервале температур, в том числе при комнатной температуре. Это ограничивает возможности их исследования и практического применения. Однако синтез квазибинарных соединений $R_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$, для которых часть одного 3d элемента в подрешетке заменяется другим, позволяет получать соединения, обладающие магнитокристаллической анизотропией типа «легкая ось» в широком интервале температур. Этому явлению было уделено внимание в ранних исследованиях конца прошлого века [9-15], в которых оно было впервые описано для различных соединений, в том числе для $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$, а также объяснено с точки зрения структурных особенностей замещения железом кобальта в 3d-подрешетке. Для квазибинарных соединений с иттрием $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ в этих работах были представлены результаты магнитометрических исследований: концентрационные зависимости намагниченности насыщения, констант магнитокристаллической анизотропии, температуры Кюри, а также температурные зависимости магнитных характеристик для некоторых

соединений. Был продемонстрирован спин-переориентационный переход типа «легкая ось» - «легкая плоскость» для соединения $Y_2(Fe_{0.50}Co_{0.50})_{17}$ [9]. Однако комплексное исследование температурного поведения магнитокристаллической анизотропии серии, в том числе для образцов на краях одноосного концентрационного интервала, а также выявление спин-переориентационных переходов и их анализ в рамках модельных представлений и микромагнитных расчетов, представлены в литературе недостаточно.

Отдельно стоит отметить исследование магнитной доменной структуры соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$. В силу того, что данные соединения обладают магнитокристаллической анизотропией типа «легкая ось» в широком интервале концентраций x , появляется возможность выявления магнитной доменной структуры на базисной плоскости соединений в данном концентрационном интервале. Такое исследование может быть интересно в рамках рассмотрения трансформации доменной структуры с изменением концентрации железа в подрешетке, а также для количественного микромагнитного анализа изучаемых соединений по полученным изображениям доменной структуры. Тем не менее, подобные исследования доменной структуры слабо представлены в литературе. Это может быть связано с тем, что доменная структура соединений серии $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ обладает низким контрастом и малым размером элементов структуры, что затрудняет её выявление. В связи с этим требуются дополнительные методы выявления магнитной доменной структуры, такие как метод иммерсии и магнитно-силовой микроскопии.

Синтез интерметаллических соединений с легкими атомами внедрения (водород, азот, углерод) является хорошо изученным методом влияния на магнитные характеристики соединения – намагниченность насыщения, магнитокристаллическую анизотропию (вплоть до изменения её типа), а также температурное поведение этих характеристик и температуру Кюри. Первые научные работы в этом направлении были посвящены соединениям со структурой $ThMn_{12}$ [16-22], которые позднее дополнились большим количеством работ, посвященных соединениям R_2Fe_{17} [23-31]. В них обсуждались структурные свойства гидрированных и азотированных соединений, особенности заполнения атомами внедрения кристаллической решетки, а также влияние атомов внедрения на магнитные свойства соединений. Однако, несмотря на хорошую изученность вопроса для соединений R_2Fe_{17} , подобные исследования для квазибинарных соединений $R_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ не были подробно описаны в литературе.

В связи со всем вышесказанным, **целью** данной работы стало комплексное исследование магнитокристаллической анизотропии, спин-переориентационных переходов и магнитной доменной структуры исходных $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ и гидрированных $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}H_y$ соединений.

Для достижения поставленной цели были сформулированы и решены следующие **задачи**:

1. Синтезировать и аттестовать исходные квазибинарные образцы серии $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ с $x = 0.03, 0.05, 0.07, 0.18, 0.29, 0.41, 0.50, 0.53, 0.65, 0.76, 0.87$. Получить на их основе и аттестовать гидрированные образцы серии $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}H_y$ в интервале $x = 0.03 - 0.65$.

2. Исследовать кристаллическую структуру полученных исходных и гидрированных соединений методом рентгенофазового анализа.

3. Провести магнитометрическое исследование магнитных свойств соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ и $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}H_y$ в широком диапазоне температур. Выполнить комплексный анализ их магнитокристаллической анизотропии на основе экспериментальных данных с использованием теоретических моделей.

4. Сопоставить результаты структурных и магнитных исследований исходных и гидрированных соединений с целью выявления влияния гидрирования на кристаллическую структуру и магнитные свойства соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$.

5. На основе анализа температурных зависимостей констант магнитокристаллической анизотропии выявить спин-переориентационные переходы исследуемых соединений. Провести анализ обнаруженных переходов в рамках теоретических моделей и микромагнитных расчетов.

6. Исследовать магнитную доменную структуру соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ и $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}H_y$ методом магнитооптического эффекта Керра. Сопоставить полученные изображения с целью выявления влияния процесса гидрирования на магнитную доменную структуру соединений. Провести микромагнитные расчеты поверхностной плотности энергии доменных границ на основе полученных изображений. Сопоставить результаты проведенных расчетов с теоретическими вычислениями для поверхностной плотности энергии 180° доменных границ.

7. Исследовать магнитную доменную структуру соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ и $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}H_y$ методом магнитно-силовой микроскопии. Провести сопоставительный

анализ полученных изображений полей рассеяния доменной структуры между парами «исходное соединение – гидрид», а также с полученными магнитооптическими изображениями. Исследовать возможность проведения микромагнитных расчетов на основе изображений полей рассеяния, полученных методом магнитно-силовой микроскопии. Разработать метод таких расчетов, учитывающий расстояние между магнитным зондом сканирующего микроскопа и поверхностью образца.

Теоретическая и практическая значимость

Проведенные в рамках диссертационной работы исследования дополняют существующие представления о влиянии процесса гидрирования на структурные и магнитные свойства интерметаллических соединений. Проведенный качественный и количественный анализ магнитной микроструктуры вносит вклад в понимание процессов формирования доменной структуры низкоанизотропных магнетиков.

Примененный в рамках работы способ анализа температурного поведения магнитокристаллической анизотропии и спин-переориентационных переходов может быть использован в дальнейшем при исследовании одноосных ферромагнетиков.

В рамках работы модифицирован метод цифрового обсчета магнитооптических снимков доменной структуры, полученных на базисной плоскости образцов одноосных магнетиков методом полярного эффекта Керра. Создан метод расчета микромагнитных параметров соединений на основе изображений полей рассеяния их доменной структуры, полученных методом магнитно-силовой микроскопии. Предложенные методы могут использоваться в будущем для микромагнитного анализа изображений доменной структуры или полей рассеяния доменной структуры, полученных на базисной плоскости одноосных магнетиков.

Все представленные результаты были получены в рамках выполнения Государственного задания Минобрнауки РФ в сфере научной деятельности на 2023 – 2025 гг: «Разработка научных основ получения стабильных металлических наночастиц и наносистем, управления микро- и наноструктурой объёмных фаз и поверхностных слоев металлических сплавов, диэлектрических и полупроводниковых монокристаллов: эксперимент, атомистическое и термодинамическое моделирование» (проект № 0817-2023-0006). Результаты исследований могут быть использованы в курсах лекций и

лабораторных занятий по магнитным материалам в ТвГУ, МГУ им. В.М. Ломоносова, НИТУ МИСиС, УрФУ и других университетах.

Методология и методы исследования

Исходные образцы в рамках диссертационного исследования изготавливались методом высокочастотной индукционной плавки в среде чистого аргона. Гидрированные образцы подготавливались на основе исходных в потоке молекулярного водорода. Структурный и фазовый анализ образцов осуществлялся методами оптической микроскопии и рентгенофазового анализа. Полевые зависимости намагниченности образцов были получены индукционным методом исследования удельной намагниченности на автоматизированном вибрационном магнитометре. Доменная структура образцов исследовалась методами магнитооптического эффекта Керра и магнитно-силовой микроскопии. Обработка и анализ полученных экспериментальных результатов производились цифровыми средствами с применением методов статистического и численного анализа.

В качестве объектов исследования выступают квазибинарные интерметаллиды $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ и соответствующие им гидриды $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}H_y$.

Научная новизна

В рамках диссертационного исследования:

Рассмотрено влияние легких атомов внедрения (водорода) на кристаллическую структуру и магнитные свойства квазибинарных интерметаллидов $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$. Представлены особенности изменения магнитных параметров для соединений с различной концентрацией железа в 3d-подрешетке.

Представлены результаты анализа спин-переориентационных переходов в исходных $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ и гидрированных $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}H_y$ соединениях в рамках теоретических моделей. Получены температурные зависимости поверхностной плотности энергии доменных границ для всех исследованных составов.

Методами оптической и магнитно-силовой микроскопии выявлена доменная структура на базисной плоскости образцов одноосных магнетиков $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ и их гидридов, относящихся к низкоанизотропным материалам с магнитным фактором качества, близким к единице. Описаны особенности конфигурации доменной структуры

соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ в зависимости от величины константы магнитокристаллической анизотропии.

Предложен метод расчета средней ширины доменов и поверхностной плотности энергии доменных границ на основе изображений полей рассеяния магнитной доменной структуры, полученных методом магнитно-силовой микроскопии.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Процесс гидрирования соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ в интервале концентраций железа $0.03 < x < 0.65$ не меняет типа кристаллической структуры и приводит к увеличению объема элементарной ячейки кристаллической решетки, сопровождающемуся ростом параметра a и уменьшением параметра c . С замещением кобальта железом в 3d-подрешетке соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ увеличивается количество поглощаемого ими водорода и относительное изменение объема элементарной ячейки.

2. Гидрированные соединения $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}H_y$ характеризуются магнитокристаллической анизотропией типа «легкая ось» в интервале концентраций железа $0.05 < x < 0.50$. Процесс гидрирования приводит к увеличению температуры Кюри во всем указанном диапазоне концентраций и первой константы магнитокристаллической анизотропии в диапазоне $0.29 < x < 0.50$.

3. Соединения $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ и их гидриды $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}H_y$ в интервале концентраций железа $0.05 < x < 0.50$ характеризуются магнитным фактором качества Q , близким к единице. На базисной плоскости образцов данных соединений формируется «кобальтоподобная» магнитная доменная структура с конфигурацией сильно разветвленных «звездочек».

4. Метод Боденбергера-Хуберта для расчета поверхностной плотности энергии доменных границ применим для изображений полей рассеяния магнитной доменной структуры, полученных с помощью магнитно-силовой микроскопии.

Степень достоверности полученных результатов

Результаты, представленные в диссертации, получены на основе экспериментов, проведенных на современном научном оборудовании, с использованием статистических методов обработки экспериментальных данных. Достоверность полученных результатов

обеспечивалась набором взаимодополняющих экспериментальных методик, воспроизводимостью получаемых результатов и согласованностью получаемых результатов с имеющимися в литературе данными других научных групп. Полученные результаты исследований опубликованы в индексируемых научных журналах и апробированы на тематических международных конференциях.

Личный вклад автора

Приведенные в диссертации результаты экспериментов, проведенных в Тверском государственном университете, были получены лично автором, либо при его непосредственном участии. Автором лично получены приводимые в работе результаты вычислений и обработки экспериментальных данных. Предлагаемые в рамках диссертации новые методики обработки и анализа экспериментальных данных были разработаны автором диссертации совместно с соавторами. Разработанные в рамках диссертационного исследования цифровые алгоритмы и программные продукты были созданы лично автором работы. Постановка цели и задач исследования, обсуждение результатов эксперимента и обработки экспериментальных данных, формулировка выводов выполнялись автором совместно с научным руководителем. Научные работы, в которых отражены результаты диссертационного исследования, были написаны и подготовлены к публикации лично автором, либо при его непосредственном участии.

Апробация результатов исследования

Результаты работы были представлены автором в форме устных докладов на тематических всероссийских и международных конференциях: Курчатовский форум «Исследования с применением синхротронного излучения, нейтронов и электронов» ФСНЭ-2024 (Москва, 21-23 октября 2024 года), I Всероссийская научно-техническая конференция «Постоянные магниты: Наука и Технологии. Производство. Применение» (Суздаль, 25-27 сентября 2024 года), XXIII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков ВКС-23 (Тверь, 3-6 октября 2023 года), 65-я Всероссийская научная конференция МФТИ в честь 115-летия Л.Д. Ландау (Москва, 3-8 апреля 2023 года), XXIII Международная конференция по постоянным магнитам (Суздаль, 27-30 сентября 2022 года), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2019» (Москва, 8-12 апреля 2019 года), XXV Всероссийская научно-техническая конференция молодых учёных «Физика, химия и новые

технологии», посвященная Международному году Периодической таблицы химических элементов XXV (Тверь, 28 марта 2019 года).

По материалам диссертации опубликовано 12 научных работ, из них 7 статей в журналах, индексируемых в международных базах данных, приравниваемых к журналам перечня ВАК, 4 свидетельства о государственной регистрации программы для ЭВМ и 1 монография.

Соответствие диссертации паспорту специальности

Диссертационная работа Синкевича А.И. «Магнитокристаллическая анизотропия и доменная структура интерметаллидов $Y_2(Fe,Co)_{17}$ и их гидридов» соответствует паспорту научной специальности 1.3.12 «Физика магнитных явлений»: областям исследования паспорта специальности, в частности: «3. Экспериментальные исследования магнитных свойств и состояний веществ различными методами, установление взаимосвязи этих свойств и состояний с химическим составом и структурным состоянием, выявление закономерностей их изменения под влиянием различных внешних воздействий» и «6. Моделирование свойств и физических явлений в материалах с различными видами магнитного упорядочения, а также в композитных структурах на их основе».

Структура и объем диссертации

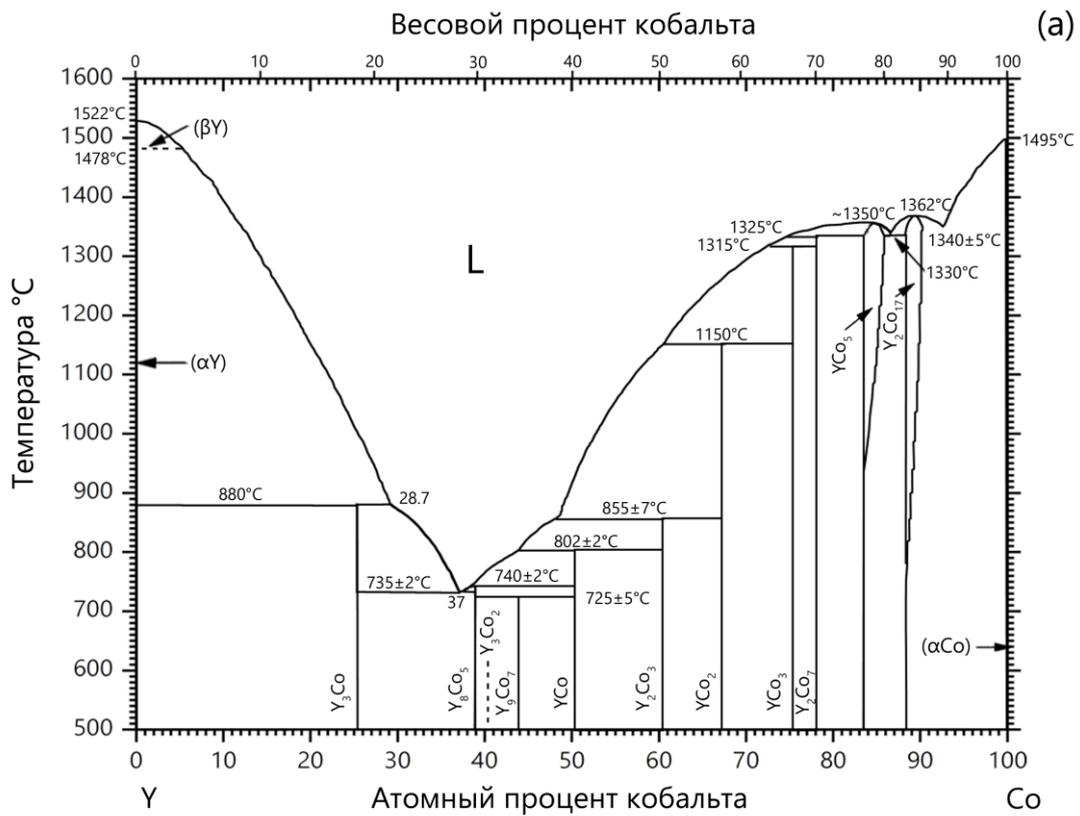
Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, основных выводов и списка использованной литературы, состоящего из 128 источников. Материал изложен на 160 страницах, включает 15 таблиц и 61 рисунок.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Фазообразование и кристаллическая структура Y_2M_{17} ($M = Fe, Co$)

Диаграммы состояния сплавов иттрия с кобальтом и иттрия с железом (рисунок 1.1) демонстрируют большое количество интерметаллических соединений [32]. В семействе соединений Y-Co (рисунок 1.1(a)) стехиометрические составы образуются как по перитектической реакции (YCo_5 , Y_2Co_7 , YCo_3 , YCo_2), так и конгруэнтно (Y_3Co и Y_2Co_{17}) [32, 33]. Соединения, образованные конгруэнтно, являются устойчивыми, так как кристаллизуются непосредственно из расплава: $L \xrightarrow{1362^\circ C} Y_2Co_{17}$.

Диаграмма состояния бинарных сплавов системы Y-Fe (рисунок 1.1(б)) показывает наличие в системе четырех интерметаллических соединений: YFe_2 , YFe_3 , Y_6Fe_{23} и Y_2Fe_{17} . При этом соединение Y_2Fe_{17} также является устойчивым, так как плавится конгруэнтно: $L \xrightarrow{1400 \pm 25^\circ C} Y_2Fe_{17}$.



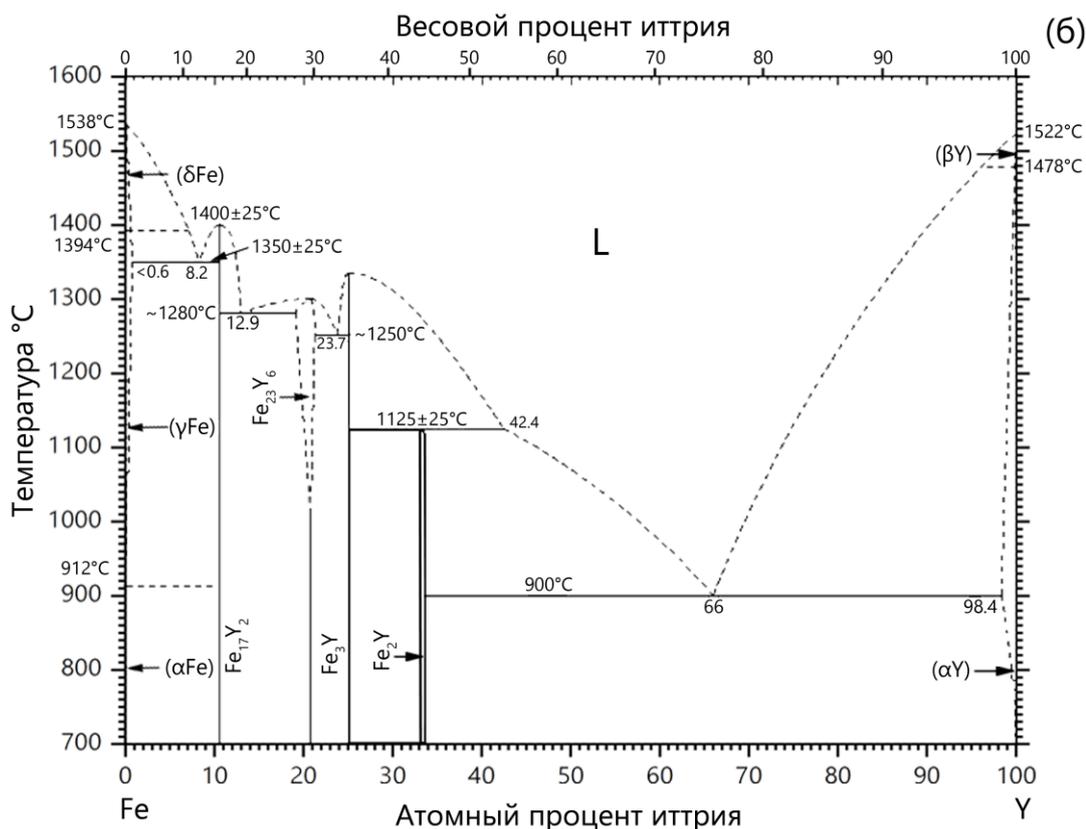


Рисунок 1.1. Диаграммы состояния бинарных соединений Y-Co (а) и Y-Fe (б)

Типы кристаллических структур Y_2Co_{17} и Y_2Fe_{17} представлены на рисунке 1.2 [34]. Известны две модификации: гексагональная типа $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ ($R\bar{6}_3/mmc$) и ромбоэдрическая типа $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ ($R3m$), которые различаются характером чередования гантелей кобальта и атомов РЗМ вдоль c -оси. По данным [35] соединения с иттрием кристаллизуются в ромбоэдрическую структуру $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$. В таблице 1.1 приведены параметры кристаллической структуры.

В работах [36, 37] были проведены исследования методом нейтронографии на монокристаллах $\text{Lu}_2\text{Fe}_{17}$ и Y_2Fe_{17} , где их кристаллические решетки сопоставлялись с идеальной гексагональной решеткой $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$, предложенной в [38]. Данная решетка состоит из шести подрешеток ThNi_5 , где в каждой третьей атом тория замещается двумя атомами никеля. Такой порядок замещения типа АВ АВ... наступает только на каждых двух из трех А, В, и С цепочках атомов тория, параллельных оси c [36]. В идеальной структуре $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ атомы тория находятся в положениях $(2b)$ и $(2d)$, а атомы никеля – в положениях $(4f)$, $(6g)$, $(12j)$, и $(12k)$. В работе [37] было показано, что решетка Y_2Fe_{17} является разупорядоченным вариантом описанной идеальной структуры $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$. В

частности, положения (4e) с гантелями атомов Fe формируются около положений Y (2b), тогда как дополнительные положения Y (2c) обнаруживаются в центре гантелей (4f). В то же время, в позиции (12j) было обнаружено расщепление позиций Fe на две. Уточненная структура Y_2Fe_{17} представлена в таблице 1.2.

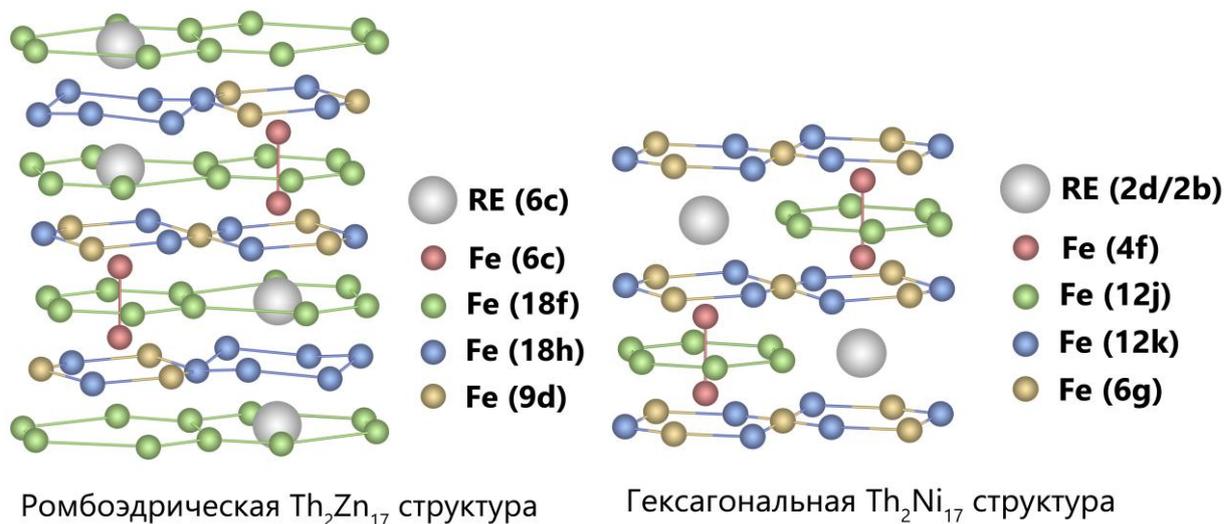


Рисунок 1.2. Кристаллическая структура ромбоэдрического Th_2Zn_{17} и гексагонального Th_2Ni_{17} типа для аллотропных соединений R_2Fe_{17} [34]

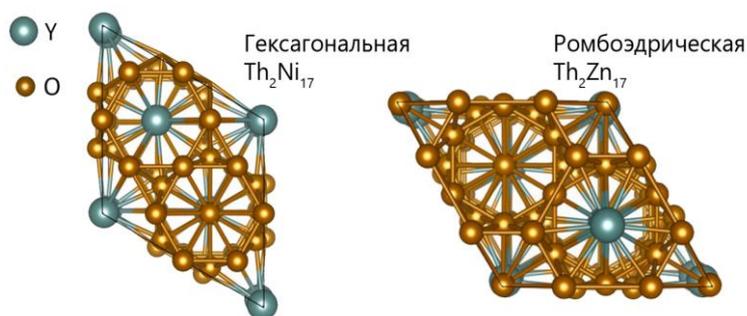
Таблица 1.1. Параметры кристаллической структуры соединений Y_2M_{17}

Соединение	Тип структуры	Параметр решетки		Рентгеновская плотность, г/см ³	Источник
		a, нм	c, нм		
Y_2Co_{17}	Th_2Zn_{17}	0.831	1.216	8.039	[35]
Y_2Fe_{17}	Th_2Ni_{17}	0.848	0.826	7.280	[35]

В работе [39] было проведено первопринципное моделирование кристаллической структуры Y_2Fe_{17} с помощью теории функционала плотности. Полученные структуры ромбоэдрического Th_2Zn_{17} и гексагонального Th_2Ni_{17} типов представлены на рисунке 1.3. Было показано, что обе фазы метастабильны, так как наблюдается минимум на зависимости энергии от объема элементарной ячейки кристаллической решетки. Расчетные значения параметров кристаллической решетки оказались равны $a = 8.4663 \text{ \AA}$ и $c = 8.2275 \text{ \AA}$.

Таблица 1.2. Уточненная структура $Y_2Fe_{17.3}$ при 293 К [37]

Атом	Позиция	Симметрия	x	y	z
Y_1	$2b$	$\bar{6}m2$	0	0	1/4
Fe_1	$4e$	$3m$	0	0	0.403(6)
Y_2	$2d$	$\bar{6}m2$	1/3	2/3	3/4
Y_3	$2c$	$\bar{6}m2$	1/3	2/3	1/4
Fe_2	$4f$	$3m$	1/3	2/3	0.105(1)
Fe_3	$6g$	$2/m$	1/2	0	0
Fe_{4a}	$12j$	$3m$	0.327(3)	0.374(2)	1/4
Fe_{4b}	$12j$	$3m$	0.297(4)	0.296(4)	1/4
Fe_5	$12k$	$3m$	0.169(1)	0.337(2)	0.487(7)

Рисунок 1.3. Кристаллическая структура Y_2Fe_{17} ромбоэдрического Th_2Zn_{17} и гексагонального Th_2Ni_{17} типов [39]

1.2. Методы синтеза квазибинарных соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$

Технологический процесс синтеза монокристаллов бинарных и квазибинарных соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ рассмотрен в работе [35]. Монокристаллы должны быть достаточно большими, чтобы измерить их анизотропные свойства, при этом считается, что получить большие кристаллы данных соединений очень трудно. Трудности возникают по трем причинам. Первая состоит в том, что пары РЗМ и расплав соединений $Y-Co$ химически очень активны при высоких температурах и реагируют с обычными тиглями. Во-вторых, большинство соединений в диаграмме $Y-Co$ образуются

по перитектической реакции. И третья причина заключается в том, что они имеют высокое давление пара при высоких температурах.

Применение отжига [40] и метода зонной плавки [41] не позволяют получить достаточно большие кристаллы (2-3 мм максимум). В работе [42] удалось вырастить монокристалл SmCo_5 методом Бриджмена с использованием тигля из пиролитического нитрида бора PBN. Однако такой тигель является довольно дорогим. В работе [43] также сообщали о росте монокристаллов Y_2Co_{17} и $\text{Ho}_2\text{Co}_{17}$ по методу Чохральского в модифицированной вертикальной печи. В обоих случаях полученные монокристаллы были достаточно большими, чтобы измерить их анизотропные свойства. Эти результаты были взяты за основу в работе [35], где рассматривается получение монокристаллов RCo_5 и $\text{R}_2(\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x})_{17}$ методом Бриджмена с использованием тигля Al_2O_3 с BN-покрытием и описаны некоторые магнитные свойства монокристаллов $\text{Y}_2(\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x})_{17}$ в качестве примера.

Установка, используемая для выращивания кристаллов в этой работе, схематически показана на рисунке 1.4. Рекристаллизованный тигель Al_2O_3 , покрытый BN, помещали в трубчатый танталовый (Ta) токоприемник для создания широкой зоны температурной однородности. Слой BN-покрытия, глазированный при высоких температурах в атмосфере аргона (Ar) или азота (N_2), имел толщину 0.1-1.0 мм. Размер базового тигля Al_2O_3 составлял 13 мм по внутреннему диаметру и 110 мм по длине с коническим наконечником 40° .

Индукционная печь с рабочей катушкой 10 витков, частотой 400 кГц и мощностью 15 кВт использовалась для плавки слитков при давлении газа в диапазоне до 5 атм. Во время опускания тигля Бриджмена выходной сигнал высокочастотного генератора поддерживался постоянным с помощью системы PID-контроллера.

Исходный материал, содержащий избыточное количество РЗМ по сравнению со стехиометрическим составом, готовили в дуговой плавильной печи. Для соединений R_2Co_{17} , где R имеет относительно низкое давление пара, например, для Y, Nd и Gd, исходный материал имел состав между $\text{R}_2\text{Co}_{13,4}$ и R_2Co_{14} . Скорость сбрасывания по Бриджмену варьировалась от 1 до 5 оборотов/час.

Выбор материалов тигля очень важен. Например, в случае роста $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, тигель Al_2O_3 быстро реагировал с парами Sm и расплавленными соединениями Sm-Co, и даже пиролитический спеченный тигель BN подвергался постепенному воздействию. С

другой стороны, рекристаллизованный тигель Al_2O_3 , покрытый BN, почти не подвергался воздействию даже при нагревании до 1400°C . Хотя причина достоверно не ясна, все же это можно объяснить следующим образом: тонкий барьерный слой прореагировавшего комплексного продукта, содержащего R, B, N, Al и O, блокирует реакцию R или R-Co с рекристаллизованным Al_2O_3 . Таким образом, можно сказать, что тигель Al_2O_3 с BN-покрытием не только недорог, но и превосходит пиролитический BN для этих систем.

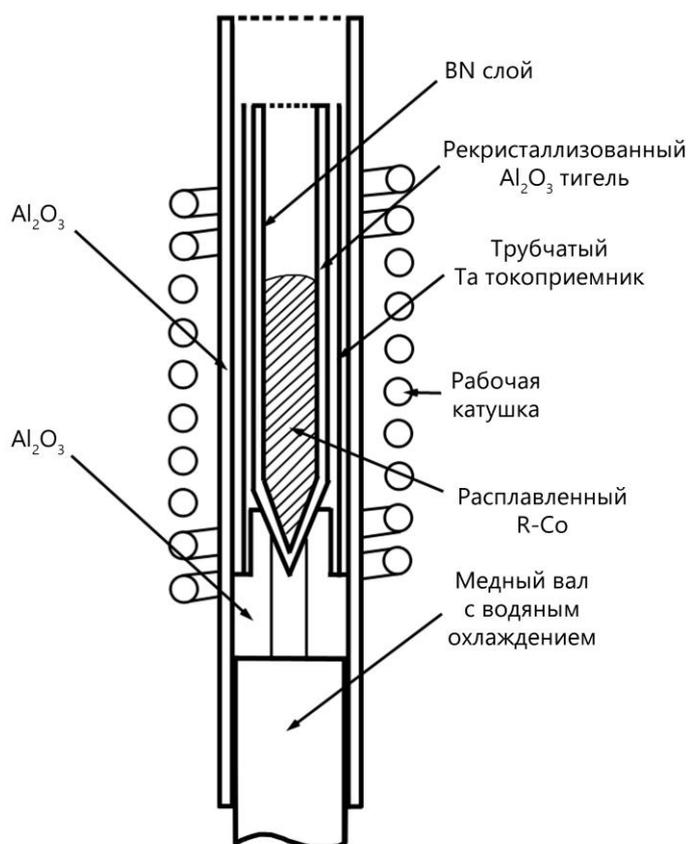


Рисунок 1.4. Схема установки для выращивания монокристаллов методом Бриджмена

Размер монокристаллов, полученных описанным выше способом в [35], составлял около 13 мм в диаметре и 50 мм в длину для состава $\text{Y}_2(\text{Fe}_{0,4}\text{Co}_{0,6})_{17}$. После гомогенизации в течение 1 часа при температуре чуть ниже температуры кристаллизации, выращенный монокристалл помещали в танталовую капсулу и охлаждали до комнатной температуры со скоростью $1^\circ\text{C}/\text{мин}$, чтобы получить однофазное состояние. Монокристаллы исследовали с помощью дифракции рентгеновских лучей, электронно-зондового рентгеноструктурного анализа и оптической микроскопии. Поверхности отожженных кристаллов $\text{Y}_2(\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x})_{17}$ по

результатам оптической микроскопии оказались однофазными. Рентгенограммы, как порошков выращенных кристаллов, так и отожженных кристаллов также показали только одну структуру – $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$.

Когда скорость достаточно низка, кристаллизация соединений R-Co начинается примерно при температуре плавления в самом холодном конце слитка. Монокристаллы RCo_5 и $\text{R}_2(\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x})_{17}$ достаточно несложно выращивать, когда R имеет низкое давление пара при высоких температурах, например Y, Nd и Gd. В работе [35] лучшая скорость зародышеобразования в методе Бриджмена составляла от 3 до 5 мм/час. Скорость ниже 2 мм/ч также дает монокристаллы, однако в них было обнаружено много мелких трещин. При скорости зародышеобразования от 3 до 5 мм/час количество мелких трещин значительно уменьшилось.

Одновременно в работе [9] были предприняты попытки подготовить серию соединений $\text{Y}_2(\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x})_{17}$ в двух структурных модификациях: гексагональной и ромбоэдрической. Авторы считают, что гексагональная структура является наиболее благоприятной для этих составов, так как наблюдалась фактически после закалки при 1200°C . И только на отдельных составах после длительного отжига при температуре около 650°C удалось получить ромбоэдрическую структуру. Эти результаты отличаются от данных работы [35].

Значительно позже в работе [10] упоминается, что соединения $\text{Y}_2(\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x})_{17}$ были синтезированы в большом количестве методом индукционной плавки без последующей термической обработки благодаря конгруэнтному типу фазообразования [11]. И, также как и в [9], авторы сообщают о гексагональной структуре полученных образцов.

1.3. Кристаллическая структура соединений $\text{Y}_2(\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x})_{17}$

Кристаллическая структура квазибинарных соединений с замещением кобальта на железо по данным [35] соответствует ромбоэдрическому типу $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$. Вариации параметров решетки (a и c) и рентгеновской плотности (ρ) с ростом относительного содержания железа x показаны на рисунках 1.5 и 1.6. В таблице 1.3. приведены численные значения для отожженных монокристаллов $\text{Y}_2(\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x})_{17}$ (1150°C , 1 час, скорость охлаждения $1^\circ\text{C}/\text{мин}$). В заданном интервале x оба параметра решетки монотонно возрастают с ростом концентрации железа, в то время как значения плотности убывают с ростом x .

Исследование структуры соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) при температуре жидкого азота были представлены в работе [12]. На рисунке 1.7 показана ромбоэдрическая структура R_2Co_{17} и локальное окружение атома Co. ЯМР спектр для соединения Y_2Co_{17} при температуре жидкого азота содержит четыре пика при 170, 176, 200 и 219 МГц, которые соответствуют Co_{II} , Co_{IV} , Co_I и Co_{III} соответственно. Структура типа Th_2Zn_{17} формируется из структуры типа $CaCu_5$ путем упорядоченного замещения атомов R на пары атомов Co. Соответственно, позиции Co_I и Co_{II} в YCo_5 имеют такое же локальное строение, как и Co_I и Co_{II} в Y_2Co_{17} .

По результатам ЯМР исследования оказалось, что существуют предпочтения атома Fe при замещении атомов Co в подрешетке. В интервале $x = 0 - 0.05$ атомы железа не замещают атомы кобальта в позиции Co_I . С дальнейшим увеличением концентрации железа интенсивность позиций Co_I начинает падать, достигая минимума при $x = 0.3$. В то же время, интенсивность позиций кобальта Co_{II} начинает падать сразу же при добавлении железа в подрешетку и достигает своего минимума при $x = 0.4$, а затем при $x = 0.6$ полностью пропадает. Предпочтения железа при замещении кобальта в подрешетке $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ хорошо объясняет концентрационное поведение магнитокристаллической анизотропии (МКА), о чем будет подробнее сказано в разделе 1.4.

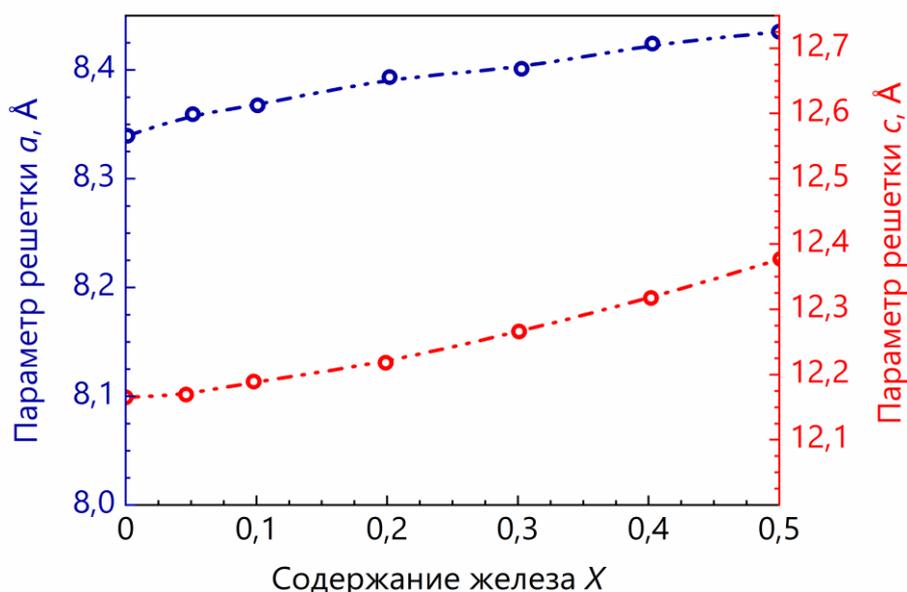


Рисунок 1.5. Зависимость параметров решетки a и c от концентрации железа для соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ с ромбоэдрической структурой типа Th_2Zn_{17} [35]

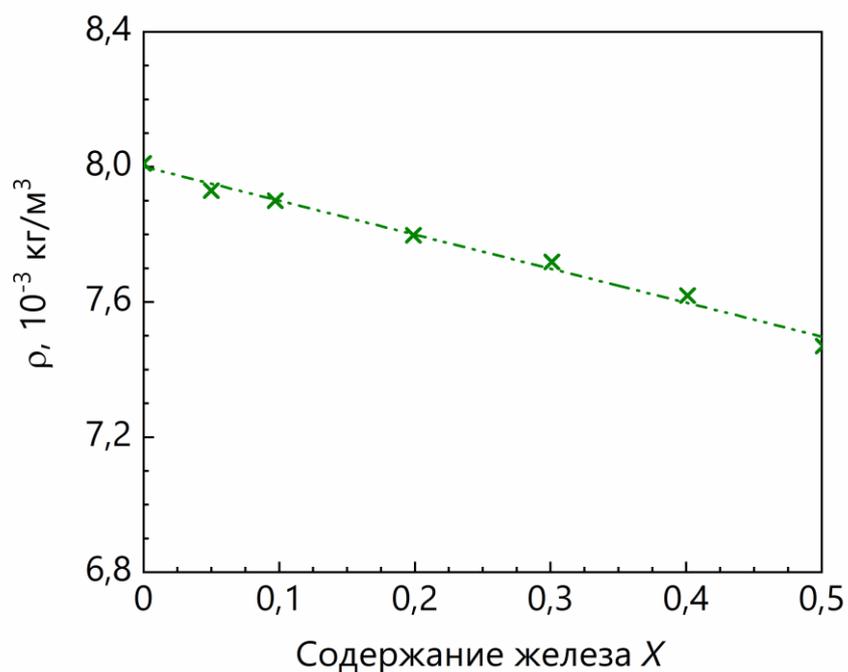


Рисунок 1.6. Зависимость рентгеновской плотности ρ от концентрации железа для соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ с ромбоэдрической структурой типа Th_2Zn_{17} [35]

Таблица 1.3. Параметры кристаллической решетки соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$

x	Тип решетки	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\rho, \text{г/см}^3$	Источник
0	Th_2Zn_{17}	8.34	12.16	8.05	[35]
0.05	Th_2Zn_{17}	8.36	12.17	7.96	[35]
0.10	Th_2Zn_{17}	8.38	12.19	7.92	[35]
0.20	Th_2Zn_{17}	8.40	12.22	7.84	[35]
0.30	Th_2Zn_{17}	8.41	12.27	7.73	[35]
0.40	Th_2Zn_{17}	8.42	12.32	7.64	[35]
0.50	Th_2Zn_{17}	8.45	12.38	7.49	[35]

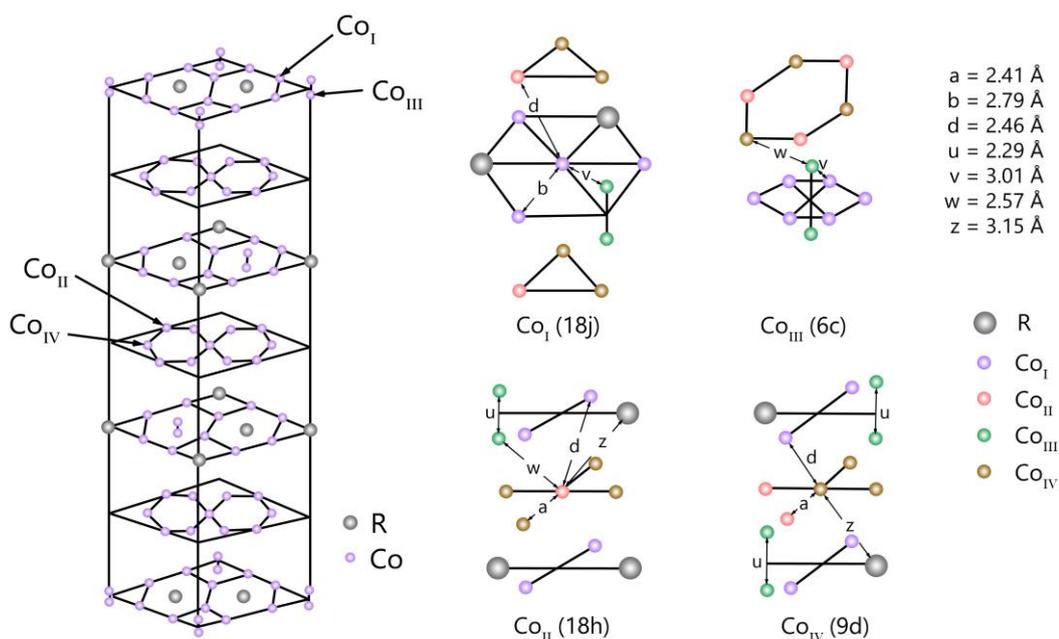


Рисунок 1.7. Ромбоэдрическая кристаллическая структура R_2Co_{17} типа Th_2Zn_{17} и схема окружения атомов Co. Атомные расстояния указаны для Y_2Co_{17} [12]

1.4. Магнитокристаллическая анизотропия соединений R_2Co_{17} и R_2Fe_{17}

Для описания явления МКА применяются два механизма – механизм кристаллического поля и механизм анизотропного обменного взаимодействия [44]. В первом случае каждый ион с ненулевым орбитальным моментом привносит вклад в МКА системы, поэтому такой механизм также называют одноионным. В случае же механизма анизотропного обменного взаимодействия полная обменная энергия системы складывается из парных взаимодействий, поэтому такой механизм также называют двухионным. В экспериментальных и теоретических работах второй половины прошлого века было показано, что МКА чистых РЗМ полностью описывается одноионным механизмом кристаллического поля [44].

МКА редкоземельных соединений R_2M_{17} (R – РЗМ, M – Fe, Co) была подробно исследована в докторской диссертации Кудреватых Н.В. [1]. В работе приведены результаты экспериментальных и теоретически рассчитанных температурных зависимостей констант МКА для широкого ряда соединений с различными РЗМ. Показано, что соединения Pr_2Co_{17} и Nd_2Co_{17} обладают при низкой температуре сложной МКА типа «легкий конус» с ненулевой анизотропией в базисной плоскости кристалла. Анизотропия в базисной плоскости для данных соединений пропадает при $T = 200 - 250 \text{ K}$, в результате чего вплоть до температуры $T \sim 500 \text{ K}$ соединения

характеризуются анизотропией типа «легкий конус», а выше неё – «легкая плоскость». Также автор отмечает, что направление осей легкого намагничивания в базисной плоскости двух этих соединений отличается на 30 градусов, что свидетельствует о различном знаке четвертой константы МКА K_4 . Для прочих редкоземельных соединений данной серии с кобальтом тип МКА сохраняется во всем исследованном диапазоне температур. Соединения с $R = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Lu}, \text{Y}$ характеризуются анизотропией типа «легкая плоскость» с отрицательным значением первой константы МКА K_1 , в то время как соединения с $R = \text{Ce}, \text{Sm}, \text{Er}, \text{Tm}$ – МКА типа «легкая ось». Также в работе показано, что среди соединений с железом R_2Fe_{17} только соединение $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}$ в основном состоянии характеризуется анизотропией типа «легкая ось». В интервале $T = 70 - 90 \text{ K}$ данное соединение переходит к анизотропии типа «легкий конус», а затем к МКА типа «легкая плоскость». В соединениях с остальными исследованными РЗМ в основном состоянии существует анизотропия типа «легкая плоскость» с ненулевой анизотропией в базисной плоскости ($K_4 \neq 0$), которая исчезает при температуре $T > 200 \text{ K}$, в результате чего все соединения вплоть до $T = T_c$ характеризуются анизотропией типа «легкая плоскость». При этом автор отмечает, что соединения с $R = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Dy}$ обладают близкими к нулю значениями констант МКА высоких порядков, в то время как для соединений с $R = \text{Tb}, \text{Er}, \text{Tm}$ существуют ненулевые значения констант МКА высоких порядков, что находит отражения в ходе кривых намагничивания для этих соединений.

По итогам проведенного исследования был сделан вывод о том, что R-подсистема как в соединениях с железом R_2Fe_{17} , так и в соединениях с кобальтом R_2Co_{17} , обладает одноионным механизмом МКА, характерным для чистых РЗМ. При этом для соединений R_2Co_{17} R-подсистема задает «свой» тип МКА всему соединению, в то время как для соединений R_2Fe_{17} величина МКА Fe-подсистемы необычайно высока и для большинства соединений устанавливается «выгодный» для неё легкоплоскостной тип МКА.

Из [1] можно сделать особенно полезный для нашей работы вывод о том, что соединения Y_2Fe_{17} и Y_2Co_{17} обладают анизотропией типа «легкая плоскость» с отрицательными значениями первой константы МКА K_1 , а также не имеют анизотропии в базисной плоскости кристалла.

1.5. Магнитные свойства монокристаллов $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$

Соединения Y_2Fe_{17} и Y_2Co_{17} хорошо изучены в литературе [1-8]. Известно, что оба соединения обладают МКА типа «легкая плоскость» в широком интервале температур с отрицательной первой константой МКА равной $K_1 = -0.4$ МДж/м³ [2] для соединения с железом и $K_1 = -0.38$ МДж/м³ [3] для соединения с кобальтом при комнатной температуре. Для соединения Y_2Co_{17} существует переход типа «легкая плоскость» - «легкая ось» лишь при близких к T_c значениях температуры. Магнитные параметры Y_2Fe_{17} и Y_2Co_{17} перечислены в таблице 1.4.

Таблица 1.4. Магнитные параметры соединений Y_2Fe_{17} и Y_2Co_{17} – удельная намагниченность насыщения (столбец 2) и первая константа МКА (столбец 4) при $T = 300$ К; температура Кюри (столбец 3)

Соединение	$m_s, A \cdot m^2/kg$	T_c, K	$K_1, MДж/м^3$
Y_2Fe_{17}	92 [2]	323 [2]	- 0.40 [2]
Y_2Co_{17}	127 [3]	1208 [8]	- 0.38 [3]

Исследованию квазибинарных соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ посвящено несколько работ [9-15]. Интерес к этим материалам вызван возможностью получить информацию о поведении Fe-Co подрешетки в соединениях данного типа в зависимости от температуры, магнитного поля и относительного содержания железа и кобальта x .

Первое подробное исследование магнитных свойств $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ было проведено в работе [35]. Измерения намагниченности насыщения (M_s) и констант МКА (K_1 и K_2) проводились на монокристаллических образцах сферической формы диаметром от 2 до 3 мм. Для измерений магнитострикции (λ) использовались образцы в форме диска диаметром от 5 до 10 мм с плоскими поверхностями (001), (100) и (110). Предварительно образцы были подвергнуты электрополировке в растворе $Cr_2O_3-H_3PO_4$. Образцы для наблюдения магнитной доменной структуры (ДС) механически полировали порошком Al_2O_3 с последующей электрополировкой. Для выявления доменов использовали стандартный метод магнитного коллоида. Приводится снимок ДС монокристалла $Y_2(Fe_{0.3}Co_{0.7})_{17}$ в плоскости (100): наблюдается полосовая структура, где домены имеют ширину от 20 до 180 мкм, а границы параллельны оси c .

На рисунке 1.8 приведены концентрационные зависимости магнитных свойств соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$: намагниченности насыщения (M_s), поля анизотропии (H_A), констант МКА (K_1 и K_2).

Величины констант МКА определялись из кривых намагничивания, измеренных в направлениях, параллельных и перпендикулярных оси c , с использованием выражения, полученного Сексмитом и Томпсоном [45]:

$$\frac{H}{M_{\perp}} = \frac{2K_1}{M_s^2} + \left(\frac{4K_2}{M_s^4}\right) M_{\perp}^2 \quad (1.1)$$

где M_{\perp} – намагниченность, измеренная в трудном направлении. Видно (рисунок 1.8), что намагниченность насыщения M_s серии $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ увеличивается с ростом концентрации железа x , а также падает с ростом температуры, что является типичным для ферромагнетиков. Поле анизотропии H_A резко падает с появлением железа в подрешетке и достигает минимального значения вблизи $x = 0.03$. Анизотропия соединений и первая константа МКА достигает своего максимума при $x = 0.3$, а минимума – в переходных областях при $x = 0.03$ и $x \sim 0.53$. Таким образом, серия $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ обладает МКА типа «легкая ось» в интервале концентраций $x = 0.05$ – 0.50 . Значения второй константы анизотропии согласно [35] лежат ниже нуля во всем одноосном диапазоне концентраций. С увеличением температуры первая константа МКА сильно снижает свое значение для образцов в середине одноосного интервала. Отмечается, что величина обеих констант МКА, измеренных на монокристаллах, значительно выше, чем у текстурованных порошковых образцов.

На рисунке 1.9 приведены кривые намагничивания, измеренные в направлении, перпендикулярном оси c . Ход кривых указывает на то, что с увеличением относительного содержания железа ориентация вектора спонтанной намагниченности в кристаллической решетке изменяется, то есть происходит спин-переориентационный переход (СПП) из МКА типа «легкая плоскость» для Y_2Co_{17} ($x = 0$) к МКА типа «легкая ось» при $x > 0.05$.

Температурные и концентрационные зависимости констант МКА K_1 и K_2 соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ в интервале концентраций $0 \leq x \leq 1$ и интервале температур $T = 77 - 1100$ К приведены в работе [9]. Константы были получены из кривых намагничивания вдоль оси c или в базисной плоскости (M_c, M_a) с использованием выражения Сексмита-Томпсона [45] с учетом размагничивающего фактора образца:

$$H \frac{M_s}{M_a} = \left(\frac{2K_1}{M_s} + nM_s \right) + \frac{4K_2}{M_s} \left(\frac{M_a}{M_s} \right)^2 \quad (1.2)$$

$$H \frac{M_s}{M_c} = - \frac{(2K_1 + 4K_2)}{M_s} + nM_s + \frac{4K_2}{M_s} \left(\frac{M_c}{M_s} \right)^2 \quad (1.3)$$

для базисной плоскости и одноосной анизотропии в одноосных магнетиках, где энергия анизотропии описывается выражением:

$$E_A = K_0 + K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta \quad (1.4)$$

где n – коэффициент размагничивания

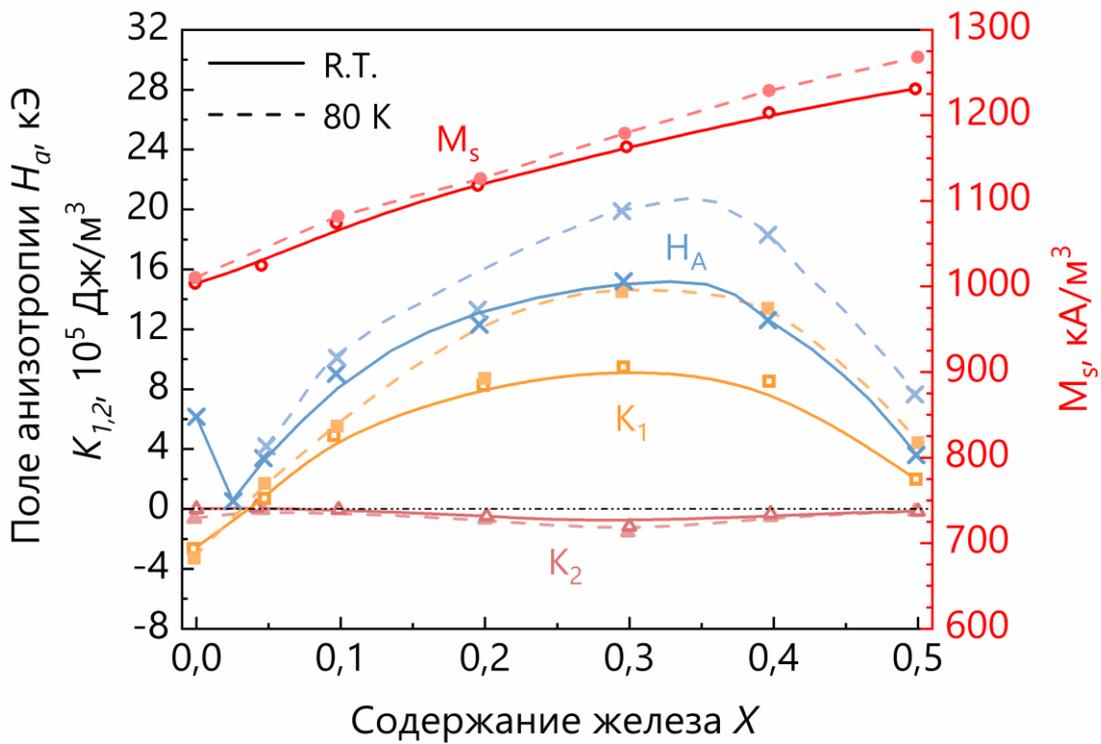


Рисунок 1.8. Магнитные свойства монокристаллов $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ [35]

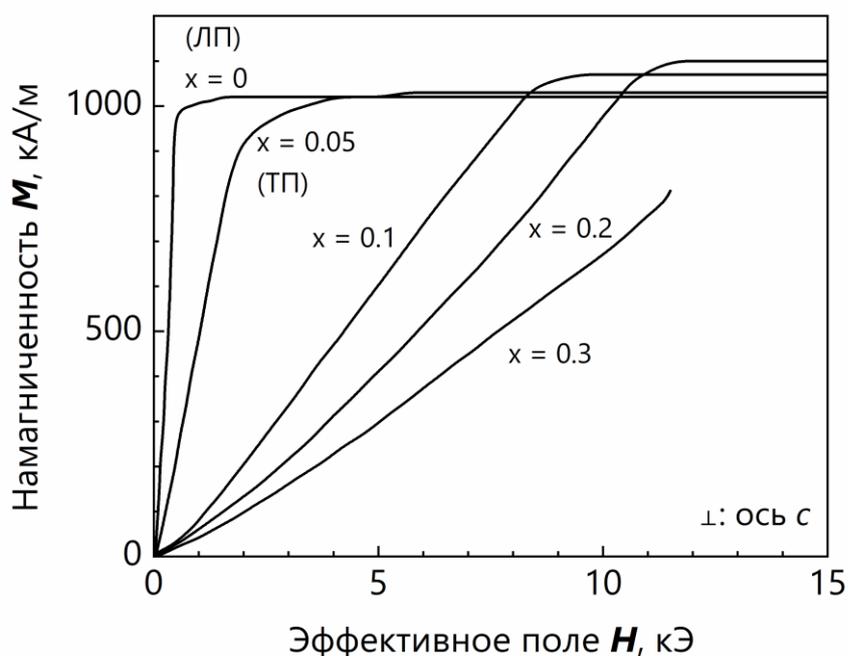


Рисунок 1.9. Полевые зависимости намагниченности монокристаллов $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$, измеренные при комнатной температуре перпендикулярно оси c кристалла [35]

На рисунке 1.10 представлена концентрационная зависимость температуры Кюри T_c в соединениях $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$. Значения температуры Кюри нелинейно спадают с увеличением относительного содержания железа от 1208 К для соединения с кобальтом до 323 К для соединения с железом.

Значения намагниченности насыщения, полученные из вычислений плотности на основе параметров решетки и экстраполированные к точке абсолютного нуля, показаны на рисунке 1.11. Также представлена кривая изменения магнитного момента, приходящегося на атом переходного металла, полученная в предположении, что только они ответственны за намагниченность образца.

Значения намагниченности насыщения растут с ростом x внутри одноосного интервала, что согласуется с данными [35], и достигают максимума около $x = 0.6$, после чего начинают падать с ростом x вплоть до соединения с железом ($x = 1$).

Для четырех составов ($x = 0.3, 0.5, 0.55, 0.8$) на рисунке 1.12 приведены температурные зависимости констант МКА K_1 . Изменение знака константы соответствует изменению типа МКА соединения. Согласно [9] соединение $x = 0.30$ обладает МКА типа «легкая ось» с положительной константой анизотропии во всем

диапазоне температур вплоть до T_c . Соединение $x = 0.50$ претерпевает СПП типа «легкая ось» - «легкая плоскость» при $T \sim 0.5 \cdot T_c$. Соединения $x = 0.55$ и $x = 0.80$ лежат в области с отрицательной константой МКА K_I во всем температурном диапазоне.

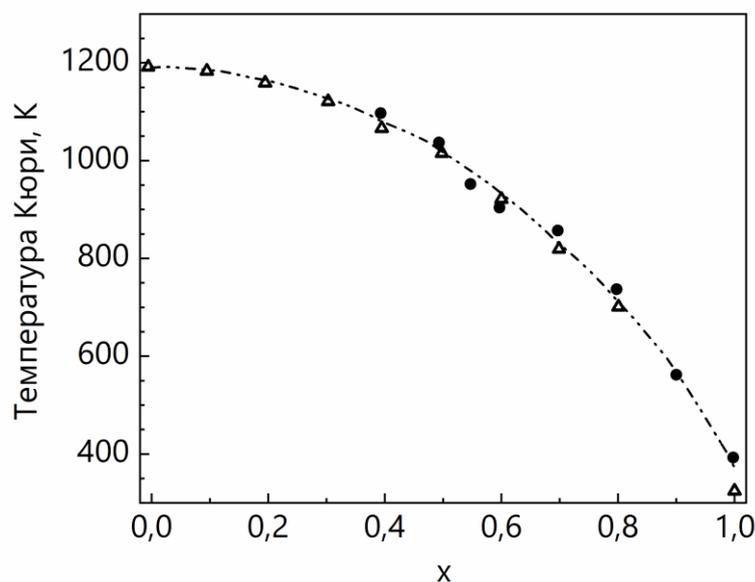


Рисунок 1.10. Концентрационная зависимость температуры Кюри соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ [9]

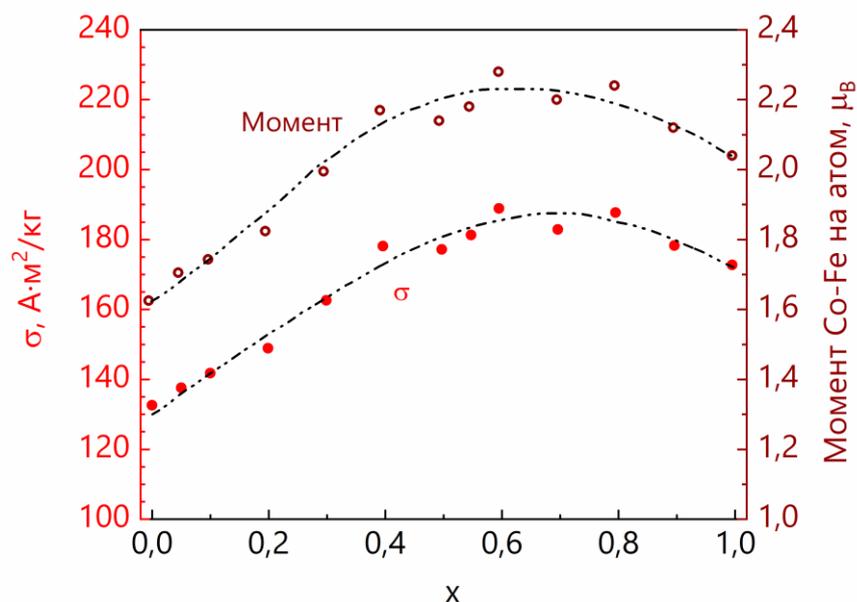


Рисунок 1.11. Концентрационные зависимости намагниченности насыщения соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$, а также магнитного момента, приходящегося на атом переходного элемента [9]

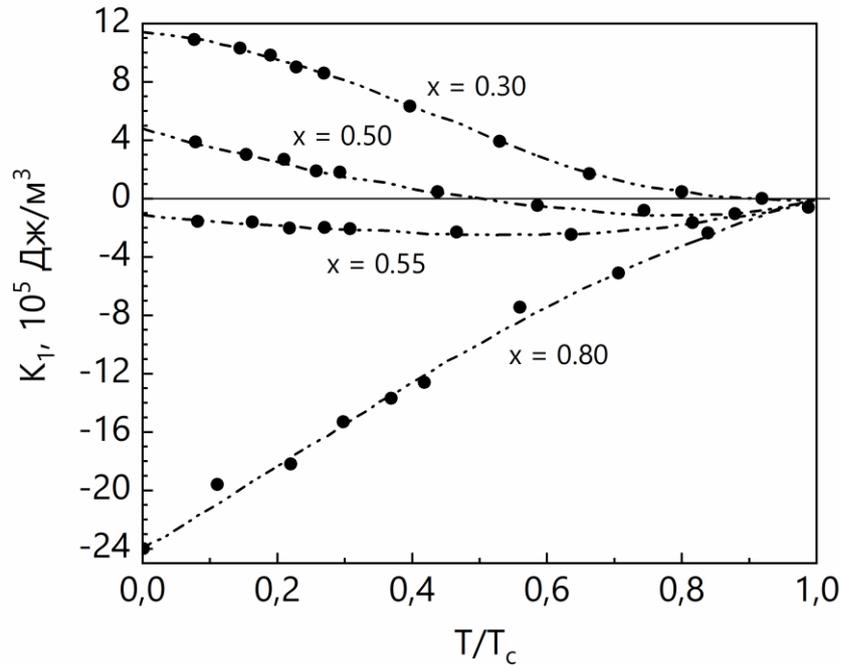


Рисунок 1.12. Температурные зависимости константы МКА K_1 [9]

В более поздней работе [15] было проведено исследование порошковых образцов $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ в интервале концентраций $0 \leq x \leq 0.3$. Расчет констант МКА также проводился по выражениям Сексмита-Томпсона (1.2) и (1.3). Полученные в работе результаты хорошо согласуются с данными [35] и [9], однако границы одноосного диапазона все еще требуют уточнения в силу небольшого количества точек внутри концентрационного интервала.

В работе [13] были построены фазовые диаграммы магнитной анизотропии соединений $R_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ ($R = Y, Pr, Sm, Gd, Dy, Er$). Температуру Кюри и температуру СПП определяли путем измерения температурной зависимости образцов в магнитных полях менее 0.5 кЭ в интервале температур от 4.2 до 1200 К. На основе кривых намагничивания, измеренных на ориентированных образцах и результатов рентгеновской дифракции, было определено направление легкого намагничивания при разных температурах для каждого состава и получены магнитные фазовые диаграммы. На рисунке 1.13 представлена диаграмма для соединений с иттрием [13].

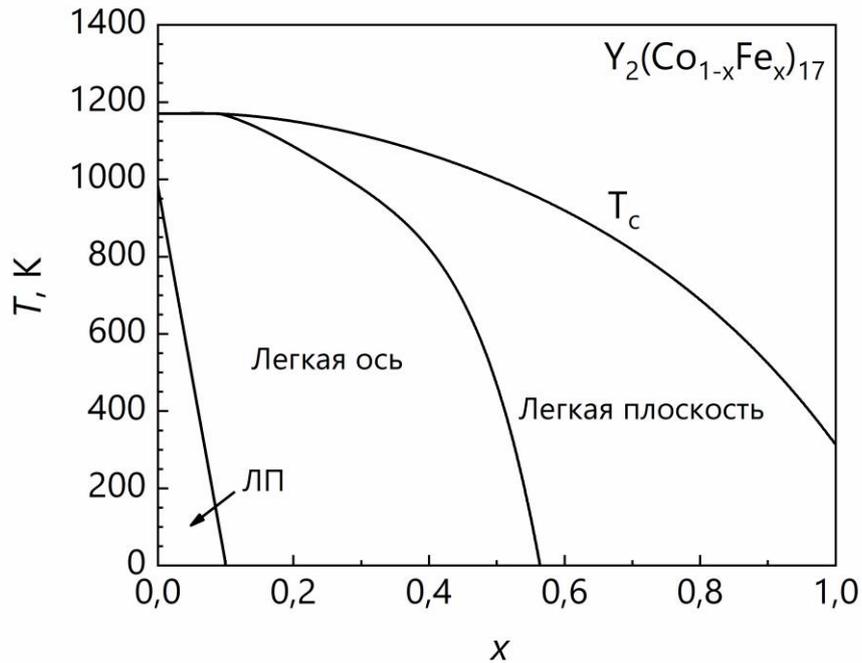


Рисунок 1.13. Магнитная фазовая диаграмма соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ [13]

Из диаграммы видно, что температуры Кюри монотонно снижаются при замещении кобальта на железо. Это можно объяснить расширением решетки с увеличением содержания железа, что приводит к ослаблению обменного взаимодействия между атомами Fe в позициях гантелей. Ход диаграммы определяется поведением подрешеток Co и Fe, поскольку иттрий немагнитен. Соединение Y_2Co_{17} имеет плоскостную анизотропию, но замещение небольшого количества Co на Fe меняет тип анизотропии от «легкой плоскости» к «легкой оси». Однако при $x > 0.6$ плоскостная анизотропия снова восстанавливается. Этот результат хорошо согласуется с температурной зависимостью констант анизотропии (K_1 и K_2).

Таким образом, при замещении железом кобальта в подрешетке соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ знак константы МКА меняется с отрицательного на положительный в районе $x = 0.03$. Анизотропия типа «легкая ось» существует в области $x = 0.05 - 0.50$ и достигает своего максимума при $x = 0.30$, после чего дальнейшее замещение возвращает плоскостную анизотропию соединений. Поведение анизотропии серии $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ было объяснено в работе [12]. Из сравнения соединений Y_2Co_{17} и YCo_5 , в которых за магнитную анизотропию ответственны лишь атомы кобальта (Y немагнитен), становится понятно, что за различие в знаке анизотропии между этими соединениями

ответственны атомы в позициях Co_{III} , ведь только они есть в соединении Y_2Co_{17} и отсутствуют в соединении YCo_5 . Авторы [12] предполагают, что знак анизотропии атомов в положениях Co_I – положителен, а в положениях Co_{II} , Co_{IV} и Co_{III} - отрицателен. Так как атомы железа при замещении атомов кобальта в подрешетке имеют предпочтения и не замещают атомы в положении Co_I в первую очередь, происходит рост в область положительных значений вплоть до максимума при $x = 0.30$. С дальнейшим увеличением концентрации атомов железа и занятием Co_I позиций анизотропия начинает падать.

1.6. Кристаллическая структура интерметаллических соединений R_2Fe_{17} с легкими атомами внедрения (H, N)

Исследованию влияния легких атомов внедрения (H, N) на кристаллическую структуру и магнитные свойства редкоземельных интерметаллидов посвящено большое количество работ [7, 16-31], среди которых представлены работы по соединениям R_2M_{17} ($M = Co, Fe$) [7, 23-31]. Подробный анализ влияния легких атомов внедрения на кристаллическую структуру и магнитные свойства соединений серии R_2M_{17} приведен в докторской диссертации Терёшиной И.С. [46]. На рисунке 1.14 представлена схематичная структура соединения $R_2Fe_{17}H_x$ для ромбоэдрического и гексагонального случая.

Гидрирование и азотирование образцов данной серии сопровождается увеличением общего объема элементарной ячейки с сохранением изначального типа решетки. Это отличает их от карбидов [25], для которых наблюдается структурный переход от гексагонального Th_2Ni_{17} к ромбоэдрическому Th_2Zn_{17} типу структуры.

В работе [23] было проведено нейтронографическое исследование соединений $R_2Fe_{17}D_x$ ($R = Ho, Ce, Nd$; D – дейтерий). Отмечается, что эффект гидрирования для данной серии сильно анизотропный. Расширение решетки в базисной плоскости ощутимо больше, нежели расширение вдоль оси c кристалла. Итоговое соотношение c/a для всех исследованных образцов уменьшилось после гидрирования.

В последующей работе [24] исследование было проведено для широкого ряда редкоземельных элементов, а также для соединения с иттрием. Параметры решетки до и после гидрирования, а также количество поглощаемого водорода представлены в таблице 1.5. Нейтронографическое исследование показало, что водород размещается в

первую очередь в октаэдрических пустотах, заполнение которых происходит вплоть до концентрации водорода 3 атома на формульную единицу. Дальнейшее увеличение концентрации приводит к заполнению тетраэдрических пустот. Из критерия отталкивания следует, что минимальное расстояние между атомами водорода Н-Н в интерметаллидах равно 2.1 \AA , поэтому тетраэдрические пустоты могут быть заполнены лишь на $1/3$ (2 позиции из 6, рисунок 1.15). Таким образом, максимальное количество поглощаемого водорода равно 5 атомами на формульную единицу. Отмечается, что заполняемость октаэдрических пустот всегда одинакова, в то время как для тетраэдрических пустот она зависит от размера редкоземельного атома. Для соединений с тяжелыми РЗМ максимальная концентрация водорода ограничена 3 атомами на формульную единицу.

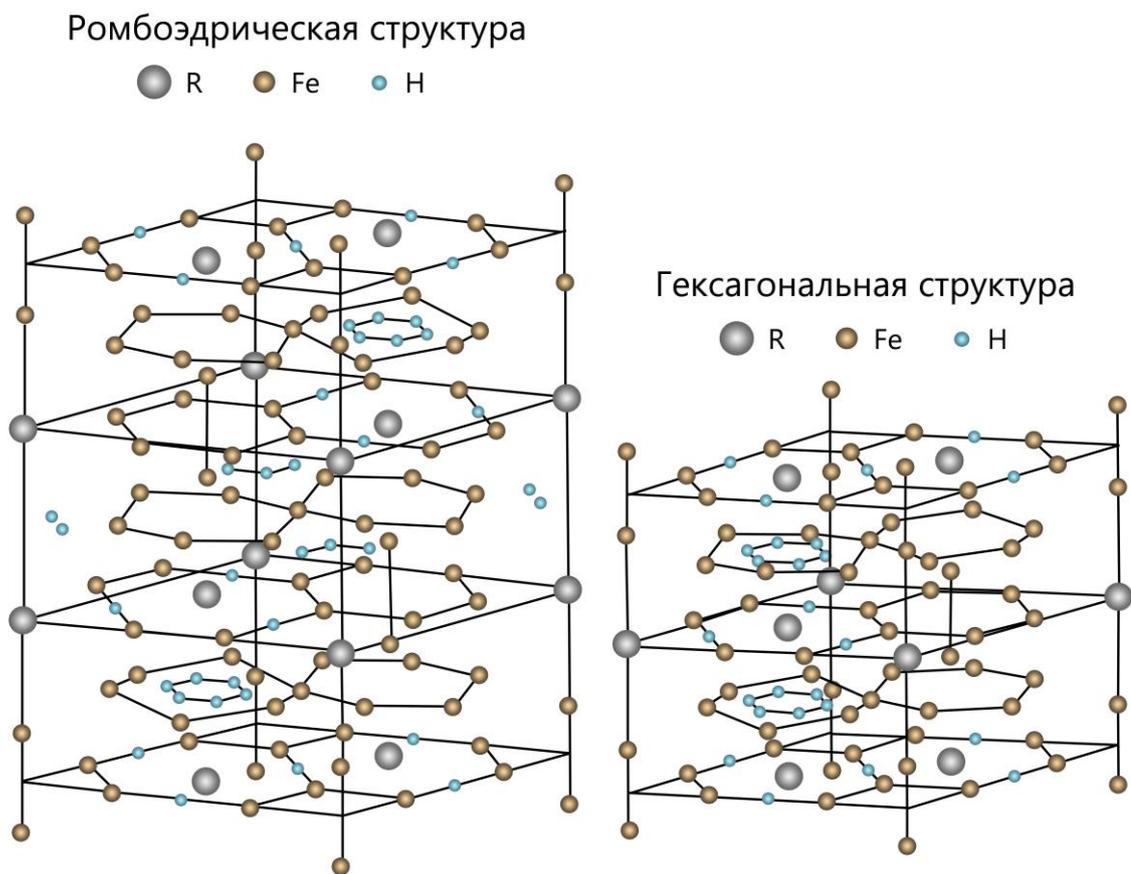


Рисунок 1.14. Схематическое изображение кристаллической структуры соединения $R_2Fe_{17}H_x$ для ромбоэдрического и гексагонального случая [23-24]

В работе [26] проведено нейтронографическое исследование соединения $Y_2Fe_{17}N_{3-\delta}$. Итоговая концентрация азота в исследовании равна 2.5, в то время как полное заполнение кристаллической решетки азотом соответствует концентрации 3 атома на

формульную единицу. Как отмечают авторы [26], на практике лишь часть пустот могут быть заполнены. Среди возможных для заполнения пустот – мелких $2a$ и $2c$ и крупной $6h$, именно последней отдается предпочтение. Это следует как из геометрических соображений (размеров атомных радиусов), так и из того, что в позиции $6h$ атомы азота находятся между двумя атомами РЗМ с большой разницей электроотрицательности.

Таблица 1.5. Параметры решетки и объем элементарной ячейки, а также концентрация водорода для соединения $Y_2Fe_{17}H_x$ [24]

Соединение	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	x (H / ф.ед.)
Y_2Fe_{17}	8.422	8.306	515.1	-
$Y_2Fe_{17}H_x$	8.556	8.353	529.5	3.5

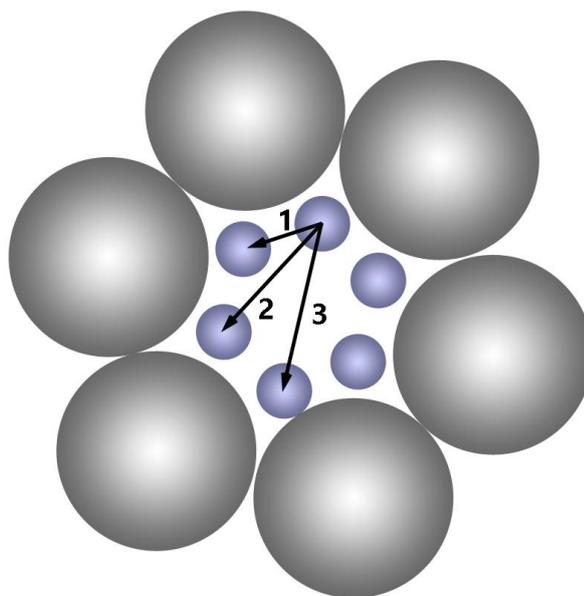


Рисунок 1.15. Проекция на базисную плоскость локальной симметрии тетраэдрических пустот, заполняемых водородом. Большие круги – атомы железа, маленькие – водорода. Из перечисленных расстояний только третье удовлетворяет критерию отталкивания Н-Н ($d > 2.1 \text{ Å}$) [24]

1.7. Магнитные свойства интерметаллических соединений R_2Fe_{17} с легкими атомами внедрения (H, N, C)

Редкоземельные интерметаллиды относятся к магнитоупорядоченным веществам, магнитные свойства которых сильно коррелированы с межатомными расстояниями. Возможность влиять на межатомные расстояния посредством добавления легких атомов внедрения позволяет улучшать магнитные характеристики объектов, такие как

намагниченность насыщения, температура Кюри или магнитокристаллическая анизотропия. Данный эффект широко изучен в литературе. Синтезированные гидриды и нитриды редкоземельных интерметаллидов демонстрировали улучшенные магнитные характеристики: намагниченность насыщения [16, 17], температуру Кюри [16-19, 27], константы МКА [19, 28]. Также была продемонстрирована возможность смены типа МКА с «легкой плоскости» на «легкую ось» [16, 18, 20-21] и с «легкой оси» на «легкую плоскость» [22].

Влиянию атомов внедрения на образцы серии R_2M_{17} также уделено внимание в литературе. В работе [29] проведено подробное исследование влияния атомов внедрения на серию R_2M_{17} со всеми возможными РЗМ. Особое внимание уделено гидридам. В работе экспериментально подтверждается идея, озвученная ранее – максимальное количество поглощаемых подрешеткой атомов водорода не превышает 5, а также сокращается для тяжелых РЗМ, постепенно снижаясь до трех атомов на формульную единицу. Для иттриевых соединений предел составляет порядка 3.5 атомов. Это значение хорошо согласуется с данными, полученными в [24].

На рисунке 1.16 изображены зависимости поглощаемого водорода и магнитных свойств объектов от выбранного редкоземельного элемента. Из рисунка 1.16(a) видно, что изменение объема ячейки, приходящееся на один атом водорода, не меняется от РЗМ к РЗМ и составляет 2.25 \AA^3 – меньше, чем для образцов с максимальной способностью собирать водород (2.9 \AA^3 на атом). В то же время, относительное изменение объема ячейки уменьшается с увеличением радиуса РЗМ, что свидетельствует об уменьшении концентрации поглощаемого водорода. Для иттриевого образца этот показатель равен $\sim 3\%$, что подтверждается исследованиями в работе [24].

На рисунке 1.16(б) показано изменение намагниченности насыщения образца для соединений с различными редкоземельными элементами. Изменение намагниченности после гидрирования уменьшается с ростом радиуса атома РЗМ и достигает отрицательных значений для тяжелых РЗМ. Для соединения с иттрием измеренное значение лежит чуть ниже нуля, однако линейная аппроксимация зависимости дает значение чуть большее нуля, что согласуется с другими экспериментальными данными [27, 30].

На рисунке 1.16(в) показана температура Кюри различных соединений серии R_2Fe_{17} с водородом, азотом и углеродом. Видно, что чем больше радиус атома

внедрения, тем больше рост температуры Кюри соединения. Это объясняется доминирующим влиянием Fe-Fe взаимодействия на температуру Кюри. Увеличение межатомных расстояний в кристаллической решетке приводит к росту обменного взаимодействия и, как следствие, увеличению температуры Кюри.

Отдельно авторы [29] отмечают, что для соединений с иттрием и тербием характерны нарушения упаковки с сосуществованием ромбоэдрического и гексагонального шаблонов упаковки. Это явление могло послужить причиной недооценки многих полученных значений на зависимостях (рисунок 1.16) для соединений с данными элементами.

В работах [30-31] были проведены исследования магнитных свойств монокристалла $Y_2Fe_{17}H_x$ с $x = 3$. Для такой концентрации водорода, как отмечалось ранее, идет заполнение лишь октаэдрических пустот, что ведет к увеличению параметров решетки a и b в базисной плоскости кристалла, но не затрагивает параметр c кристаллической решетки.

Как отмечается в работе [31], в соединении $Y_2Fe_{17}H_3$ трехвалентный ион иттрия не имеет магнитного момента в силу застроенности $4f$ оболочки. Заполнение водородом при концентрации $x \leq 3$ октаэдрических пустот не влияет на подрешетку железа. Таким образом, гидрирование для данного соединения не оказывает существенного эффекта на его намагниченность и анизотропию. С другой стороны, процесс азотирования аналогичного соединения более ощутимо влияет на кристаллическую решетку соединения, вызывая изменение объема ячейки на 6.2%, а также затрагивает параметр решетки c . Азотированные соединения $Y_2Fe_{17}N_{2.8}$ обладают увеличенными значениями намагниченности насыщения, а также меняют величину анизотропии согласно оценкам эффективной константы МКА R_1 , проведенным в [27]. Авторы данной работы отмечают, что изменение температуры Кюри и намагниченности соединения напрямую соотносится с изменением параметров кристаллической решетки, в то время как изменение анизотропии соединений имеет более сложное поведение. Согласно работе [47], анизотропия редкоземельных соединений определяется соотношением параметров кристаллической решетки c/a .

В таблице 1.6 перечислены параметры исходного, гидрированного и азотированного соединения Y_2Fe_{17} .

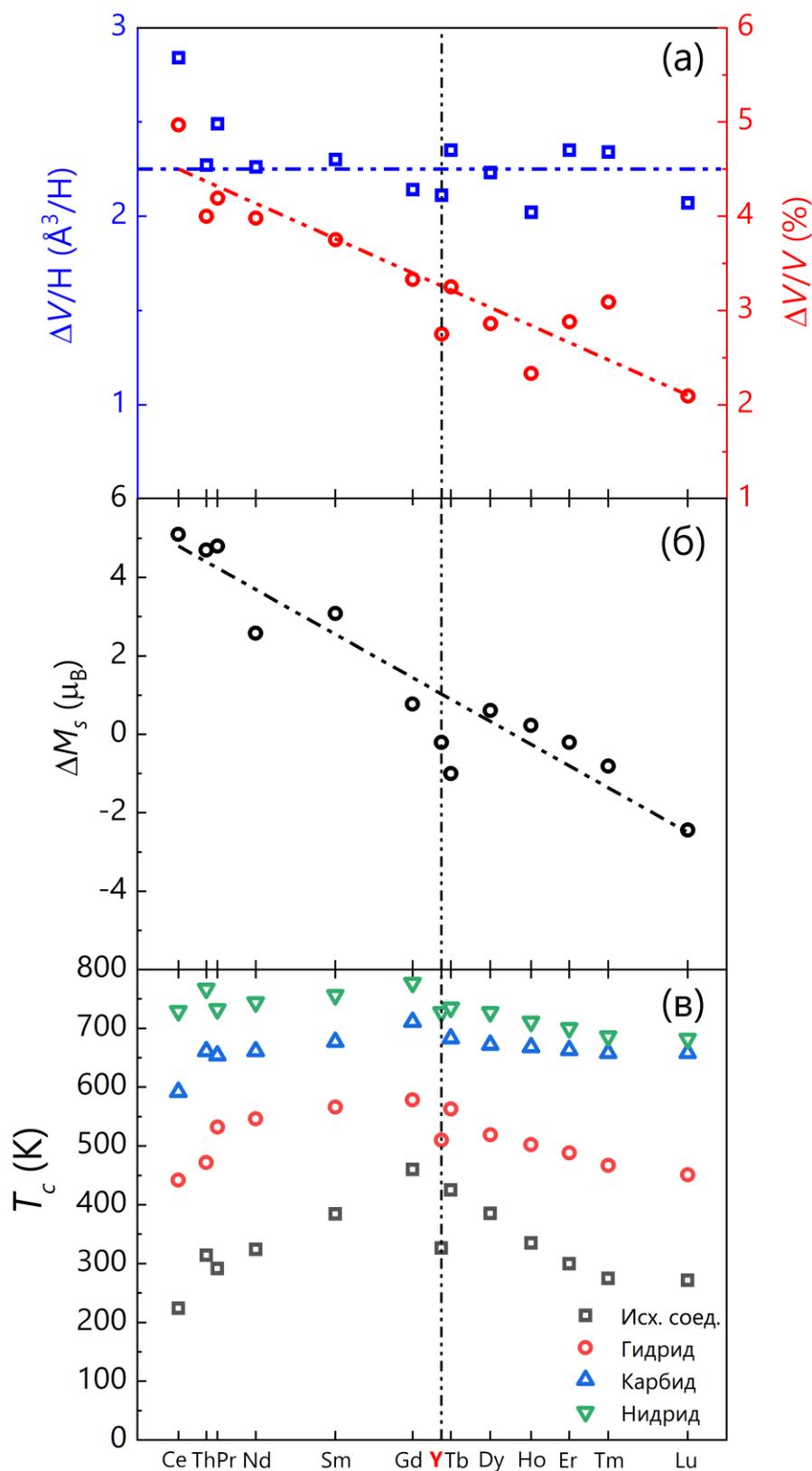


Рисунок 1.16. Значения изменения объема элементарной ячейки, намагниченности насыщения и температуры Кюри для соединений серии R_2Fe_{17} в зависимости от атомного номера редкоземельного элемента. Точки для Th и Y построены для позиций в соответствии с их атомными радиусами [29]

Таблица 1.6. Магнитные параметры исходного, гидрированного и азотированного соединения Y_2Fe_{17} [27, 30]

Соединение	T_c , К	σ , (μ_B /ф.ед.)
Y_2Fe_{17}	341	34.2
$Y_2Fe_{17}H_3$	490	34.3
$Y_2Fe_{17}N_{2.8}$	740	37.7

1.8. Постановка задач

В результате проведенного анализа литературных источников по теме диссертационного исследования можно сделать следующие выводы. Редкоземельные соединения серии R_2M_{17} (R – РЗМ, M – Fe, Co) подробно описаны в научной литературе. Внимание к данной серии обусловлено в первую очередь тем, что её соединения являются одними из основных материалов для изготовления современных постоянных магнитов. Для них представлены как структурные исследования методами рентгеноструктурного анализа, нейтронографии, ядерного магнитного резонанса, так и магнитометрические и первопринципные исследования магнитных свойств. Отдельное внимание уделено влиянию легких атомов внедрения на кристаллическую структуру и магнитные свойства соединений серии. Представлен целый ряд работ, посвященный структурным и магнитным свойствам соединения $R_2Fe_{17}H_x$. Аналогичные исследования для соединений R_2Co_{17} намного хуже представлены в литературе, что, по всей видимости, объясняется плохой способностью данных соединений к поглощению водорода. Соединения с немагнитным иттрием Y_2Fe_{17} , Y_2Co_{17} часто встречаются среди описанных работ, так как традиционно результаты исследований данных соединений используются для сопоставления с целью выявления влияния РЗМ подрешетки на магнитные свойства соединений.

Квазибинарные соединения $R_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ (в частности, $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$) хуже представлены в научной литературе. Им посвящен ряд ранних работ конца прошлого века, где впервые было описано явление изменения типа МКА на «легкую ось» при замещении железом кобальта в 3d-подрешетке, а также предложено объяснение данному явлению с точки зрения структурных особенностей соединений. Для соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ характерно большое количество СПП, из которых ранее в

научной литературе был продемонстрирован только переход для соединения $Y_2(Fe_{0.50}Co_{0.50})_{17}$. Подробный анализ СПП с точки зрения модельных представлений и микромагнитных расчетов не представлены в литературе.

Отдельно стоит упомянуть исследования магнитной доменной структуры соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$. Данное соединение обладает МКА типа «легкая ось» в широком диапазоне $x = 0.05 - 0.50$, что дает возможность выявления разветвленной доменной структуры на базисной плоскости данных соединений. Это представляет особый интерес в рамках исследования трансформации ДС с изменением концентрации железа x в подрешетке. Не смотря на это, подобные исследования для данных соединений плохо описаны в литературе.

Также ранее не были представлены в научных работах исследования влияния легких атомов внедрения на квазибинарные соединения серии $R_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$. Данные исследования могут быть интересны с точки зрения управления магнитными характеристиками образцов серии, принадлежащих к одноосному интервалу x .

В связи со всем вышесказанным в рамках диссертационного исследования были поставлены следующие задачи:

1. Синтезировать и аттестовать исходные квазибинарные образцы серии $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ с $x = 0.03, 0.05, 0.07, 0.18, 0.29, 0.41, 0.50, 0.53, 0.65, 0.76, 0.87$. Получить на их основе и аттестовать гидрированные образцы серии $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}H_y$ в интервале $x = 0.03 - 0.65$.

2. Исследовать кристаллическую структуру полученных исходных и гидрированных соединений методом рентгенофазового анализа.

3. Провести магнитометрическое исследование магнитных свойств соединения $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ и $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}H_y$ в широком диапазоне температур. Выполнить комплексный анализ их магнитокристаллической анизотропии на основе экспериментальных данных с использованием теоретических моделей.

4. Сопоставить результаты структурных и магнитных исследований исходных и гидрированных соединений с целью выявления влияния гидрирования на кристаллическую структуру и магнитные свойства соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$.

5. На основе анализа температурных зависимостей констант магнитокристаллической анизотропии выявить спин-переориентационные переходы

исследуемых соединений. Провести анализ обнаруженных переходов в рамках теоретических моделей и микромагнитных расчетов.

6. Исследовать магнитную доменную структуру соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ и $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}H_y$ методом магнитооптического эффекта Керра. Сопоставить полученные изображения с целью выявления влияния процесса гидрирования на магнитную доменную структуру соединений. Провести микромагнитные расчеты поверхностной плотности энергии доменных границ на основе полученных изображений. Сопоставить результаты проведенных расчетов с теоретическими вычислениями для поверхностной плотности энергии 180° доменных границ.

7. Исследовать магнитную доменную структуру соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ и $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}H_y$ методом магнитно-силовой микроскопии. Произвести сопоставительный анализ полученных изображений между парами «исходное соединение – гидрид», а также с полученными магнитооптическими изображениями. Исследовать возможность проведения микромагнитных расчетов на основе изображений полей рассеяния, полученных методом магнитно-силовой микроскопии. Разработать метод таких расчетов, учитывающий расстояние между магнитным зондом сканирующего микроскопа и поверхностью образца.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1. Объекты исследования

В рамках исходной серии $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ были синтезированы образцы с концентрацией железа $x = 0.03, 0.05, 0.07, 0.18, 0.29, 0.41, 0.50, 0.53, 0.65, 0.76, 0.87$. Синтез исходных сплавов был произведен на кафедре физики конденсированного состояния Тверского государственного университета. Сплавы для исследований выплавлялись методом высокочастотной индукционной плавки стехиометрического количества составляющих элементов в среде чистого аргона (содержание влаги менее $0.02 \text{ г}\cdot\text{м}^{-3}$, азота – 0.0005%, кислорода – 0.001%) при давлении $P = 0.7$ атм. (рисунок 2.1). В качестве исходных компонентов использовались металлы максимально высокой степени чистоты: железо – 99.99%, РЗМ – 99.99%, кобальт – 99.99%. Перед выплавкой металлы предварительно обезжиривались и очищались от окислов.

Плавки проводились в алундовых тиглях. Масса выплавляемых образцов составила 50 г. За счет обсыпки тигля алундовым порошком скорость остывания сплава была достаточно низкой (1 – 2 К/с), что способствовало достижению состояния, близкого к равновесному. Термические обработки сплавов не проводились, так как сплавы после выплавки находились в однофазном состоянии.

Гидрированные образцы были получены на основе исходных сплавов в Национальном исследовательском технологическом университете МИСиС. Для гидрирования были использованы исходные сплавы внутри одноосного интервала концентраций x и на его границах: $x = 0.03 - 0.53$, а также образец соединения $x = 0.65$, обладающего анизотропией типа «легкая плоскость».

Гидрирование проводилось при температуре 300°C в течение 15 часов в потоке молекулярного водорода со скоростью 0.037 литров в минуту при давлении 2 атм. Необходимо отметить, что условия гидрирования не позволяли установить количество водорода, вошедшего в кристаллическую решетку соединений.



Рисунок 2.1. Установка для индукционной плавки

2.2. Рентгенофазовый анализ

Кристаллическая структура образцов исследовалась методом порошкового рентгенофазового анализа при комнатной температуре на дифрактометре ДРОН-7М (рисунок 2.2) с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения ($\lambda = 0.1540598$ нм) в ОАО НПЦ «Тверьгеофизика». При съемке использовалась фиксированная система фокусирующих щелей. Параметры элементарной ячейки определялись по отражениям в области углов $2\theta = 15 - 105^\circ$, шаг по углу сканирования 0.02° .

При подготовке к измерениям образцы растирались до размеров зерен меньше 10 мкм и набивались в кварцевые кюветы в виде тонкого слоя без использования прессования для приготовления максимально разориентированных порошков.

Для обсчета результатов рентгенофазового анализа использовалась компьютерная программа PowerCells 2.4. Диагностика состава проводилась методом сопоставления

экспериментального и эталонного спектров. Количественный анализ включал в себя полнопрофильную обработку рентгеновских картин.



Рисунок 2.2. Рентгеновский дифрактометр ДРОН-7М

2.3. Подготовка образцов и оптическая микроскопия

Особое место при исследовании микроструктуры методами микроскопии занимает методика подготовки поверхности образцов. В данной работе изучение микроструктуры осуществлялось на металлографических шлифах.

Шлифы готовились как на произвольно ориентированных поверхностях поликристаллических образцов, так и на ориентированных зернах сплавов. Для получения определенной (базисной или призматической) ориентации поверхности шлифа применялась следующая методика. Зернам сплава придавалась квазисферическая форма со средним диаметром 3-5 мм, после чего в силиконовых цилиндрических оправках их помещали в ориентирующее магнитное поле массивного постоянного магнита. В этом случае, образцы с МКА типа «легкая ось» ориентируются кристаллографической осью c вдоль оси текстуры магнита. Капсулирование образцов осуществлялось с помощью самотвердеющей пластмассы «ПРОТАКРИЛ-М» или Белакрил – М.

Шлифование и полировка образцов осуществлялась при помощи шлифовально-полировального станка Metapol 160E (рисунок 2.3). На первом этапе выводилась плоскость шлифа на шлифовальной влагостойкой абразивной бумаге с зернистостью P120 с применением устройства для плоскопараллельного шлифования. Дальнейшее шлифование образцов проводилось в две ступени с постепенным уменьшением зернистости материала шлифовальной влагостойкой абразивной бумаги (P320, P600, P1200). При шлифовке использовалась проточная вода в качестве смазки и с целью обеспечения охлаждения. Полировка образцов осуществлялась с использованием алмазных суспензий 3 мкм и 1 мкм по 10 минут на каждой стадии. Чтобы избежать случайных дефектов шлифов, после каждой смены суспензии образцы очищались в этиловом спирте в ультразвуковой ванне.

Анализ микроструктуры шлифов осуществлялся с целью обнаружения вторичных фаз и межзеренных границ для того, чтобы предварительно оценить качество образцов. Выявление микроструктуры поверхности образцов выполнялось методами химического и электрохимического травления. Каждый метод имеет свои преимущества при выявлении микроструктуры и их сочетание позволяет обнаружить мельчайшие детали распределения фазовых составляющих. При химическом травлении использовались травители двух составов:

1) раствор на основе концентрированной HNO_3 (1-5 вес.%) и этилового спирта (ниталь) – травитель 1;

2) раствор на основе FeCl_3 (5 вес.%), концентрированной HCl (10 вес.%) и этилового спирта – травитель 2.

Травление осуществлялось на воздухе при комнатной температуре путем смачивания поверхности шлифа травителем. Продолжительность травления (время взаимодействия поверхности образца с травителем) определялось экспериментально. В среднем длительность травления не превышала 5 секунд. После травления образец промывали под струей воды, чтобы остановить реакцию травления и удалить реактив с поверхности. Химический травитель окрашивает фазы и границы фаз разного состава в контрастные цвета, что позволяет визуализировать их для оптической микроскопии.

При электрохимическом травлении применялся насыщенный раствор хромового ангидрида в ортофосфорной кислоте. Для активации процесса в раствор электролита помещали медную пластину с подключенным к ней отрицательным проводом от

источника тока. Положительный провод присоединялся к металлическому пинцету, в котором был зажат шлиф. Металлический образец, ориентированный полированной поверхностью горизонтально вверх, на короткое время погружался в ванну с раствором. Такой тип травления называется анодным, травление происходит вследствие электролитического растворения металлов. Поскольку микроструктура поверхности, помимо границ и дефектов включает в себя области с разным концентрационным содержанием исходных компонентов, то скорость растворения участков шлифа, имеющих разный химический состав, будет отличаться. Таким образом, в результате электрохимического травления на поверхности формируется микрорельеф, отражающий микроструктуру.



Рисунок 2.3. Шлифовально-полировальный станок Metapol 160E

Методы металлографического анализа применялись при аттестации микроструктуры всех образцов после выплавки, а также при аттестации поверхности шлифа на базисной и призматической плоскости образцов. Поликристаллические образцы исследовались для выявления вторичных фаз, а шлифы образцов на базисной и призматической плоскости анализировались для выявления наличия дополнительных зерен и субзеренных границ.

Изучение микроструктуры и магнитной ДС металлографических шлифов средствами оптической микроскопии выполнялись на оптических микроскопах Neophot 30 и Axiovert 200MAT (Zeiss) (рисунок 2.4). Наблюдение и фотографирование производились в режимах светлого поля или поляризованного света. Регистрация изображений поверхности шлифов, полученных на Neophot 30, осуществлялась с помощью специализированной цифровой видеокамеры LevenhukMPLUS Series. Максимальные увеличения достигались с применением иммерсионного метода. Доменная структура выявлялась методом магнитооптического эффекта Керра (МОЭК).

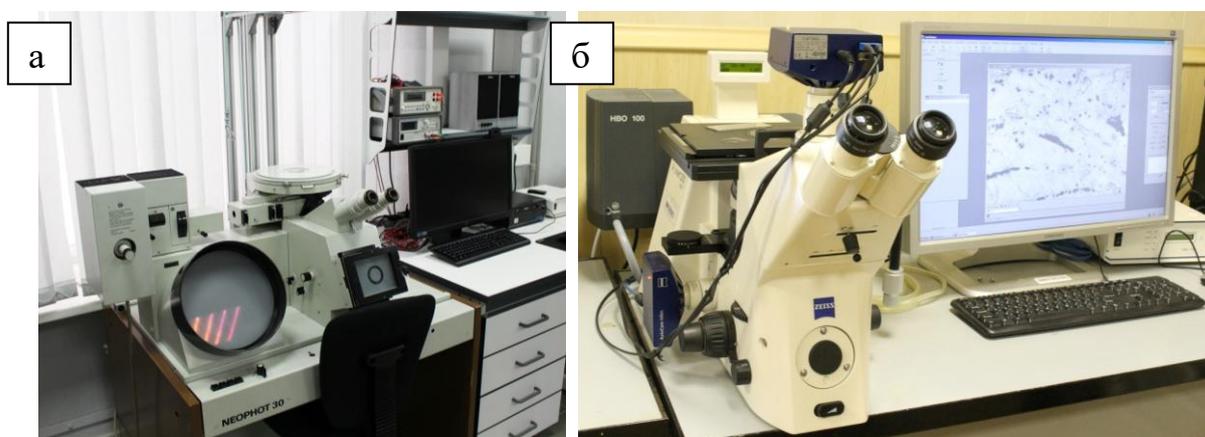


Рисунок 2.4. Оптические металлографические микроскопы *Neophot-30* (а) и *Axiovert 200 MAT* (Zeiss) (б)

2.4. Магнитные измерения

Измерение полевых и температурных зависимостей намагниченности проводилось на автоматизированном вибрационном магнитометре. Магнитоизмерительная система (рисунок 2.5) позволяет проводить регистрацию следующих зависимостей в координатах «удельная намагниченность – внешнее поле»: кривых намагничивания, кривых размагничивания, предельных и частных петель гистерезиса, кривых возврата. В работе вибрационного магнитометра использован индукционно-непрерывный метод, основанный на взаимодействии переменного магнитного поля колеблющегося образца с системой неподвижных катушек.

Измерения проводились на квазисферических (приближенных к сферической форме) образцах массой около 80 мг. Внешние магнитные поля величиной до 2.5 Тл прикладывались в двух направлениях: вдоль и перпендикулярно оси *c* кристалла. Ориентация образцов вдоль оси легкого намагничивания проводилась в два этапа. В

первую очередь образцы монтировались на кварцевом измерительном штоке и ориентировались при температуре 80 К в магнитном поле, созданном системой из двух постоянных магнитов. Затем, после установки образцов в вибрационный магнитометр, производилась автоматическая ориентировка по величине сигнала намагниченности, снятой с шагом 0.01° . Кривые намагничивания были получены в широком интервале температур от 300 до 923 К на кафедре физики конденсированного состояния Тверского государственного университета. Магнитные измерения при температурах от 100 до 300 К были проведены в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова.



Рисунок 2.5. Вибрационный магнитометр

2.5. Магнитно-силовая микроскопия

Поля рассеяния ДС образцов были исследованы методом магнитно-силовой микроскопии (МСМ). В этом методе сочетаются современная техника магнитных измерений и уникальные возможности зондовой микроскопии [48-49]. Пространственное разрешение атомно-силового микроскопа выше 1\AA . Пространственное расширение метода магнитно-силовой микроскопии достигает 20 нм.

Метод реализован на базе сканирующего зондового микроскопа *SolverNext* (*NT-MDT*) (рисунок 2.6). В качестве зонда использовался кантилевер серии *MFM-LM* фирмы *TipsNano*, обладающий магнитным CoCr покрытием уменьшенной толщины, что снижает его влияние на исследуемые объекты. Специальное защитное покрытие помогает избежать окисления и значительно увеличивает срок службы. При этом радиус закругления кантилевера остается довольно малым для получения изображений с высоким пространственным разрешением – порядка 20-30 нм. Технические характеристики зонда приведены в таблице 2.1.

При сканировании применялась двухпроходная методика. На первом проходе регистрировался рельеф поверхности в полуконтактном режиме по силе Ван-дер-Ваальсового взаимодействия зонда с поверхностью образца на таком расстоянии, для которого эта сила во много раз превосходит силу магнитного взаимодействия зонда с образцом. Затем датчик отводился от поверхности на так называемую высоту подъема z – расстояние между зондом и поверхностью образца. После этого осуществлялось повторное сканирование линии по траектории, повторяющей рельеф поверхности образца. Применение описанной методики позволяет исключить влияние поверхности на получаемые изображения полей рассеяния.

Одним из главных недостатков магнитно-силовой микроскопии, в особенной степени проявляющимся при исследовании сложных разветвленных доменных структур, является зависимость итогового изображения от обозначенной ранее высоты подъема z (рисунок 2.7). Для проведения качественного анализа ДС магнетика высоту подъема z обычно выбирают так, чтобы она была как можно меньшей, но, тем не менее, достаточно большой, чтобы исключить влияние неровностей поверхности при втором проходе. Типичные значения высоты подъема z – от 50 до 150 нм, обеспечивают хорошие изображения полей рассеяния с высокой степенью детализации. Для некоторых структур высота подъема может достигать 200-300 нм. Однако для проведения количественных оценок на основе МСМ изображений ДС необходимо учитывать высоту подъема и попытаться избавиться от её влияния на итоговые расчетные значения. Для корректировки влияния высоты подъема зонда z в работе были получены серии МСМ изображений с одного и того же участка сканирования с варьирующейся высотой подъема $z = 0.10 - 9.83$ мкм. Получение серий производилось методом параллельного сканирования. Этот метод является модифицированным

двухпроходным алгоритмом, для которого рельеф поверхности сканируется в более чувствительном режиме один раз, после чего используется как шаблон перемещения зонда на заданном расстоянии z от поверхности для сканирования распределения магнитных сил. Использование параллельного сканирования для получения МСМ серий с варьирующейся высотой подъема z обладает намного большей скоростью получения изображений, нежели стандартная двухпроходная методика, что позволяет уменьшить затраты времени на исследование, а также минимизировать влияние эффекта дрейфа области сканирования в процессе получения серии.

Описание алгоритма обработки МСМ серий с варьирующейся высотой сканирования z будет дано в разделе 4.3. Полученные в рамках работы высотные МСМ серии исследуемых соединений будут приведены в разделе 4.2.

Регистрация сигнала МСМ зондом производилась в фазовом режиме. Это означает, что итоговые значения сигнала представляют собой смещение фаз колебания зонда при описании геометрии полей рассеяния ДС. Итоговый сигнал представляет собой градиент сил взаимодействия зонда с образцом и рассчитывается по формуле [50-51]:

$$\Delta\varphi = \frac{Q}{k_{stif}} \frac{\partial F_{tip-sample}}{\partial z} = \frac{Q}{k_{stif}} \frac{\partial^2 E_{tip-sample}}{\partial z^2} \quad (2.1)$$

где Q – фактор качества зонда, k_{stif} – жесткость зонда, $F_{tip-sample}$ – сила взаимодействия зонда с образцом, а $E_{tip-sample}$ – энергия взаимодействия зонда с образцом

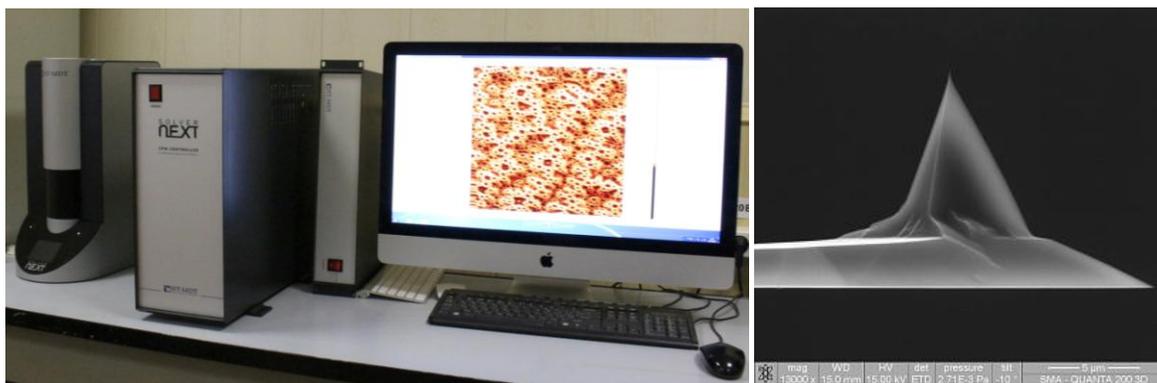


Рисунок 2.6. Сканирующий зондовый микроскоп *SolverNext* (*NT-MDT*) и кантилевер серии *MFM-LM*

Таблица 2.1. Технические характеристики зонда серии *MFM-LM*

Длина балки, мкм	Ширина балки, мкм	Толщина балки, мкм	Резонансная частота, кГц	Силовая константа, Н/м
225 ± 10	28 ± 7.5	3 ± 1	70	3

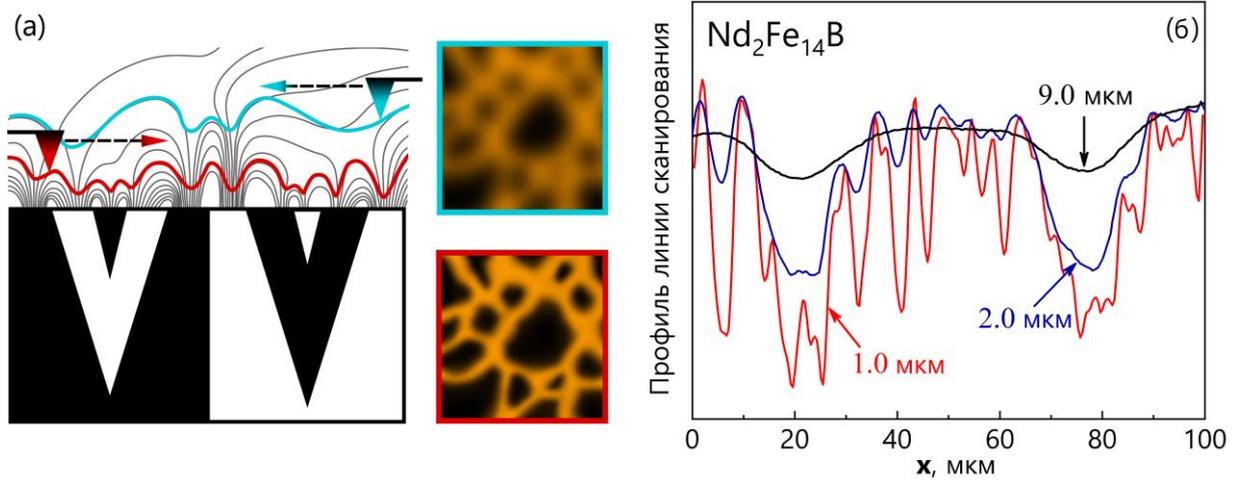


Рисунок 2.7. Иллюстрация процесса получения МСМ изображений полей рассеяния доменной структуры на различной высоте подъема z (а), а также пример линий сканирования с одного и того же участка на разной высоте подъема z для образца $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (б)

**ГЛАВА 3. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА,
МАГНИТОКРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ АНИЗОТРОПИЯ И СПИН-
ПЕРЕОРИЕНТАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ СОЕДИНЕНИЙ $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ И ИХ
ГИДРИДОВ**

**3.1. Кристаллическая структура соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ и
 $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}H_y$**

В рамках исходной серии $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ были синтезированы образцы с концентрацией железа $x = 0.03, 0.05, 0.07, 0.18, 0.29, 0.41, 0.50, 0.53, 0.65, 0.76, 0.87$. Синтезированные образцы соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ были предварительно проанализированы методами оптической металлографии. Анализ показал, что образцы находятся в однофазном состоянии. Для гидрирования были использованы образцы в интервале концентраций $x = 0.03 - 0.53$, находящиеся внутри одноосного интервала и на его границах, а также образец $x = 0.65$, обладающий анизотропией типа «легкая плоскость». На основе слитков исходных соединений и их гидридов были подготовлены порошки мелких фракций, на которых было проведено исследование методами рентгенофазового анализа. Полученные дифрактограммы были проанализированы путем сопоставления экспериментальных и эталонных спектров. На рисунке 3.1 представлены примеры дифрактограмм для исходных соединений $Y_2(Fe_{0.03}Co_{0.97})_{17}$ и $Y_2(Fe_{0.29}Co_{0.71})_{17}$. Анализ полученных данных показал, что все образцы являются однофазными. Соединения с концентрацией железа $0 < x < 0.18$ характеризуются ромбоэдрической структурой типа Th_2Zn_{17} ($R\bar{3}m$), в то время как соединения с концентрацией железа $0.29 < x < 1$ характеризуются гексагональной структурой типа Th_2Ni_{17} ($P6_3/mmc$). Эти данные хорошо согласуются с результатами работ [12, 35, 37, 52-53] в которых предполагалось, что соединения Y_2Co_{17} и Y_2Fe_{17} кристаллизуются в ромбоэдрический Th_2Zn_{17} и гексагональный Th_2Ni_{17} типы структуры, соответственно. Исходя из результатов рентгенофазового исследования, существует структурный переход из ромбоэдрического к гексагональному типу в области $x \sim 0.22$. Однако стоит отметить, что кристаллическая решетка соединений Y_2M_{17} ($M = Fe, Co$) характеризуется высокой степенью разупорядоченности с одновременными проявлениями закономерностей чередования, характерных как для структуры Th_2Zn_{17} , так и Th_2Ni_{17} [29, 37].

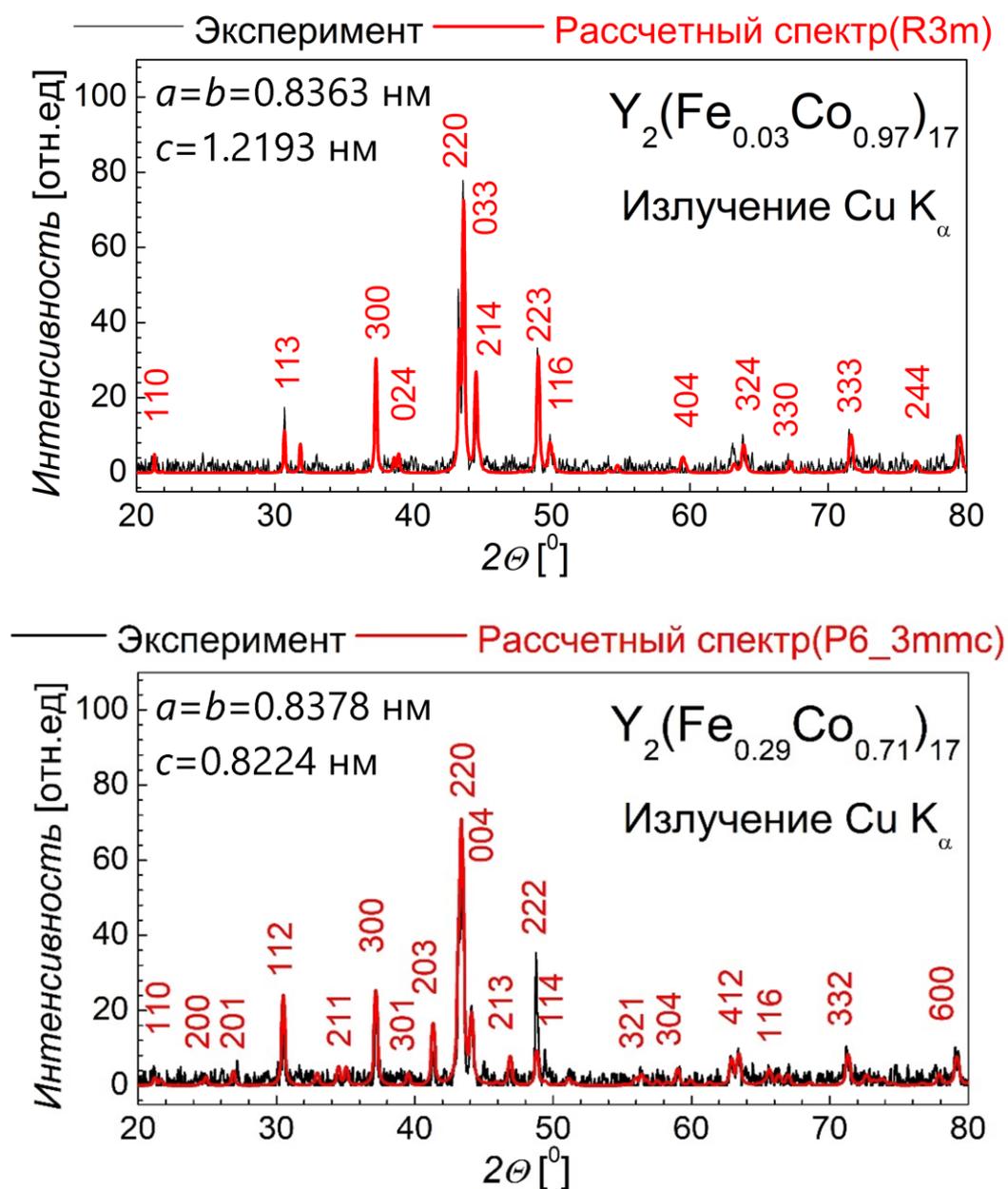


Рисунок 3.1. Совмещение экспериментального и эталонного спектров для соединений $Y_2(Fe_{0.03}Co_{0.97})_{17}$ и $Y_2(Fe_{0.29}Co_{0.71})_{17}$

Полные результаты рентгенофазового исследования соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ и их гидридов представлены в таблице 3.1 и на рисунке 3.2. Приведены концентрационные зависимости параметров решетки a , b , c , а также объема элементарной ячейки V . На зависимости добавлены точки, соответствующие соединениям Y_2Co_{17} и Y_2Fe_{17} [7, 52].

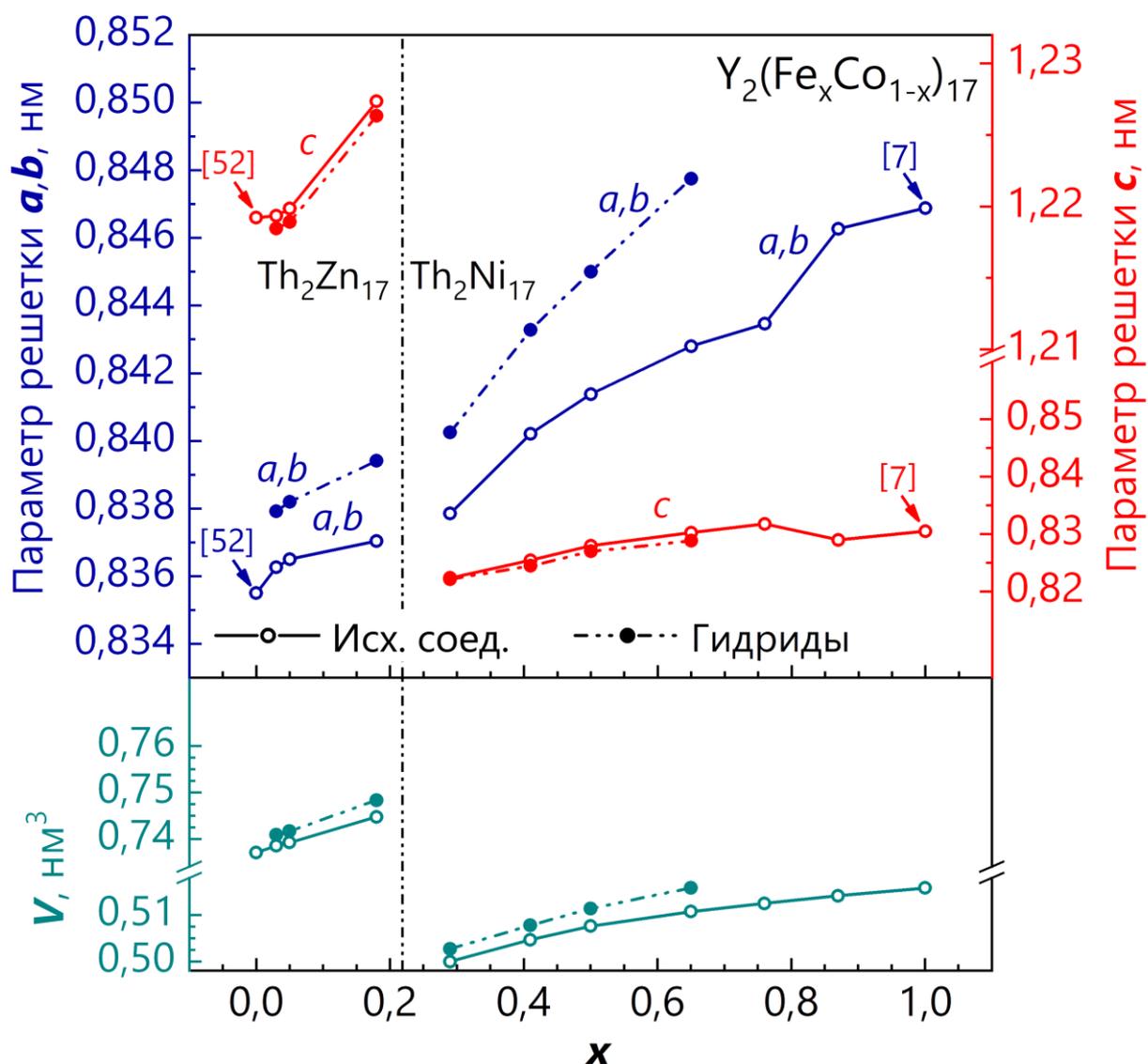


Рисунок 3.2. Концентрационные зависимости параметров решетки и объема элементарной ячейки для исходных соединений $\text{Y}_2(\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x})_{17}$ и их гидридов $\text{Y}_2(\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x})_{17}\text{H}_y$

Параметры решетки a , b , c соединений $\text{Y}_2(\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x})_{17}$ растут с увеличением концентрации железа в составе вдоль всего интервала x , что согласуется с данными, полученными в [35]. Однако для параметра c существует скачок в значении, соответствующий структурному переходу при $x \sim 0.22$. Объем элементарной ячейки кристаллической решетки соединений также растет с ростом концентрации железа в подрешетке вдоль всего интервала x .

Таблица 3.1. Параметры кристаллической решетки и объем элементарной ячейки соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ и $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}H_y$

Соединение	Исходное соединение			Гидрированное соединение		
	<i>a</i> , нм	<i>c</i> , нм	<i>V</i> , нм ³	<i>a</i> , нм	<i>c</i> , нм	<i>V</i> , нм ³
$Y_2(Fe_{0.03}Co_{0.97})_{17}$	0.8363	1.2193	0.7385	0.8379	1.2184	0.7409
$Y_2(Fe_{0.05}Co_{0.95})_{17}$	0.8365	1.2198	0.7392	0.8382	1.2190	0.7483
$Y_2(Fe_{0.18}Co_{0.82})_{17}$	0.8370	1.2273	0.7447	0.8394	1.2263	0.7483
$Y_2(Fe_{0.29}Co_{0.71})_{17}$	0.8378	0.8224	0.5000	0.8402	0.8222	0.5027
$Y_2(Fe_{0.41}Co_{0.59})_{17}$	0.8402	0.8255	0.5047	0.8433	0.8244	0.5077
$Y_2(Fe_{0.50}Co_{0.50})_{17}$	0.8414	0.8280	0.5076	0.8450	0.8270	0.5114
$Y_2(Fe_{0.65}Co_{0.35})_{17}$	0.8428	0.8303	0.5107	0.8477	0.8288	0.5159

Рассмотрим влияние процесса гидрирования на кристаллическую решетку соединения $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$. Из таблицы 3.1 и рисунка 3.2 видно, что после гидрирования параметры *a*, *b* решетки увеличились, в то время как параметр *c* слегка уменьшил свое значение. Таким образом, кристаллическая решетка расширилась в базисной плоскости и слегка сжалась в направлении оси *c* кристалла. Как отмечалось в работах [24, 27, 30-31], заполнение водородом кристаллической решетки РЗМ соединений серии R_2Fe_{17} анизотропно – в первую очередь водород заполняет октаэдрические пустоты, что вызывает расширение кристаллической решетки в базисной плоскости (растет параметр *a*). Заполнение тетраэдрических пустот начинается только при концентрации водорода $y > 3$. Исходя из этого, можно сделать вывод, что для гидрированных соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ полностью не заполнены октаэдрические пустоты и концентрация водорода не превышает 3 атомов на формульную единицу.

Из таблицы 3.1 видно, что объем элементарной ячейки кристаллической решетки увеличился после гидрирования. Из анализа литературных источников известно, что для соединения Y_2Fe_{17} : концентрация водорода 3 атома на формульную единицу вызывает расширение кристаллической решетки на 2.1% [30]; концентрация водорода 3.5 атома на формульную единицу вызывает расширения кристаллической решетки на 2.8% [24]; предельная концентрация водорода (равная приблизительно 3.7 – 4.2 атома на

формульную единицу) вызывает предельное расширение кристаллической решетки порядка 3.2% [29]. На рисунке 3.3 представлена концентрационная зависимость относительного увеличения объема элементарной ячейки кристаллической решетки после гидрирования. Из него видно, что относительное изменение объема ячейки составляет от достаточно маленького 0.3% для соединений с $x = 0.03, 0.05$, до 1% для соединения с $x = 0.65$. Из данной зависимости и результатов анализа работ, посвященных соединению Y_2Fe_{17} , можно сделать вывод, что концентрация водорода в исследуемой серии $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ варьируется от порядка 1.6 (для соединений с $x = 0.03, 0.05$) до порядка 2.2 (для соединения с $x = 0.65$) атомов на формульную единицу. Можно отметить, что относительное увеличение объема ячейки увеличивается с ростом концентрации железа в составе, что свидетельствует об увеличении количества поглощаемого соединениями водорода. Это можно объяснить общим увеличением всех межатомных расстояний при замещении железом кобальта в подрешетке соединения $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$.

На рисунке 3.4 представлены концентрационные зависимости соотношения параметров решетки c/a для исходных соединений и их гидридов, а также относительное изменение данного параметра после гидрирования. Из зависимостей видно, что соотношение c/a растет с ростом x вдоль всего интервала и претерпевает резкий скачок после структурного перехода при $x \sim 0.22$. После гидрирования соотношение c/a уменьшается для всех исследованных образцов, что объясняется упомянутой ранее анизотропностью при заполнении водородом кристаллической решетки.

Относительное изменение соотношения c/a после гидрирования отрицательное, так как данное соотношение уменьшается после гидрирования для всех соединений серии. Абсолютное значение уменьшения соотношения c/a растет с ростом x , однако не превышает 1% для всех исследованных соединений серии.

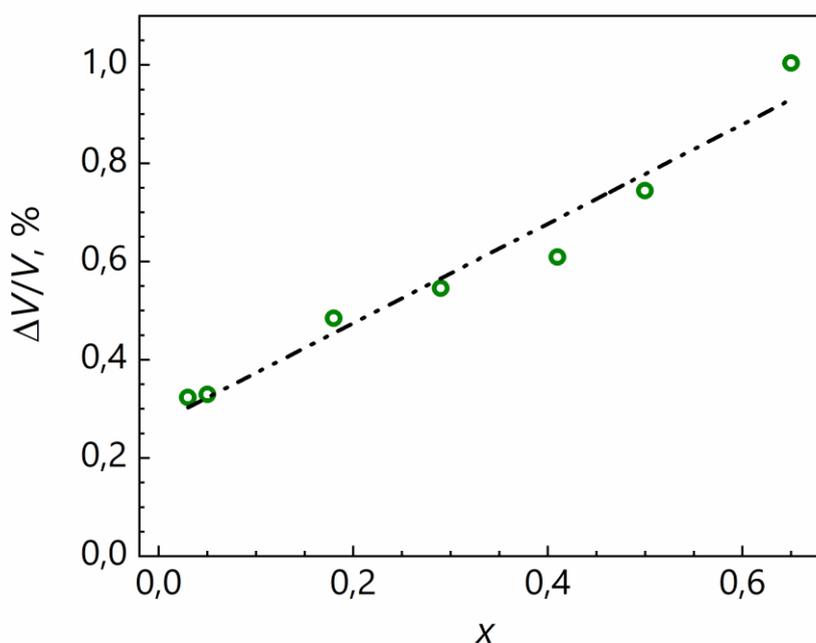


Рисунок 3.3. Концентрационная зависимость относительного изменения объема элементарной ячейки кристаллической решетки после гидрирования для соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$

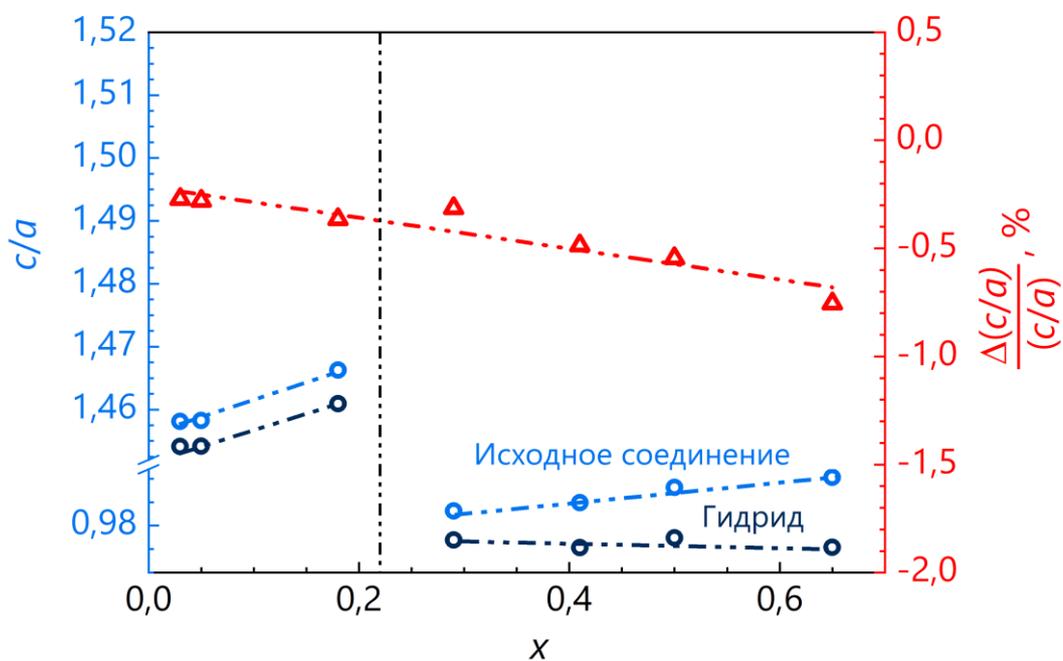


Рисунок 3.4. Концентрационная зависимость соотношения параметров решетки c/a для соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ и $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}H_y$, а также относительного изменения данного параметра после гидрирования

3.2. Анализ типов магнитокристаллической анизотропии кристаллов с цилиндрической магнитной симметрией

Для анализа кривых намагничивания, а также СПП исследуемых кристаллов, необходимо в первую очередь провести феноменологический анализ функции энергии МКА – выделить все возможные типы МКА, то есть комбинации легких и трудных направлений намагничивания, а также условия, накладываемые на константы МКА, при которых они реализуются. Для этого необходимо записать функцию энергии МКА с учетом сингонии кристалла и всех ненулевых констант МКА, а затем исследовать её на экстремумы. Следует отметить, что чем больше слагаемых рассматривается в функции энергии МКА, тем больше возможных типов МКА может реализоваться в кристалле.

Из анализа литературных источников известно, что редкоземельные интерметаллические соединения Y_2Fe_{17} и Y_2Co_{17} , а также квазибинарные соединения $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ не обладают анизотропией в базисной плоскости ($K_4 = 0$), а также для них не выявляется третья константа МКА K_3 . Вследствие этого данные соединения можно рассматривать в рамках модели цилиндрической магнитной симметрии. Форма записи энергии МКА в таком случае будет иметь вид:

$$E_A(\theta) = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta \quad (3.1)$$

Для таких кристаллов энергия МКА не зависит от азимутального угла φ , который изменяется в пределах $0 \leq \varphi < 2\pi$. Условно кристалл изображается в виде цилиндра (рисунок 3.5(а)), ось симметрии которого совпадает с кристаллографической осью c кристалла. Полярный угол θ отсчитывается от оси c и изменяется в интервале $0 \leq \theta \leq \pi$. Плоскость, перпендикулярная оси c , называется базисной (рисунок 3.5(б)), плоскость, параллельная оси c – призматической (рисунок 3.5(в)).

В работе [А8] проведен подробный феноменологический анализ функции энергии МКА для случаев цилиндрической магнитной симметрии ($K_{1,2} \neq 0$), тетрагональной сингонии ($K_{1,2,3} \neq 0$) и гексагональной сингонии ($K_{1,2,3,4} \neq 0$) с указанием всех возможных типов МКА и границ между ними, а также анализом каждого отдельного типа МКА. Для упрощения анализа МКА объектов приводится магнитная фазовая диаграмма – диаграмма МКА, для всех обозначенных случаев. Она строится в координатах, связанных с константами МКА кристалла и крайне удобна для наглядного отображения,

а поэтому часто используется как в научных статьях, так и в учебниках по магнетизму [54-59]. На основе выводов из работы [A8] создана программа для быстрого определения типа МКА соединения и анализа пространственного распределения его энергии МКА на основе вводимых значений констант МКА [B1].

В данном разделе приведены основные моменты, связанные со случаем цилиндрической магнитной симметрии, в рамках которой будут рассматриваться исследуемые соединения $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$. Приведенные выводы будут использоваться в дальнейшем в работе для анализа кривых намагничивания и СПП.

В зависимости от величины и знаков констант МКА (K_1 и K_2) в выражении для $E_A(\theta)$ минимальному значению энергии МКА соответствуют различные преимущественные направления намагничивания (θ_0) – оси легкого намагничивания (ОЛН), соответственно максимальным значениям энергии МКА (θ_0) – оси трудного намагничивания (ОТН).

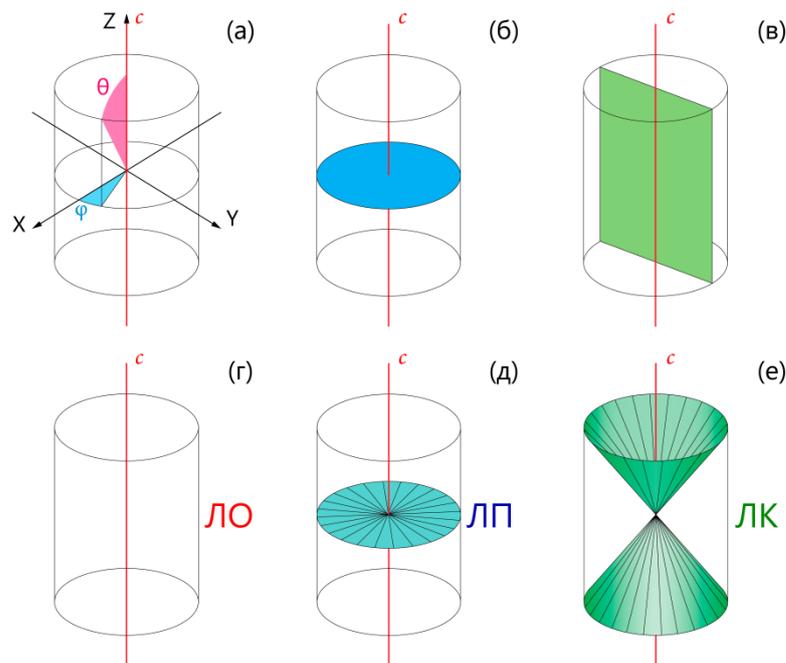


Рисунок 3.5. Установка кристалла с цилиндрической магнитной симметрией в декартовой и сферической системе координат (а), базисная (б) и призматическая (в) плоскости кристалла. Схематическое изображение МКА типа «легкая ось» (г), «легкая плоскость» (д) и «легкий конус» (е) в кристаллах с цилиндрической магнитной симметрией

Для определения преимущественных направлений функцию $E_A(\theta)$ исследуют на экстремумы. Точки экстремумов функции одной переменной $E_A(\theta)$ определяются из условия равенства нулю первой производной:

$$\frac{dE_A}{d\theta} = 0$$

Тип экстремума определяется знаком второй производной: при $\frac{d^2E_A}{d\theta^2} > 0$ реализуется минимум, при $\frac{d^2E_A}{d\theta^2} < 0$ – максимум.

Нужно отметить, что периодичность решений тригонометрических уравнений и неравенств учитывать нет необходимости, так как физически значимые решения лежат в интервале полярных углов $0 \leq \theta \leq \pi$, а азимутальный угол изменяется в интервале $0 \leq \varphi < 2\pi$.

Определим производные функции (3.1):

$$\frac{dE_A}{d\theta} = 2K_1 \sin\theta \cos\theta + 4K_2 \sin^3\theta \cos\theta = 2\sin\theta \cos\theta (K_1 + 2K_2 \sin^2\theta) \quad (3.2)$$

$$\frac{d^2E_A}{d\theta^2} = 2K_1 \cos^2\theta - 2K_1 \sin^2\theta + 12K_2 \sin^2\theta \cos^2\theta - 4K_2 \sin^4\theta \quad (3.3)$$

Решения уравнения $\sin\theta \cos\theta (K_1 + 2K_2 \sin^2\theta) = 0$ дают три точки θ_0 и величину E_A^0 экстремумов функции $E_A(\theta)$:

$$\sin\theta = 0; \theta_0 = 0, \pi; E_A^0 = 0 \quad (3.4)$$

$$\cos\theta = 0; \theta_0 = \frac{\pi}{2}; \sin\theta = 1; E_A^0 = K_1 + K_2 \quad (3.5)$$

$$K_1 + 2K_2 \sin^2\theta = 0; \sin^2\theta = -\frac{K_1}{2K_2}; \sin\theta = \pm \sqrt{-\frac{K_1}{2K_2}}; \quad (3.6)$$

$$\theta_0 = \arcsin \sqrt{-\frac{K_1}{2K_2}}, \pi - \arcsin \sqrt{-\frac{K_1}{2K_2}};$$

$$E_A^0 = K_1 \left(-\frac{K_1}{2K_2}\right) + K_2 \left(-\frac{K_1}{2K_2}\right)^2 = -\frac{K_1^2}{2K_2} + \frac{K_1^2}{4K_2} = -\frac{K_1^2}{4K_2}$$

Область существования экстремума (3.6) задается неравенством:

$$0 \leq \sin^2\theta \leq 1; 0 \leq -\frac{K_1}{2K_2} \leq 1$$

Решение неравенства дает две области допустимых значений констант МКА:

(а) При $K_2 > 0$ неравенство можно записать в виде $0 < -K_1 < 2K_2$, отсюда следуют условия: $K_1 < 0; K_2 > 0; K_1 + 2K_2 > 0$.

(б) При $K_2 < 0$ неравенство можно записать в виде $0 > -K_1 > 2K_2$, отсюда следуют условия: $K_1 > 0; K_2 < 0; K_1 + 2K_2 < 0$.

Определим типы экстремумов по знаку второй производной $\frac{d^2 E_A}{d\theta^2}$.

Рассмотрим экстремум (3.4):

$$\begin{aligned} \theta_0 = 0, \pi; \sin\theta = 0; \cos\theta = \pm 1; \cos^2\theta = 1 \\ \frac{d^2 E_A}{d\theta^2} = 2K_1 \cos^2\theta - 2K_1 \sin^2\theta + 12K_2 \sin^2\theta \cos^2\theta - 4K_2 \sin^4\theta = 2K_1 \end{aligned} \quad (3.7)$$

При $2 K_1 >$ или $K_1 > 0$ функция $E_A(\theta)$ имеет минимум при $\theta_0 = 0, \pi$; то есть в кристалле есть два направления или одна ОЛН вдоль кристаллографической оси c . Такой тип МКА называется «легкая ось» (ЛО) (рисунок 3.5(г)).

При $K_1 < 0$ функция $E_A(\theta)$ имеет максимум при $\theta_0 = 0, \pi$; то есть в кристалле есть два направления или одна ОТН вдоль кристаллографической оси c . Такой тип МКА называется «трудная ось» (ТО).

Рассмотрим экстремум (3.5):

$$\begin{aligned} \theta_0 = \frac{\pi}{2}; \sin\theta = 1; \cos\theta = 0 \\ \frac{d^2 E_A}{d\theta^2} = -2K_1 \sin^2\theta - 4K_2 \sin^4\theta = -2K_1 - 4K_2 \end{aligned} \quad (3.8)$$

При $-2 K_1 - 4 K_2 > 0$ или $K_1 + 2 K_2 < 0$ функция $E_A(\theta)$ имеет минимум при $\theta_0 = \frac{\pi}{2}$, то есть в кристалле есть бесконечное количество направлений или осей легкого намагничивания, перпендикулярных кристаллографической оси c . Такой тип МКА называется «легкая плоскость» (ЛП) (рисунок 3.5(д)).

При одновременном выполнении условий $K_1 > 0$ и $K_1 + 2 K_2 < 0$ сосуществуют два минимума (абсолютный и локальный) энергии МКА: один $E_A^0 = 0$ вдоль оси c (ЛО), второй $E_A^0 = K_1 + K_2$ перпендикулярно оси c (ЛП). Из сравнения величин энергий МКА в точках минимумов легко определить следующие условия. При $K_1 + K_2 > 0$ абсолютный минимум соответствует МКА типа «легкая ось», а локальный – МКА типа «легкая плоскость». При обратном соотношении $K_1 + K_2 < 0$ абсолютный минимум соответствует МКА типа «легкая плоскость», а локальный – МКА типа «легкая ось».

При $-2 K_1 - 4 K_2 < 0$ или $K_1 + 2 K_2 > 0$ функция $E_A(\theta)$ имеет максимум при $\theta_0 = \frac{\pi}{2}$, то есть в кристалле есть бесконечное количество направлений или осей трудного намагничивания, перпендикулярных кристаллографической оси c . Такой тип МКА называется «трудная плоскость» (ТП).

При одновременном выполнении условий $K_1 < 0$ и $K_1 + 2K_2 > 0$ сосуществуют два максимума (абсолютный и локальный) энергии МКА: один $E_A^0 = 0$ вдоль оси c (ТО), второй $E_A^0 = K_1 + K_2$ перпендикулярно оси c (ТП). Из сравнения величин энергий МКА в точках максимумов легко определить следующие условия. При $K_1 + K_2 < 0$ абсолютный максимум соответствует МКА типа «трудная ось», а локальный – МКА типа «трудная плоскость». При обратном соотношении $K_1 + K_2 > 0$ абсолютный максимум соответствует МКА типа «трудная плоскость», а локальный – МКА типа «трудная ось». Рассмотрим экстремум (3.6):

$$\begin{aligned}\theta_0 &= \arcsin \sqrt{-\frac{K_1}{2K_2}}, \pi - \arcsin \sqrt{-\frac{K_1}{2K_2}}; \\ \sin^2 \theta &= -\frac{K_1}{2K_2}; \quad \cos^2 \theta = 1 + \frac{K_1}{2K_2} \\ \frac{d^2 E_A}{d\theta^2} &= 2K_1 \cos^2 \theta - 2K_1 \sin^2 \theta + 12K_2 \sin^2 \theta \cos^2 \theta - 4K_2 \sin^4 \theta = \\ &= 2K_1 \left(1 + \frac{K_1}{2K_2}\right) - 2K_1 \left(-\frac{K_1}{2K_2}\right) + 12K_2 \left(-\frac{K_1}{2K_2}\right) \left(1 + \frac{K_1}{2K_2}\right) - \\ &\quad - 4K_2 \left(\frac{K_1^2}{4K_2^2}\right) = 2K_1 + \frac{K_1^2}{K_2} + \frac{K_1^2}{K_2} - 6K_1 - \frac{3K_1^2}{K_2} - \frac{K_1^2}{K_2} = \\ &= -4K_1 - \frac{2K_1^2}{K_2} = \frac{2K_1}{K_2} (-K_1 - 2K_2)\end{aligned}\tag{3.9}$$

В области (а) допустимых значений констант МКА $K_1 < 0$; $K_2 > 0$; $K_1 + 2K_2 > 0$ вторая производная $\frac{d^2 E_A}{d\theta^2} > 0$ и функция $E_A(\theta)$ имеет минимум при $\theta_0 = \arcsin \sqrt{-\frac{K_1}{2K_2}}$; $\pi - \arcsin \sqrt{-\frac{K_1}{2K_2}}$, то есть в кристалле есть бесконечное количество направлений или осей легкого намагничивания, расположенных под углом θ_0 к кристаллографической оси c , эти ОЛН образуют конусную поверхность. Такой тип МКА называется «легкий конус» (ЛК) (рисунок 3.5(е)).

В области (б) допустимых значений констант МКА $K_1 > 0$; $K_2 < 0$; $K_1 + 2K_2 < 0$ вторая производная $\frac{d^2 E_A}{d\theta^2} < 0$, то есть функция $E_A(\theta)$ имеет максимум при $\theta_0 = \arcsin \sqrt{-\frac{K_1}{2K_2}}$; $\pi - \arcsin \sqrt{-\frac{K_1}{2K_2}}$, то есть в кристалле есть бесконечное количество направлений или осей трудного намагничивания, расположенных под углом θ_0 к кристаллографической оси c , эти ОТН образуют конусную поверхность. Такой тип МКА называется «трудный конус» (ТК).

Все полученные результаты сведены в таблице 3.2. Построена диаграмма МКА в координатах « K_2 »–« K_1 » (рисунок 3.6), на которую нанесены линии $K_1 + K_2 = 0$ и $K_1 + 2K_2 = 0$ и обозначены области с различными типами МКА. Такая диаграмма дает наглядное представление о соотношении констант МКА и удобна для анализа типа МКА. Видно, что при различных соотношениях констант МКА в кристаллах с цилиндрической магнитной симметрией возможна реализация 6 типов МКА. В двух областях 1 и 4 реализуются простые типы МКА с одним минимумом энергии и одним максимумом. Эти области условно разбиваются на две части (а и б) линией $K_2 = 0$. В четырех областях диаграммы тип МКА сложный, присутствуют или два минимума энергии МКА (абсолютный и локальный) в областях 2 и 3 или два максимума (абсолютный и локальный) в областях 5 и 6. Введенная нумерация типов МКА и областей на магнитной фазовой диаграмме (рисунок 3.6) будет использоваться далее.

На рисунках 3.7-3.8 приведены зависимости величины минимумов E_A^{min} , максимумов E_A^{max} и их разности для функции энергии МКА от величины констант МКА. На графиках указаны соответствующие области диаграммы МКА. Пунктиром даны зависимости для локальных экстремумов. Видно, что с ростом величины констант K_1 и K_2 предсказуемо растет величина и максимумов (рисунок 3.7-3.8(а,б)) и минимумов (рисунок 3.7-3.8(в,г)) функции энергии МКА. Однако для разности энергий абсолютных экстремумов ($E_A^{max} - E_A^{min}$) получен неочевидный результат. Эта зависимость имеет минимум (рисунок 3.7-3.8(д,е)) при условии $K_1 + K_2 = 0$, то есть на границе областей 2-3 и 5-6 диаграммы МКА. Величину этого минимума легко определить. На границе областей 2-3 минимумы вдоль и перпендикулярно оси c совпадают и равны нулю, а максимум соответствует МКА типа ТК, тогда с учетом условий $K_1 > 0$ и $K_2 = -K_1$:

$$E_A^{max} - E_A^{min} = -\frac{K_1^2}{4K_2} - 0 = \frac{|K_1|}{4}$$

На границе областей 5-6 максимумы вдоль и перпендикулярно оси c совпадают и равны нулю, а минимум соответствует МКА типа ЛК, тогда с учетом условий $K_1 < 0$ и $K_2 = -K_1$:

$$E_A^{max} - E_A^{min} = 0 + \frac{K_1^2}{4K_2} = \frac{|K_1|}{4}$$

Таблица 3.2. Типы МКА кристаллов с цилиндрической магнитной симметрией

Область диаграммы МКА		1	2	3
Тип МКА		ЛО+ТП	ЛО+(ЛП)+ТК	ЛП+(ЛО)+ТК
Соотношение констант МКА		$K_1 > 0$ $K_{1+2} K_2 > 0$	$K_1+K_2 > 0$ $K_{1+2} K_2 < 0$	$K_1 > 0$ $K_1+K_2 < 0$
Абсолютный минимум	θ_0	0; π	0; π	$\pi/2$
	E_A^0	0	0	K_1+K_2
Локальный минимум	θ_0	-	$\pi/2$	0; π
	E_A^0	-	K_1+K_2	0
Абсолютный максимум	θ_0	$\pi/2$	θ^*	θ^*
	E_A^0	K_1+K_2	$-K_1^2/4K_2$	$-K_1^2/4K_2$
Локальный максимум	θ_0	-	-	-
	E_A^0	-	-	-
Область диаграммы МКА		4	5	6
Тип МКА		ЛП+ТО	ЛК+ТО+(ТП)	ЛК+ТП+(ТО)
Соотношение констант МКА		$K_1 < 0$ $K_{1+2} K_2 < 0$	$K_1+K_2 < 0$ $K_{1+2} K_2 > 0$	$K_1 < 0$ $K_1+K_2 > 0$
Абсолютный минимум	θ_0	$\pi/2$	θ^*	θ^*
	E_A^0	K_1+K_2	$-K_1^2/4K_2$	$-K_1^2/4K_2$
Локальный минимум	θ_0	-	-	-
	E_A^0	-	-	-
Абсолютный максимум	θ_0	0; π	0; π	$\pi/2$
	E_A^0	0	0	K_1+K_2
Локальный максимум	θ_0	-	$\pi/2$	0; π
	E_A^0	-	K_1+K_2	0

$$\theta^* = \arcsin \sqrt{-\frac{K_1}{2K_2}}; \pi - \arcsin \sqrt{-\frac{K_1}{2K_2}}$$

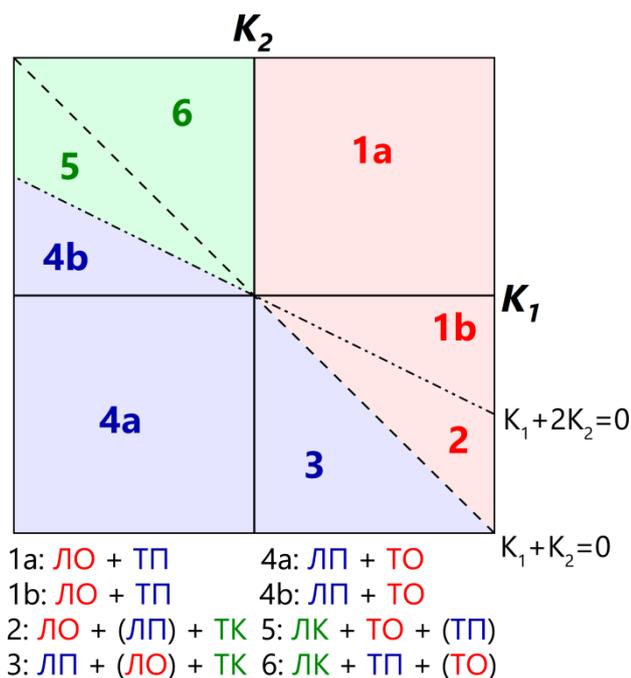


Рисунок 3.6. Диаграмма МКА кристаллов с цилиндрической магнитной симметрией

Таким образом, проведенный феноменологический анализ функции энергии МКА для кристаллов с цилиндрической симметрией позволил выделить все возможные области сочетания различных экстремумов функции. Зная конкретные экспериментальные значения первой и второй констант МКА, и пользуясь приведенными выкладками, можно с легкостью определить тип МКА и провести подробный анализ энергии МКА соединения.

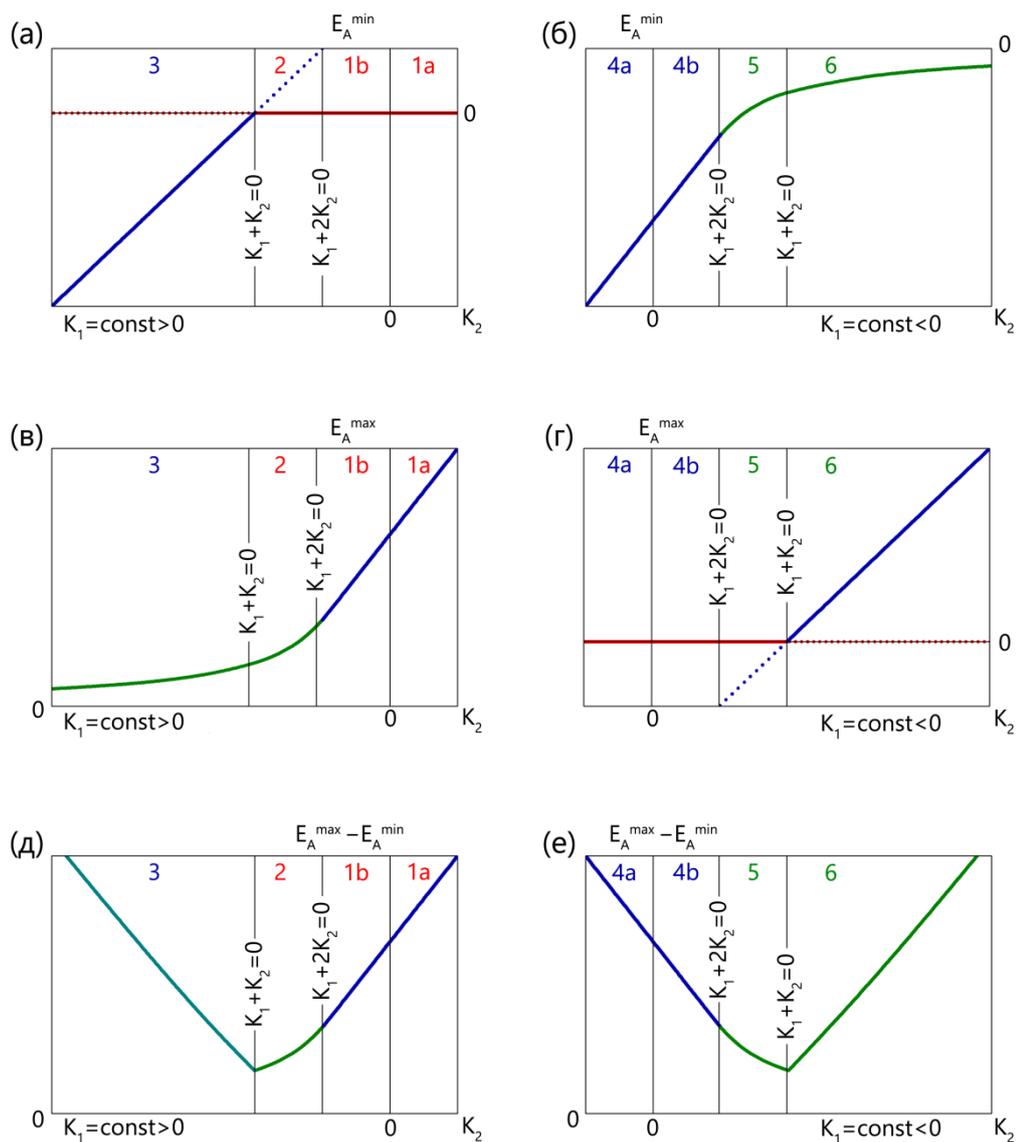


Рисунок 3.7. Зависимости величины минимумов (E_A^{min}), максимумов (E_A^{max}) и их разности ($E_A^{max} - E_A^{min}$) функции энергии МКА от величины второй константы (K_2) при постоянном значении первой константы (K_1)

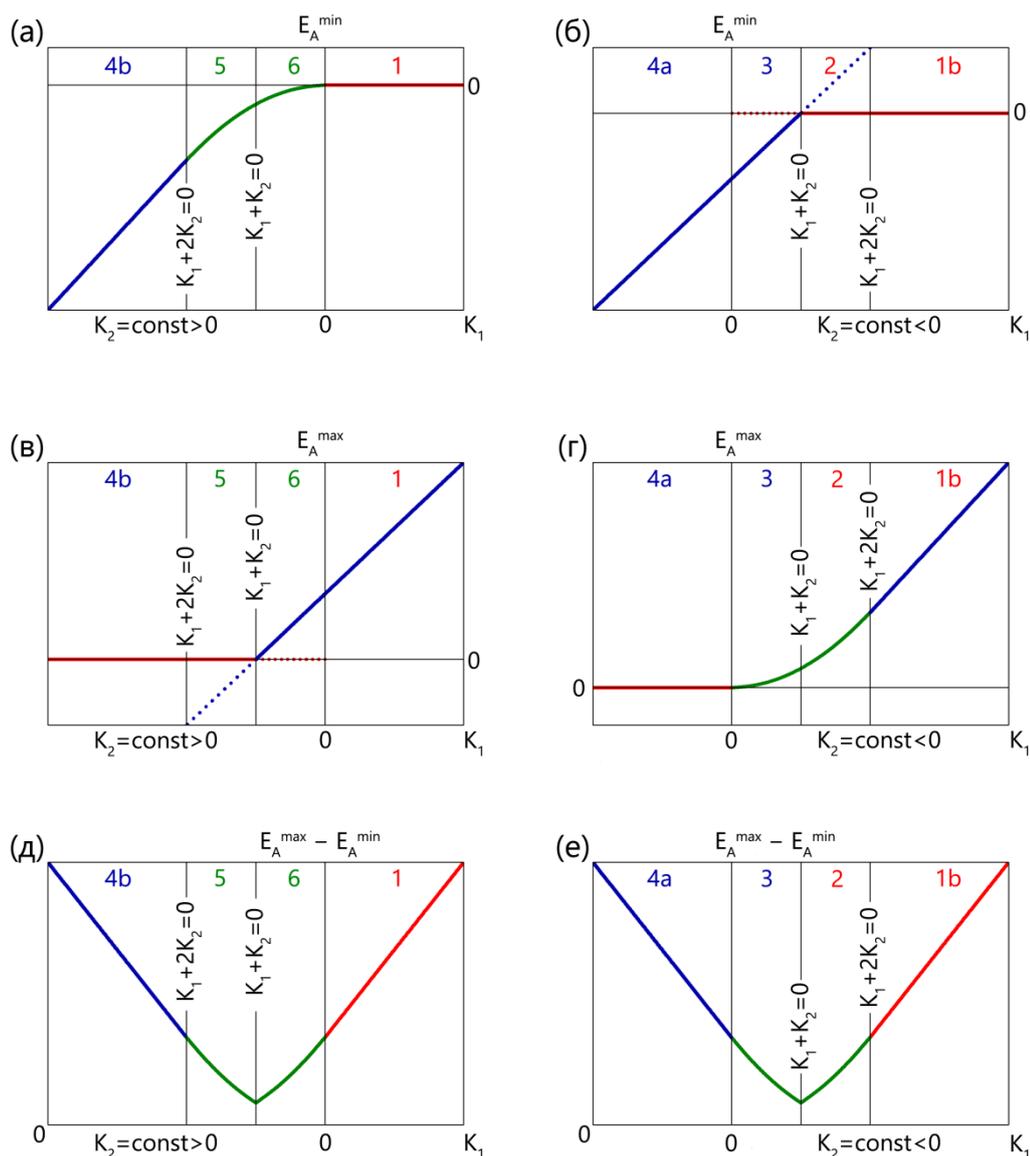


Рисунок 3.8. Зависимости величины минимумов (E_A^{\min}), максимумов (E_A^{\max}) и их разности ($E_A^{\max} - E_A^{\min}$) функции энергии МКА от величины первой константы (K_1) при постоянном значении второй константы (K_2)

3.3. Магнитные свойства соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ и $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}H_y$

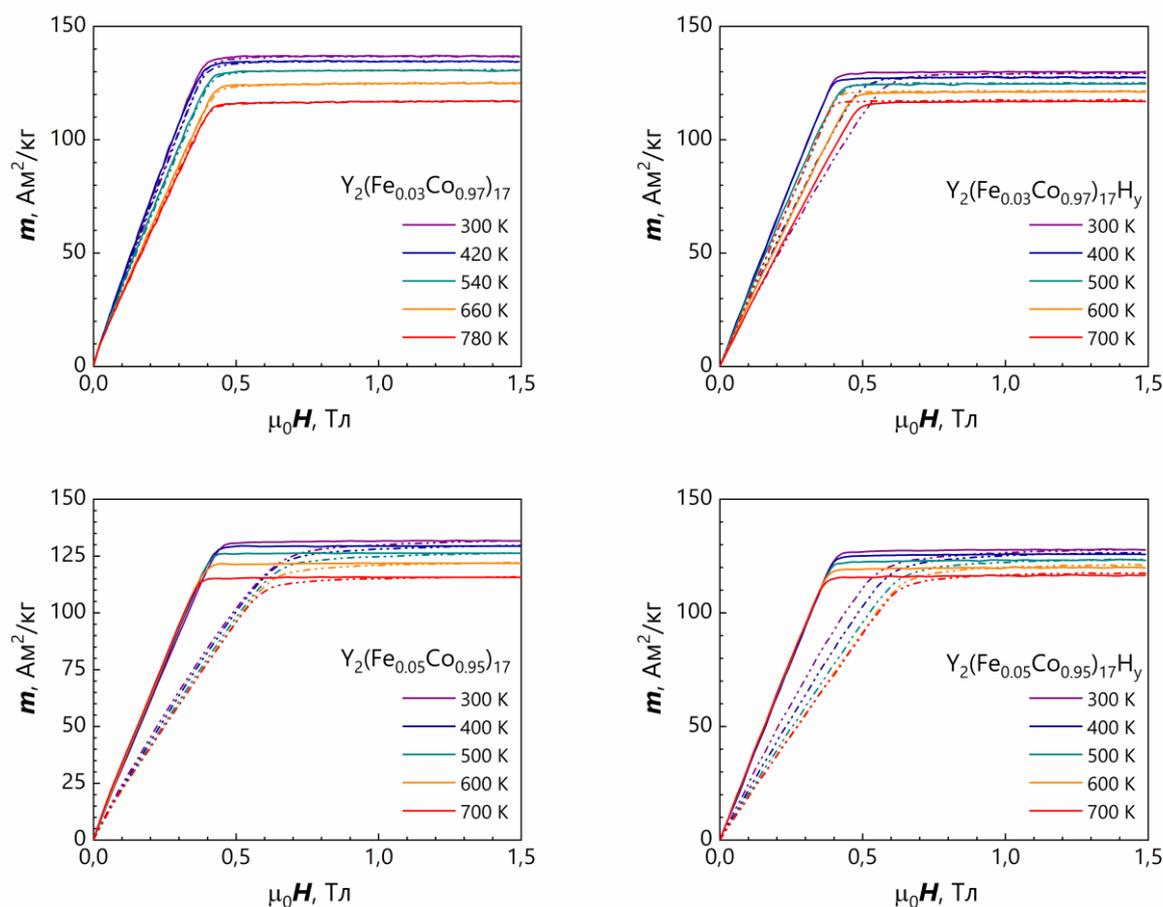
На образцах $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ и $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}H_y$ индукционным методом с помощью автоматизированного вибрационного магнитометра были измерены полевые зависимости удельной намагниченности в широком диапазоне температур $T = 100 - 923$ К. На рисунке 3.9 представлено попарное сопоставление кривых намагничивания «исходное соединение – гидрид» в высокотемпературном диапазоне для всех исследованных соединений. Сплошными линиями даны кривые, измеренные

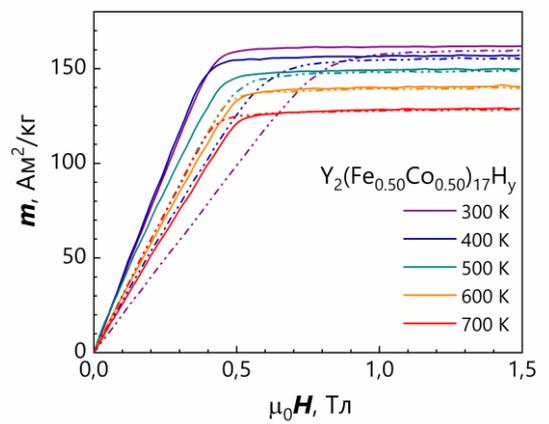
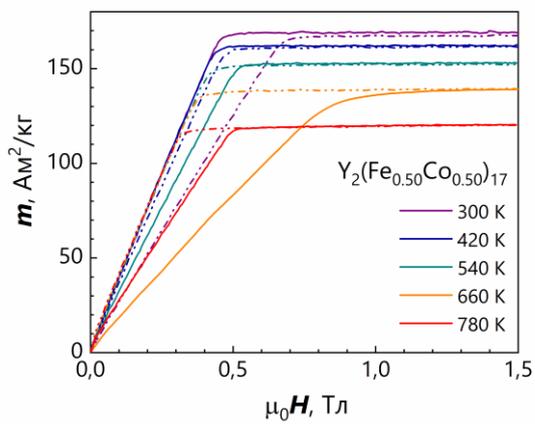
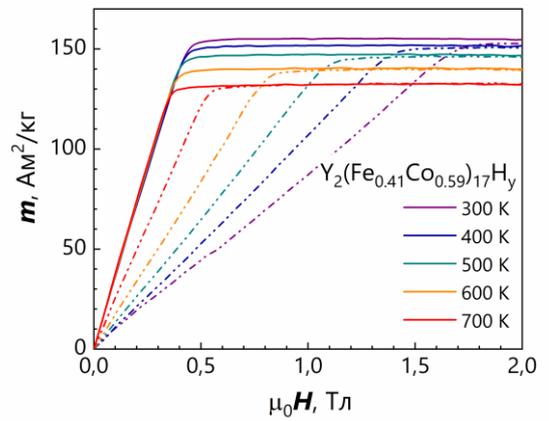
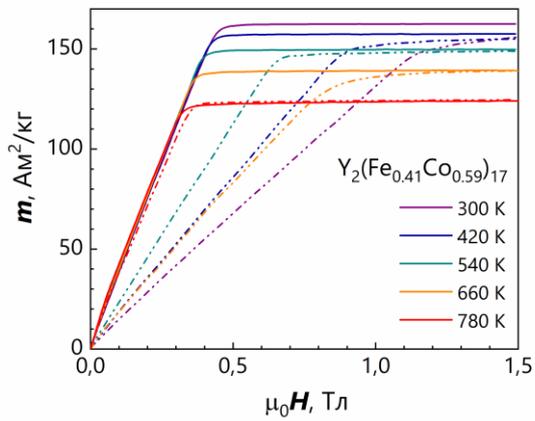
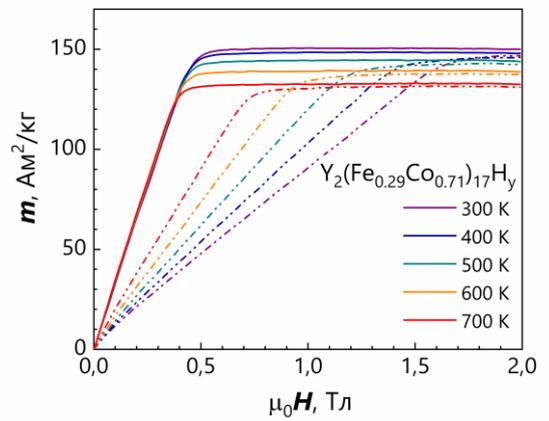
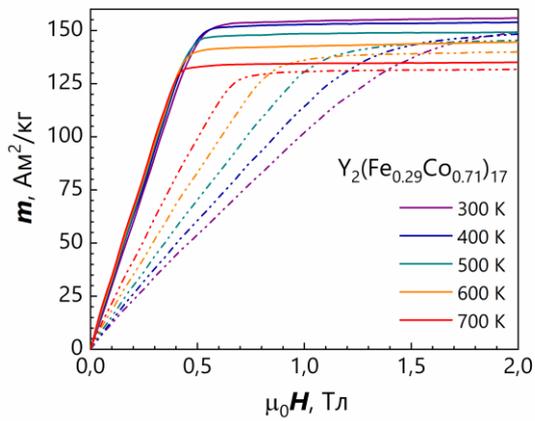
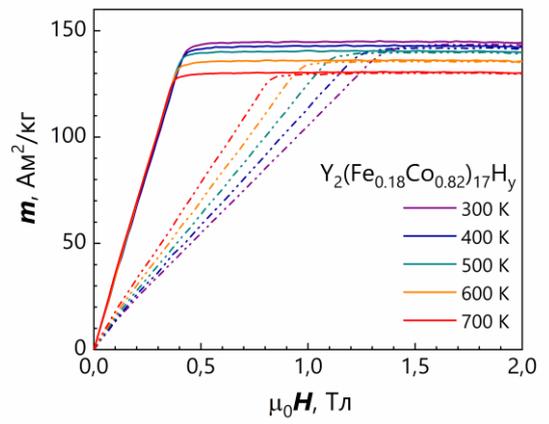
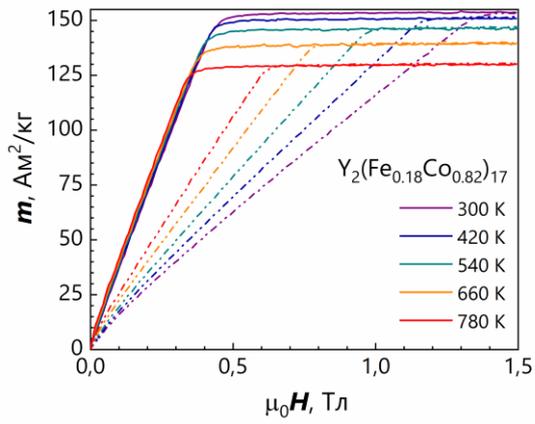
при приложении внешнего магнитного поля вдоль оси c кристалла, пунктирными линиями – перпендикулярно оси c кристалла.

Исследование показало, что образцы в интервале концентраций $0.05 < x < 0.50$ лежат при комнатной температуре в одноосной области. Образцы $x = 0.03$ и 0.53 лежат на границе одноосной области и являются переходными. Намагниченность насыщения всех образцов слегка снижается после гидрирования, чему будет уделено отдельное внимание в разделе 3.4.

Исходное соединение $Y_2(Fe_{0.03}Co_{0.97})_{17}$ практически изотропно, что видно из его кривых намагничивания. Небольшая анизотропия наблюдается лишь при низких температурах. После гидрирования у образца появляется выраженная анизотропия типа «легкая ось», а также наблюдается СПП.

У исходного и гидрированного образца $Y_2(Fe_{0.05}Co_{0.95})_{17}$ наблюдается анизотропия типа «легкая ось», величина которой медленно растет с ростом температуры.





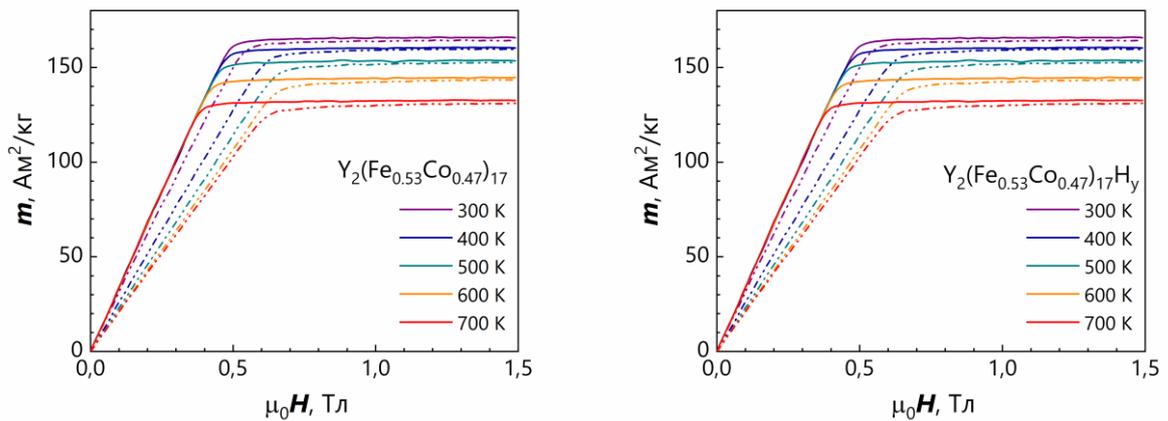


Рисунок 3.9. Сопоставление кривых намагничивания исходных $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ и гидрированных $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}H_y$ соединений в высокотемпературном интервале. Сплошными линиями даны кривые \parallel оси c , пунктирными линиями – \perp оси c .

Образцы с $x = 0.18, 0.29, 0.41, 0.50$ обладают анизотропией типа «легкая ось» в широком интервале температур. Величина анизотропии уменьшается с ростом температуры. Для образцов 0.41 и 0.50 виден СПП.

Соединение $Y_2(Fe_{0.53}Co_{0.47})_{17}$ имеет анизотропию типа «легкая ось», величина которой растет от практически нулевого значения при комнатной температуре до положительных значений при высоких температурах.

На основе полученных экспериментальных кривых намагничивания (рисунок 3.9) были рассчитаны магнитные параметры соединений – удельная намагниченность насыщения m_s , первая и вторая константы МКА $K_{1,2}$. С появлением и широким распространением магнитных материалов на основе редкоземельных интерметаллидов, обладающих крайне высокими значениями МКА, основным и самым надежным методом определения значений констант МКА соединений стал модифицированный метод Сексмита-Томпсона [45]. Для расчета значений констант МКА по данному методу на монокристаллических образцах получают экспериментальные кривые намагничивания вдоль основных кристаллографических направлений a , b , c , после чего экспериментальные данные аппроксимируют теоретическими кривыми намагничивания, рассчитанными путем минимизации полной энергии кристалла во внешнем магнитном поле. Для образцов, относящихся к цилиндрической магнитной симметрии, ход кривых вдоль кристаллографических направлений a и b полностью совпадает, поэтому приводятся только две кривые намагничивания.

Как отмечается в работе [60], в исходных расчетах по методу Сексмита-Томпсона процесс намагничивания рассматривается только в модели вращения вектора намагниченности, а в полной энергии кристалла учитывается лишь энергия МКА и энергия во внешнем магнитном поле. Возможность присутствия в образце магнитной доменной структуры при этом не учитывается. В методе магнитных фаз Нееля [61] при этом рассматривается одновременно два процесса намагничивания: механизм вращения вектора намагниченности и механизм смещения доменных границ магнитных фаз. В работах [62-63] предложен численный метод расчета кривых намагничивания монокристаллов с любым типом МКА, базирующийся на модифицированном методе фаз Нееля. На основе данного метода авторами работ [60, 62-63] была создана программа для расчета кривых намагничивания магнетиков с любым типом МКА [64]. С помощью этой программы в работе [60] авторами получены моделированные кривые намагничивания вдоль трудного направления для образцов с цилиндрической магнитной симметрией со всеми возможными типами МКА. Величины первой и второй констант МКА для образцов с МКА типа «легкая ось» определяются с помощью следующих аналитических выражений:

$$K_1 = \frac{1}{2}(a - N)M_s^2$$

$$K_2 = \frac{\operatorname{tg}\alpha \cdot M_s^4}{4}$$
(3.10)

где M_s – намагниченность насыщения, N – фактор размагничивания, а параметры a и α определяются из кривых намагничивания в трудном направлении, перестроенных в координатах H/M (M^2). Аналогично для образцов с МКА типа «легкая плоскость» значения первой и второй константы МКА могут быть найдены с помощью следующих выражений:

$$K_1 = \frac{1}{2}(-a - \operatorname{tg}\alpha \cdot M_s^2 + N)M_s^2$$

$$K_2 = \frac{\operatorname{tg}\alpha \cdot M_s^4}{4}$$
(3.11)

Для образцов с МКА типа «легкий конус» применимы оба выражения (3.10) и (3.11) в зависимости от направления прикладываемого поля. Алгоритм определения параметров a и α для случаев различных типов МКА соединений подробно описан в работе [60].

Таким образом, расчет констант МКА на основе экспериментальных кривых намагничивания (рисунок 3.9) в текущей работе проводился по модифицированному методу Сексмита-Томпсона [45] с учетом размагничивающего фактора образца, по алгоритму, описанному в работе [60]. Фактор размагничивания N брался равным фактору размагничивания образца сферической формы $N = 1/3$ и корректировался на основе кривых вдоль легкого направления. Для этого кривые вдоль легкого направления перестраивались в координатах истинного магнитного поля $M(H_i)$ с применением следующего выражения [65]:

$$H_i = H_e - NM \quad (3.12)$$

где H_e – внешнее магнитное поле, H_i – истинное магнитное поле, M – намагниченность образца. Фактор размагничивания N в (х) варьировался от эталонного значения $1/3$ вверх или вниз до тех пор, пока ход первой части перестроенной кривой вдоль легкого направления $M(H_i)$ не будет совпадать с осью ординат. Скорректированный таким образом фактор размагничивания брался как фактор размагничивания вдоль оси c кристалла – N_z . Факторы размагничивания вдоль осей x и y кристалла определялись по следующему соотношению:

$$N_x = N_y = \frac{1 - N_z}{2} \quad (3.13)$$

Для ускорения расчетов и увеличения точности определения значений констант МКА была разработана программа [B2], позволяющая автоматически обрабатывать экспериментальные кривые намагничивания образцов с цилиндрической магнитной симметрией и рассчитывать на их основе значения первой и второй констант МКА.

С помощью описанного алгоритма и программы были получены расчетные значения магнитных параметров соединений – намагниченности насыщения M_s , первой и второй константы МКА $K_{1,2}$. Результаты магнитных измерений и расчетов магнитных параметров исходных соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ были представлены нами в работе [A1]. Аналогичные результаты для гидрированных соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}H_y$, а также их сопоставление с исходными соединениями, были представлены нами в работе [A2].

Далее в текущем разделе будут приведены и подробно проанализированы температурные и концентрационные зависимости магнитных параметров всей исследованной серии. Анализ влияния процесса гидрирования будет дан в разделе 3.4.

На рисунке 3.10 представлена серия графиков расчетных магнитных параметров для исходных соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$. Рисунок 3.10(а) содержит температурные зависимости первой константы анизотропии K_1 всех исследованных соединений.

Для образцов $x = 0.18, 0.29, 0.41, 0.50$ в середине одноосного интервала значения первой константы МКА положительны и падают с ростом температуры. Для образцов 0.41 и 0.50 это вызывает четко выраженный СПП. Для образца $Y_2(Fe_{0.05}Co_{0.95})_{17}$ значение константы МКА K_1 растет с ростом температуры и кривая $K_1(T)$ достигает точки перегиба при температуре $T \sim 700$ К. Образец $Y_2(Fe_{0.03}Co_{0.97})_{17}$ на левом краю одноосной области – изотропен. Его значения K_1 чуть больше нуля в низкотемпературной области и достигают близких к нулю значений уже при комнате. Образец $Y_2(Fe_{0.53}Co_{0.47})_{17}$ на правом краю одноосной области обладает практически нулевой анизотропией при комнате. При увеличении температуры для образца наблюдается небольшой рост значений первой константы МКА и быстрый выход зависимости на плато. Подробный анализ температурных зависимостей констант МКА и СПП будет дан в разделе 3.5.

На рисунке 3.10(б) представлена концентрационная зависимость первой константы МКА $K_1(x)$. Значение константы анизотропии растет с ростом x от нулевых значений для $x = 0.03$ вплоть до максимума для $x = 0.29$, после чего рост сменяется падением вплоть до близких к нулю значений для $x = 0.53$. Полученная форма зависимости $K_1(x)$ хорошо согласуется с результатами работ [15, 35]. Объяснение поведения данной зависимости было дано в работе [12] с точки зрения структурных особенностей замещения железом кобальта в подрешетке.

На рисунках 3.10(в,г) представлены температурные и концентрационные зависимости второй константы МКА K_2 . Поведение второй константы МКА во многом схоже с первой. Величина константы падает с ростом температуры для всех соединений, кроме $x = 0.03$ и 0.53, характеризующихся близкой к нулю K_2 . Примечательно, что ни для одного из соединений падение значений второй константы МКА с ростом температуры не приводит к смене знака константы и переходу в отрицательную область, что расходится с данными, полученными в [35]. Это также означает, что для всех образцов данной серии будут характерны СПП типа «легкая ось» - «легкий конус» - «легкая плоскость» через области 5 и 6 диаграммы МКА (рисунок 3.6). Также величина K_2 растет с ростом концентрации железа и достигает максимума для образца $x = 0.29$, аналогично первой константе МКА. Значение второй константы МКА для образца

$x = 0.29$ ощутимо больше соседних образцов, за счет чего наблюдается более острый максимум на зависимости $K_2(x)$, нежели чем на $K_1(x)$.

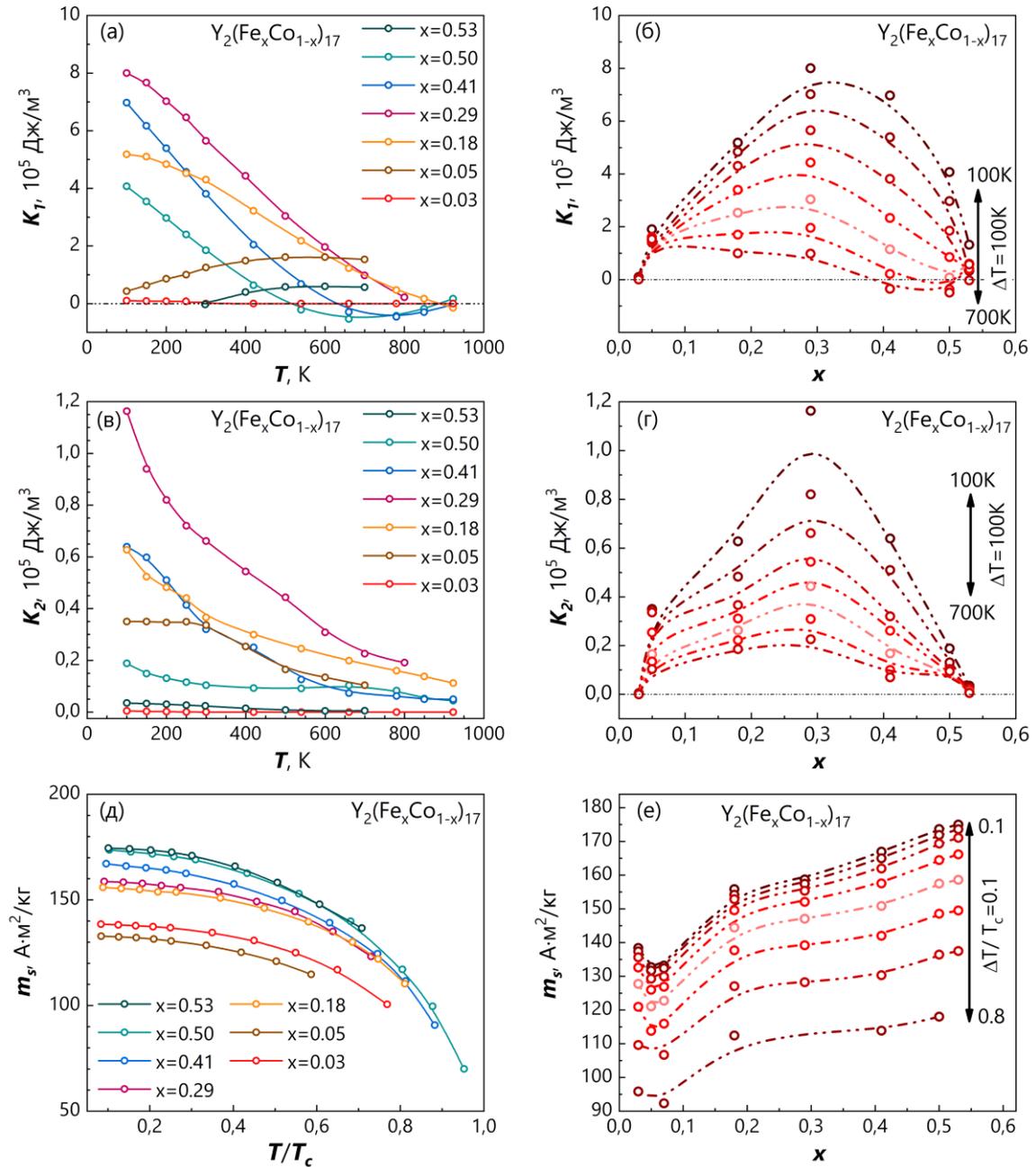


Рисунок 3.10. Магнитные параметры исходных соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$: температурные (д) и концентрационные (е) зависимости намагниченности насыщения; температурные (а, в) и концентрационные (б, г) зависимости первой и второй константы МКА

На рисунке 3.10(д) представлены зависимости удельной намагниченности насыщения m_s образцов серии от приведенной температуры T/T_c . Они имеют стандартную для ферромагнетиков форму – намагниченность падает с ростом

температуры. Подробный анализ данных зависимостей для пар «исходный образец – гидрид» будет дан в следующем разделе 3.4.

На рисунке 3.10(е) представлены концентрационные зависимости удельной намагниченности насыщения образцов. Из зависимостей видно, что намагниченность насыщения растет с ростом x вдоль всего одноосного интервала, что согласуется с результатами, полученными в работах [9, 35]. Примечателен характерный минимум на зависимостях $m_s(x)$ в диапазоне $0.03 \leq x \leq 0.07$. Для проверки существования данного минимума на зависимость была нанесена еще одна точка, соответствующая образцу $x = 0.07$. Минимум существует для всех исследованных температур в диапазоне $T = 100 - 923$ К, и может быть связан с тем, что в данной точке осуществляется концентрационный переход в область анизотропии типа «легкая ось». Стоит отметить, что аналогичный минимум для образца $x = 0.05$ был обнаружен в работе [15]. В прочих работах, посвященных серии $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ минимум оставался невидим, так как данный узкий регион концентраций обходился за счет крупного шага по x .

Аналогичные расчеты и анализ были произведены для гидрированных образцов $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}H_y$. Соответствующий набор графиков представлен на рисунке 3.11. На рисунке 3.11(а) представлены температурные зависимости первой константы МКА K_1 . Для гидрированных образцов зависимости имеют схожий с исходными образцами характер. Для соединений с $x = 0.18 - 0.50$ значение первой константы МКА падает с ростом температуры, в результате чего у соединений 0.41 и 0.50 происходит СПП, аналогичный переходу у исходных соединений, но с чуть более высокой температурой перехода. Для образца $x = 0.03$ наблюдается анизотропия типа «легкая ось» с положительной первой константой МКА и СПП при $T \sim 500$ К, в то время как у исходного образца наблюдалась крайне слабая анизотропия со значениями первой и второй константы МКА близкими к нулю. Для образца $x = 0.05$ наблюдается температурное поведение первой константы МКА $K_1(T)$, аналогичное исходному соединению, но с меньшими значениями K_1 – анизотропия образца растет с ростом температуры и достигает постоянных значений при $T \sim 700$ К.

На рисунке 3.11(б) представлена концентрационная зависимость первой константы МКА K_1 . Она имеет аналогичную исходным образцам форму – значения K_1 растут с ростом x вплоть до максимума в середине одноосного диапазона, после чего начинают падать. Однако максимум данной зависимости сместился вправо и наблюдается для

образца $x = 0.41$, в то время как на исходных образцах он наблюдался на образце $x = 0.29$. Влияние гидрирования на анизотропию каждого отдельного соединения будет рассмотрено в разделах 3.4 и 3.5.

На рисунке 3.11(в) представлена температурная зависимость второй константы МКА K_2 . Процесс гидрирования вызвал ряд примечательных изменений для данных зависимостей. Для образца $x = 0.03$ значения K_2 стали отличными от нуля и сложным образом зависят от температуры. Для образцов $x = 0.50$ и 0.53 наблюдается уменьшение значений второй константы МКА с ростом температуры вплоть до пересечения линии $K_2 = 0$ и перехода в отрицательную область. Однако самым примечательным является образец $x = 0.41$, для которого гидрирование полностью изменило знак второй константы анизотропии на отрицательный. Для этого же образца характерно самое большое увеличение первой константы МКА (рисунок 3.11(б), смещение максимума). Вторая константа анизотропии этого образца падает по модулю с ростом температуры и переходит в область положительных значений при высокой температуре.

На рисунке 3.11(г) представлена концентрационная зависимость $K_2(x)$ для гидридов. Зависимость имеет сложный характер из-за того, что для образца $x = 0.41$ константа МКА K_2 поменяла знак.

На рисунке 3.11(д,е) представлены температурные и концентрационные зависимости удельной намагниченности насыщения. Они демонстрируют схожие с исходными образцами закономерности. На концентрационной зависимости (рисунок 3.11(е)) также наблюдается характерный минимум, описанный ранее для исходных составов (рисунок 3.10(е)).

По результатам проведенного анализа можно сделать следующие выводы. Для исходных соединений все выявленные закономерности совпадают с результатами, полученными ранее для данной серии, за исключением нескольких поправок, описанных в тексте. Серия обладает рядом СПП как для образцов из середины одноосного интервала ($x = 0.41, 0.50$), так и для некоторых низкоанизотропных образцов на краях одноосного интервала. Среди них СПП для соединения $x = 0.50$ упоминался в работе [9]. Процесс гидрирования для образцов серии $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ вызывает изменения магнитных характеристик соединений и их температурного поведения с сохранением общих закономерностей зависимостей. Подробный анализ влияния процесса гидрирования на магнитные свойства образцов будет дан в разделе 3.4.

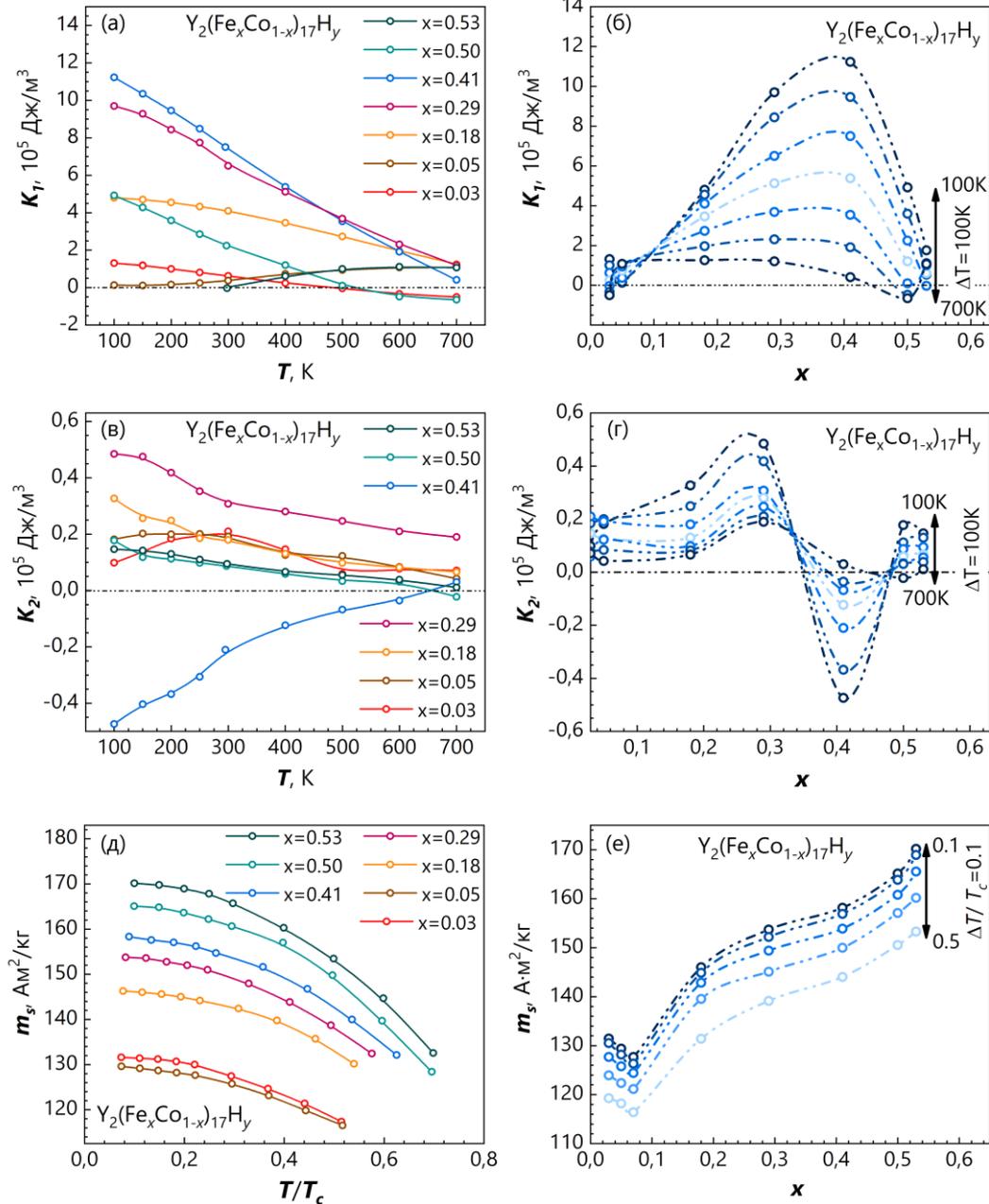


Рисунок 3.11. Магнитные параметры гидрированных соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}H_y$: температурные (д) и концентрационные (е) зависимости намагниченности насыщения; температурные (а, в) и концентрационные (б, г) зависимости первой и второй константы МКА

3.4. Анализ влияния процесса гидрирования на магнитные свойства образцов серии $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$

В данном разделе представлено сопоставление магнитных свойств исходных соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ и их гидридов. На рисунке 3.12 и 3.13 приведены концентрационные зависимости намагниченности насыщения и первой константы МКА для исходных соединений и соответствующих им гидридов при температуре 300 К. Из

сопоставления намагниченностей (рисунок 3.12) видно, что для всех исследованных образцов намагниченность насыщения после гидрирования немного уменьшилась. Данное явление можно объяснить тем, что водород при гидрировании данных соединений заполнял только октаэдрические пустоты. В итоге параметр решетки a увеличился после гидрирования. В то же время параметр c слегка уменьшился после гидрирования для всех соединений (рисунок 3.2). Параметр c напрямую влияет на гантели Co-Co и Fe-Fe в подрешетке квазибинарного $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$, а именно они ответственны за магнитный момент в данном соединении. Итоговое сокращение значения намагниченности варьируется от образца к образцу и составляет в среднем порядка 4%.

На рисунке 3.13 представлено сопоставление первой константы анизотропии образцов при температуре 300 К. Видно, что ощутимые изменения в анизотропии были получены только для образца $x = 0.41$ (увеличение на 0.4 МДж/м^3). Для образцов $x = 0.18, 0.50$ анизотропия незаметно уменьшилась/увеличилась соответственно. Для образца $x = 0.29$ наблюдается видимое увеличение константы анизотропии на величину порядка 0.1 МДж/м^3 . Образец $x = 0.03$ в результате гидрирования перешел из изотропного состояния с практически не различимым ходом кривых вдоль легкого и трудного направления (рисунок 3.9) в анизотропное состояние с небольшой МКА типа «легкая ось» и положительным значением первой константы МКА.

В работе [47] анизотропию редкоземельных соединений напрямую связывают с соотношением параметров решетки c/a . В данном случае, очевидно, что влияние гидрирования на анизотропию носит комплексный характер, так как изменение параметра c/a описывается линейной зависимостью от концентрации железа в подрешетке (рисунок 3.4).

Следует отметить, что наиболее важным в данном случае является увеличение анизотропии для соединений $x = 0.29, 0.41$. Для прочих соединений изменение значений первой константы МКА крайне мало и близко к погрешности определения значений самой константы. В случае низкоанизотропных соединений $x = 0.03, 0.05, 0.53$ дополнительно накладывается погрешность, связанная со сложностью ориентировки данных образцов в магнитной системе. Соединения $x = 0.29, 0.41$ лежат в середине одноосного интервала, а также справа от обнаруженного ранее структурного перехода

при $x \sim 0.22$ (рисунок 3.2) и именно для них наблюдается наибольшее увеличение МКА в результате процесса гидрирования.

Из анализа научных работ, посвященных влиянию легких атомов внедрения на магнитные свойства редкоземельных интерметаллидов известно, что синтез таких образцов всегда приводит к увеличению объема элементарной ячейки соединения, что в свою очередь может приводить к усилению обменного взаимодействия и, как следствие, к увеличению температуры Кюри соединений. Для проверки этого утверждения, и оценки температуры Кюри исследуемых соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ до и после процесса гидрирования, был проведен анализ температурных зависимостей намагниченности насыщения (рисунок 3.10(д), 3.11(д)).

Ход кривой $m_s(T)$ традиционно описывается с помощью двух приближений: закона Блоха либо теории молекулярного поля. Закон Блоха был применен в ряде работ [66-68] для описания формы кривой $m_s(T)$ и записывается в следующей форме:

$$M_s(T) = M_s(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^\alpha \right] \quad (3.14)$$

где $M_s(0)$ – спонтанная намагниченность, α – показатель степени Блоха, равный $3/2$ в идеальном модельном случае. При анализе экспериментальной кривой $m_s(T)$ он является параметром аппроксимации.

Выражение Блоха (3.14) было применено для анализа полученных кривых $m_s(T)$ в данной работе. Несмотря на то, что закон Блоха хорошо описывает экспериментальные данные и дает значения α порядка $1.2 - 1.5$, он дает очень плохие предсказания по температуре Кюри, отличающиеся для исходных образцов от экспериментальных данных [9] на $100-400$ К. С другой стороны, теория молекулярного поля дает ответы на вопрос о параметрах, которые необходимы для описания кривой $m_s(T)$, однако не описывает правильно её форму.

В работе [69] Кузьмин предложил аналитическое выражение для описания зависимости $m_s(T)$ в следующей форме:

$$m(\tau) = [1 - s\tau^{3/2} - (1 - s)\tau^p]^{1/3} \quad (3.15)$$

Здесь $m = M_s/M_0$ – относительная намагниченность, M_0 – спонтанная намагниченность в точке 0 К, $\tau = T/T_c$ – относительная температура, $p = 5/2$, а s – подгоночный параметр аппроксимации, варьирующийся в интервале от 0 до $5/2$.

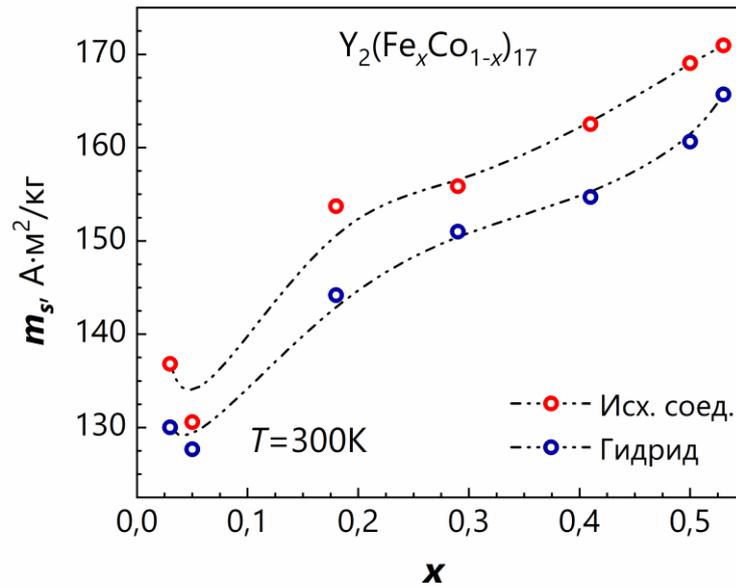


Рисунок 3.12. Сопоставление намагниченности насыщения исходных соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ и соответствующих им гидридов при температуре 300 К

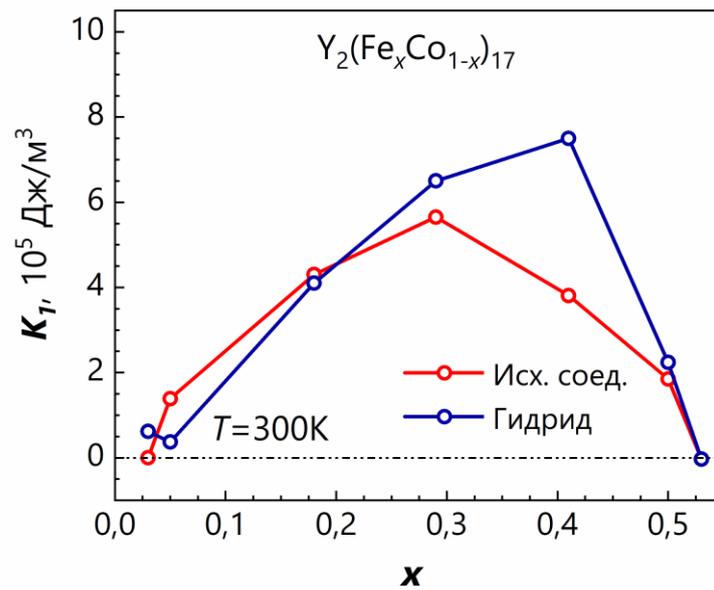


Рисунок 3.13. Сопоставление первой константы МКА исходных соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ и соответствующих им гидридов при температуре 300 К

Выражение (3.15) было использовано автором [69] для описания хода кривых $m_s(T)$ большого числа ферромагнетиков, а также было использована позднее в работах [70-71] для анализа температурных зависимостей намагниченности.

В данной работе мы использовали выражение (3.15) для аппроксимации экспериментальных данных $m_s(T)$ и получения приближенных оценочных значений

температуры Кюри соединений. Для этого параметры M_0 , s , T_c варьировались так, чтобы наилучшим образом описать ход экспериментальной кривой $m_s(T)$. Результат описанной процедуры приведен на рисунке 3.14. Итоговые оценочные значения температуры Кюри T_c представлены в подписях к кривым.

Выражение (3.15) хорошо описывает экспериментальные кривые $m_s(T)$. На основе оценочных значений температуры Кюри была построена концентрационная зависимость для исходных и гидрированных соединений (рисунок 3.15). Дополнительно на график в виде пунктирной линии была добавлена зависимость $T_c(x)$ для соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ из работы [9]. Видно, что проведенная оценка дала заниженные результаты (отклонение порядка 60 К). Это можно объяснить тем, что точность проведения оценки параметров на основе аппроксимации крайне чувствительна к количеству исходных экспериментальных данных.

Из рисунков 3.14 и 3.15 можно заметить, что температура Кюри соединений увеличились в результате процесса гидрирования, как и предполагалось ранее. Относительное увеличение температуры Кюри уменьшается с ростом относительного содержания железа в решетке x , что можно объяснить как общим уменьшением температуры Кюри с ростом x , так и увеличением относительного заполнения температурного диапазона экспериментальными точками, что увеличивает точность оценки.

В таблице 3.3 представлены результаты оценки температуры Кюри для исходных и гидрированных соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$. На основе полученных значений был рассчитан обменный параметр соединений по следующей формуле:

$$A = \frac{kT_c}{a} \quad (3.16)$$

где k – постоянная Больцмана, a – параметр решетки. Значения параметра решетки для соединений были взяты из результатов рентгенофазового исследования (таблица 3.1).

Рассчитанные значения обменного параметра также были занесены в таблицу 3.3. Они будут использованы позднее для расчета поверхностной плотности энергии доменных границ. Итоговые теоретические зависимости $m_s(T)$, построенные с помощью выражения (3.15) (рисунок 3.14) будут использованы в разделе 3.5 для анализа температурных зависимостей констант МКА.

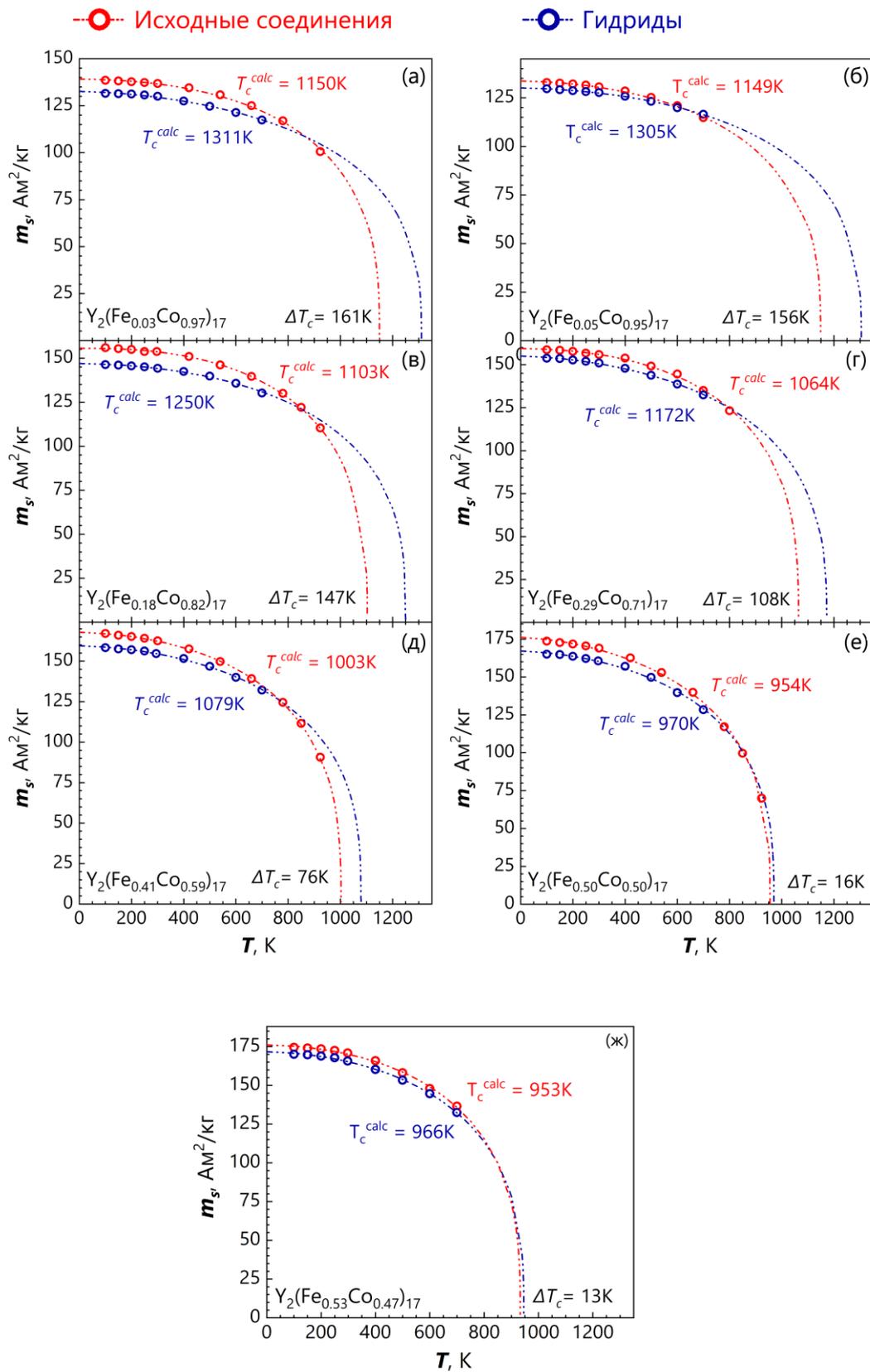


Рисунок 3.14. Аппроксимация экспериментальных температурных зависимостей $m_s(T)$ с применением модели Кузьмина [69]. В подписях указаны финальные оценочные значения температуры Кюри образцов

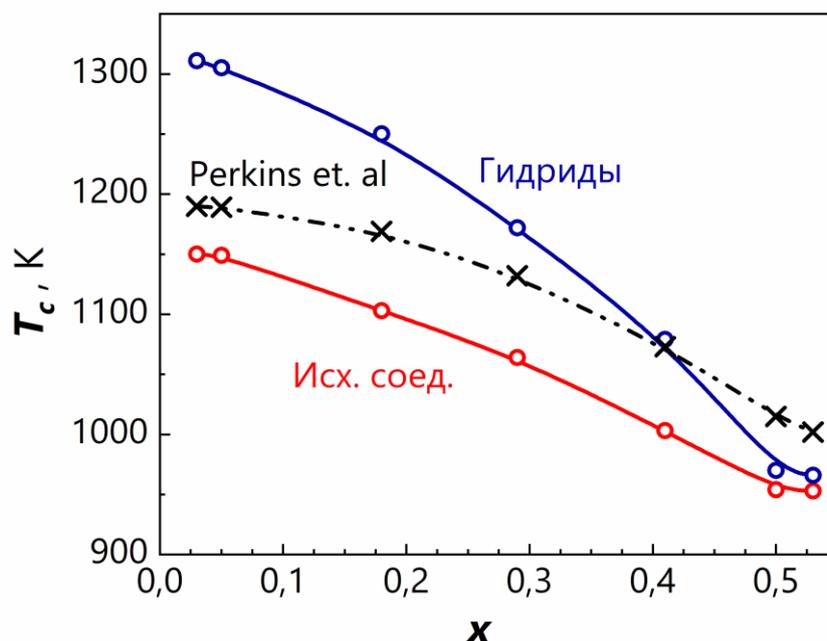


Рисунок 3.15. Концентрационная зависимость расчетных значений температуры Кюри соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ и $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}H_y$. Пунктиром добавлены экспериментальные значения для исходных соединений из работы [9]

Таблица 3.3. Оценочные значения температуры Кюри и рассчитанные значения обменного параметра соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ и их гидридов

Соединение	Оценка температуры Кюри T_c , К		Обменный параметр A , 10^{-11} Дж/м	
	Исходное соединение	Гидрид	Исходное соединение	Гидрид
$Y_2(Fe_{0.03}Co_{0.97})_{17}$	1150	1311	1.898	2.160
$Y_2(Fe_{0.05}Co_{0.95})_{17}$	1149	1305	1.895	2.148
$Y_2(Fe_{0.18}Co_{0.82})_{17}$	1103	1250	1.819	2.055
$Y_2(Fe_{0.29}Co_{0.71})_{17}$	1064	1172	1.752	1.925
$Y_2(Fe_{0.41}Co_{0.59})_{17}$	1003	1079	1.648	1.765
$Y_2(Fe_{0.50}Co_{0.50})_{17}$	954	970	1.565	1.586
$Y_2(Fe_{0.53}Co_{0.47})_{17}$	953	966	1.563	1.581

3.5. Анализ магнитокристаллической анизотропии и спин-переориентационных переходов соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ и их гидридов

Как отмечает Кой в недавней книге по магнетизму [72], температурное поведение магнитокристаллической анизотропии является очень сложным явлением. Ему посвящено большое количество научных работ, начиная с 30 годов прошлого века. Среди этих работ были и теоретические, в которых авторы пытались описать температурное поведение констант МКА в рамках модельного представления [73-81], так и экспериментальные, в которых проверялась применимость созданных моделей к реальным данным [82-85]. Первая работа в данном направлении принадлежит Акулову [73]. В ней он впервые приводит закон десятой степени, полученный им из предположения о независимых классических спинах:

$$\frac{K_1(T)}{K_1(0)} \simeq \left(\frac{m(T)}{m(0)} \right)^{10} \quad (3.17)$$

Данный закон хорошо работает только для достаточно низких температур. В своей изначальной работе Акулов сопоставил теоретические результаты с экспериментальными температурными зависимостями константы МКА железа и указал, что закон выполняется вплоть до $T \sim 0.65T_c$. В следующем году Ван Влек [74] заложил основу квантовой теории магнитокристаллической анизотропии. В своей работе 1937 года он получил закон второй степени для псевдо-дипольного Гамильтониана и закон шестой степени со сдвигом в пятую степень с ростом температуры для псевдо-квадрупольного Гамильтониана. Оба результата не согласовались с выражением (3.17), полученным Акуловым.

Интерес к данному вопросу в научной литературе вернулся лишь в 1954 году с выходом работы Зенера [75]. В ней он обобщил закон 10 степени Акулова до общего закона степени $l(l+1)/2$:

$$\kappa_l(T) \simeq m^{l(l+1)/2} \quad (3.18)$$

где κ_l - коэффициент МКА l - го порядка. В частности:

$$\begin{aligned} \kappa_4(T) &= K_1(T) + \frac{1}{11} K_2(T) \simeq m^{10} \\ \kappa_6(T) &= K_2(T) \simeq m^{21} \end{aligned} \quad (3.19)$$

Данный закон был получен им исходя из статистических классических представлений с использованием метода случайного блуждания. В своей работе он заявил о хорошей сходимости данного закона с экспериментальными данными по железу, в то время как для кобальта и никеля он не дает идеального прогноза. Позднее, в работе Карра [80] было показано, что закон $l(l+1)/2$ может быть получен без использования статистических методов исходя исключительно из представлений теории молекулярного поля. В той же работе Карр предложил корректировку к закону (3.18), учитывающую термическое расширение кристаллической решетки, с помощью которой он объяснил температурный ход кривых констант МКА для кобальта и никеля. Итоговое выражение в работе Карра имеет вид:

$$\frac{K_1(T)}{K_1(0)} \simeq \left(1 - C \cdot \frac{T}{T_c}\right) \left(\frac{m(T)}{m(0)}\right)^{l(l+1)/2} \quad (3.20)$$

где C – коэффициент термического расширения, указанный в работе Карра равным трем для кобальта и 1.74 для никеля.

Финальное квантово-механическое обобщение теории температурного поведения констант МКА было сделано в работах Каллена и Каллена [78-79], где была подтверждена справедливость закона (3.18). В работе [79] дан подробный экскурс в историю проблемы. Подробный вывод этого закона дан в книге Бирсса [86]. Для гексагональных кристаллов он имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} K_1(T) &= \left[K_1(0) + \frac{8}{7} K_2(0) + \frac{8}{7} K_3(0) \right] \zeta^3 - \left[\frac{8}{7} K_2(0) + \frac{144}{77} K_3(0) \right] \zeta^{10} \\ &\quad + \frac{8}{11} K_3(0) \zeta^{21}, \\ K_2(T) &= \left[K_2(0) + \frac{18}{11} K_3(0) \right] \zeta^{10} - \frac{18}{11} K_3(0) \zeta^{21}, \\ K_3(T) &= K_3(0) \zeta^{21}, \\ K_4(T) &= K_4(0) \zeta^{21} \\ \zeta &= \frac{m(T)}{m(0)} \end{aligned} \quad (3.21)$$

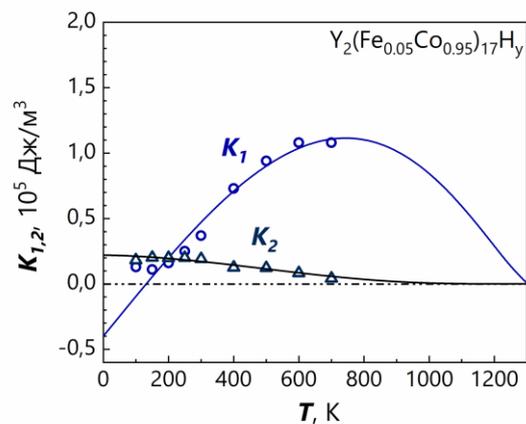
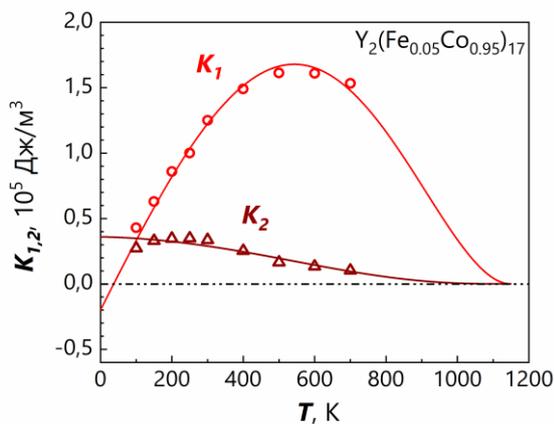
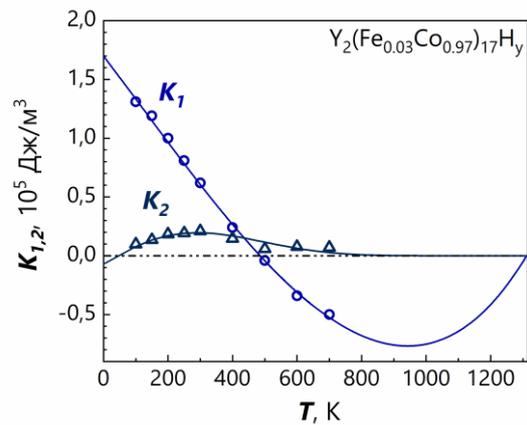
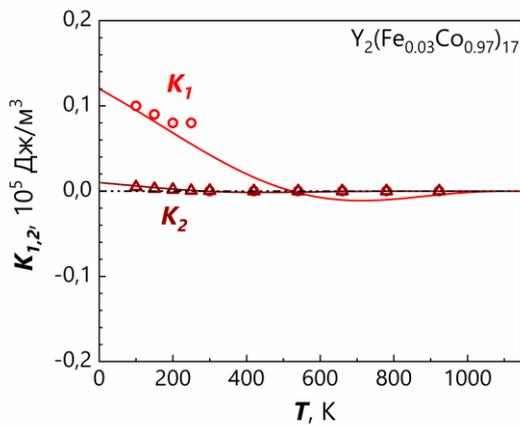
Закон степени $l(l+1)/2$, называемый в научной литературе по фамилиям основных авторов – Акулова, Зенера, Каллена и Каллена применялся в большом количестве работ

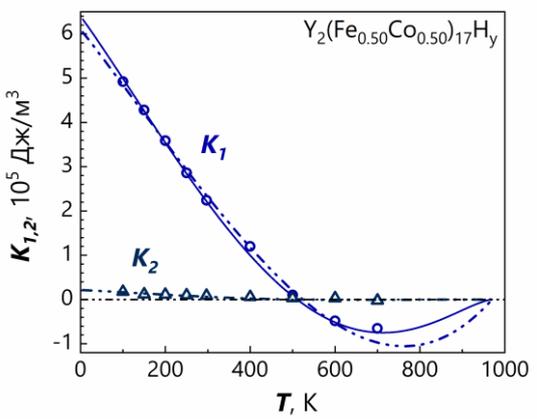
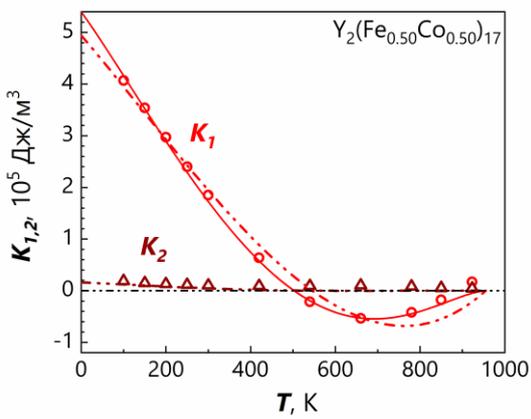
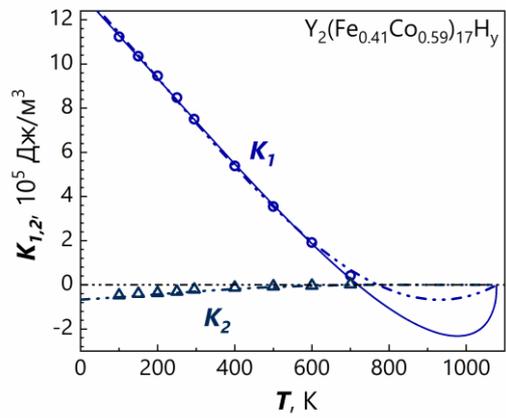
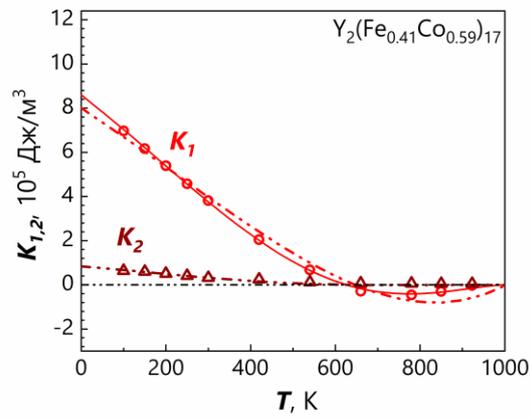
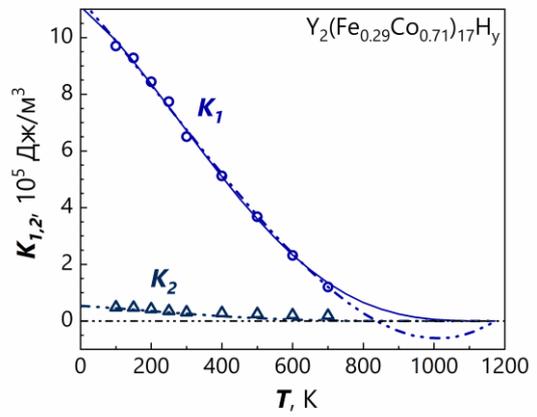
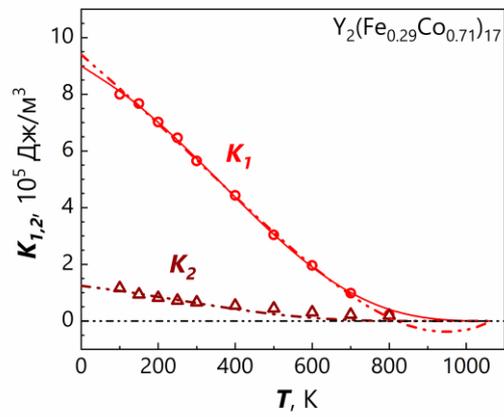
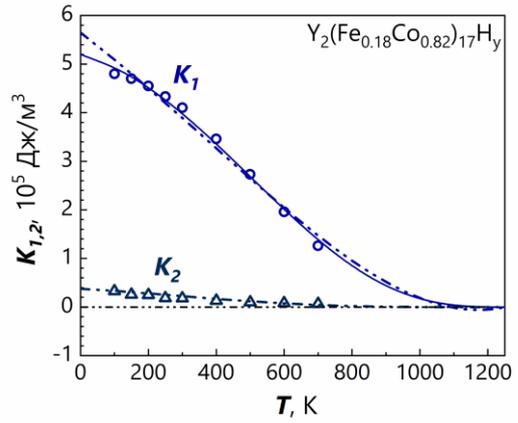
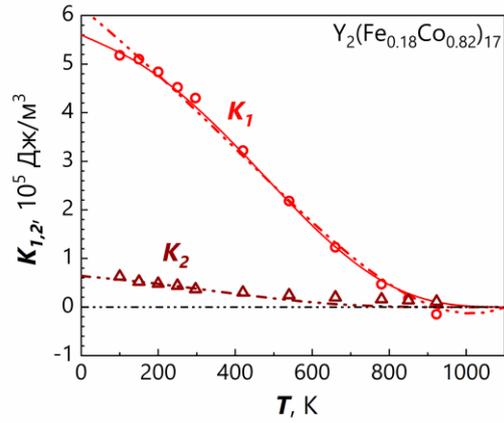
по исследованию МКА соединений для анализа экспериментальных кривых [9, 66, 82-85]. В некоторых работах применялся вариант выражения, записанный Карром, с поправкой на термическое расширение решетки (3.20). Примечательно, что авторы некоторых работ сообщали о хорошей согласованности закона с экспериментальными данными, в то время как другие авторы отмечают расхождение в показателях теоретически рассчитанной и экспериментально определенной степени в выражении (3.18).

В работе [9] авторами представлены температурные зависимости констант МКА соединений Y_2Fe_{17} , Y_2Co_{17} , а также некоторых квазибинарных соединений из серии $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$. Температурный ход кривых для первой константы МКА соединений Y_2Fe_{17} и Y_2Co_{17} был проанализирован с использованием выражения Карра (3.20). Коэффициент термического расширения решетки C подбирался так, чтобы наилучшим образом описать экспериментальные данные. Как сообщают авторы, $C \approx 1.5$ дал наилучший результат для соединения с кобальтом и $C \approx 0.7$ для соединения с железом. Однако также стоит отметить, что для кривой $K_1(T)$ соединения Y_2Co_{17} аппроксимация дала СПП, который не наблюдался экспериментально. Для квазибинарных соединений анализ не был представлен в работе.

На рисунке 3.16 представлены полученные температурные зависимости первой и второй констант МКА, сгруппированные для каждого отдельного соединения $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ и $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}H_y$. Точками на рисунках представлены значения констант МКА, рассчитанные из экспериментальных кривых намагничивания, показанные ранее на рисунках 3.10(а,в) и 3.11(а,в). В первую очередь, температурные зависимости первой и второй констант МКА для соединений из середины одноосного ряда с достаточно большими значениями МКА ($x = 0.18 - 0.50$) были проанализированы в рамках стандартной модели Акулова-Зенера с дополнительным учетом термического расширения по Карру. Для этого было использовано выражение (3.21) с учетом только первых двух констант МКА, а также выражение (3.20). Значения констант МКА $K_{1,2}$ в точке $T = 0$, а также значение коэффициента термического расширения C варьировались так, чтобы наилучшим образом описать экспериментальные данные. Результат аппроксимации экспериментальных данных представлен на рисунке 3.16 в виде пунктирных линий. Итоговые значения параметра C лежат в интервале от 1.15 до 1.85 и растут с ростом x , что согласуется с полученным в работе [9] значением 1.5.

Как можно увидеть из рисунка 3.16, теоретическая модель неплохо сходится с экспериментальными значениями. Однако для некоторых зависимостей она плохо описывает их кривизну, особенно в областях самых низких и самых высоких температур. Кроме того, для всех проанализированных соединений обработка в рамках модели Акулова-Зенера предсказала высокотемпературный СПП. В связи с этим, возникла идея «свободной» аппроксимации температурных зависимостей, где в рамках модели также варьируется показатель степени, как особенно часто делалось в ранних работах по обработке температурных зависимостей констант МКА. Результат такой аппроксимации представлен на рисунке 3.16 в виде сплошных линий. Для образцов в интервале $x = 0.18 - 0.50$ для второй константы МКА представлен только один вид аппроксимации с целью упрощения читаемости графиков, так как обе теоретические кривые для них прошли близко друг к другу.





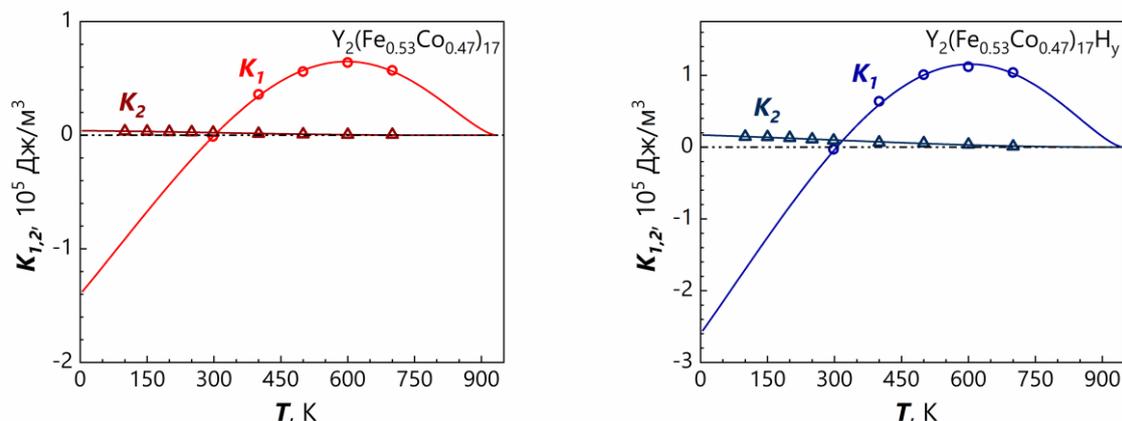


Рисунок 3.16. Температурные зависимости первой и второй константы МКА соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ (красные, слева) и $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}H_y$ (синие, справа). Точки – рассчитанные из экспериментальных кривых намагничивания значения, пунктирные линии – аппроксимация с помощью выражений (3.21) и (3.20), сплошные линии – аналогичная аппроксимация, но со свободным выбором степени

Для низкоанизотропных соединений ($x = 0.03, 0.05, 0.53$) обработка экспериментальных температурных зависимостей констант МКА представлена только в рамках «свободной» аппроксимации с варьированием показателя степени, так как аппроксимация моделью Акулова-Зенера с показателем степени 3 для первой константы и 10 для второй дает плохие результаты для этих соединений. Это связано в первую очередь с крайне малыми значениями самих констант МКА для этих соединений ($K_1 < 0.2$ МДж/м³).

Проведем подробный анализ полученных результатов аппроксимации. Для соединения $Y_2(Fe_{0.03}Co_{0.97})_{17}$ обработка моделью предсказала падение значений первой и второй константы МКА и СПП, в то время как экспериментально для данного соединения практически не выявляется анизотропия. Стоит отметить, что поведение констант МКА, предсказанное моделью, действительно является наиболее вероятным, так как для области низких температур у соединения выявляется небольшая анизотропия, которая затем исчезает при комнатной температуре и выше. Аналогичный ход кривой $K_1(T)$, но с большими значениями константы, получен для гидрированного соединения $Y_2(Fe_{0.03}Co_{0.97})_{17}$. Для обоих соединений СПП наблюдается при $T \sim 500$ К.

Для исходного $Y_2(Fe_{0.05}Co_{0.95})_{17}$ и гидрированного $Y_2(Fe_{0.05}Co_{0.95})_{17}H_y$ соединения характерен рост значений K_1 с увеличением температуры. Аппроксимация зависимости $K_1(T)$ для этого соединения предсказывает переход из области отрицательных значений

K_1 в область положительных при низких температурах с последующим ростом значений K_1 вплоть до максимума при $T \sim 550$ К и $T \sim 750$ К для исходного и гидрированного соединения, соответственно.

Для соединений $x = 0.18$ и 0.29 характерны схожие закономерности поведения температурных зависимостей $K_1(T)$ и $K_2(T)$ – значения констант падают с ростом температуры вдоль всего интервала. Анализ зависимостей $K_1(T)$ с применением классической модели Акулова-Зенера-Карра предсказывает высокотемпературный СПП для обоих соединений. В то же время обработка со «свободной» степенью дает плавное затухание константы K_1 без температурного перехода. Стоит отметить, что наличие или отсутствие СПП при таких высоких температурах крайне сложно определить, так как первая константа МКА в области, близкой к температуре Кюри, принимает значения, близкие к нулю либо сверху, либо снизу (в зависимости от наличия или отсутствия СПП).

Для соединений $x = 0.41$ и 0.50 как экспериментальные данные, так и теоретическое описание, дают СПП и для исходного и для гидрированного образца. Для исходного соединения $Y_2(Fe_{0.50}Co_{0.50})_{17}$ данный переход уже был продемонстрирован в работе [9]. В случае гидрированного соединения $Y_2(Fe_{0.41}Co_{0.59})_{17}$ резкое падение значения первой константы МКА с ростом температуры и отсутствие изгиба на экспериментальной кривой $K_1(T)$ привели к предсказанному моделью резкому переходу в область отрицательных значений и такому же резкому выходу к нулевым значениям при температуре Кюри. В то же время стандартная модель предсказывает плавное поведение этой зависимости, но также с наличием СПП.

Для соединения $Y_2(Fe_{0.53}Co_{0.47})_{17}$ модель хорошо описывает экспериментальные точки, предсказывая СПП при близкой к комнатной температуре и отрицательные значения K_1 при $T = 0$ К.

Итоговые значения констант МКА при $T = 0$ К, полученные в рамках примененной модели, перечислены в таблице 3.4. Сопоставление концентрационных зависимостей первой константы МКА при $T = 0$ К аналогично сопоставлению при $T = 300$ К, приведенному на рисунке 3.13, и для него применимы все сделанные ранее выводы.

Таблица 3.4. Рассчитанные в рамках аппроксимации теоретической моделью значения первой и второй констант МКА при $T = 0$ К для исходных $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ и гидрированных $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}H_y$ соединений

Соединение	$K_1, 10^5 \text{ Дж/м}^3$		$K_2, 10^4 \text{ Дж/м}^3$	
	Исходное соединение	Гидрид	Исходное соединение	Гидрид
$Y_2(Fe_{0.03}Co_{0.97})_{17}$	0.1	1.7	0.1	-0.7
$Y_2(Fe_{0.05}Co_{0.95})_{17}$	-0.2	-0.4	3.6	2.2
$Y_2(Fe_{0.18}Co_{0.82})_{17}$	5.6	5.2	5.6	3.3
$Y_2(Fe_{0.29}Co_{0.71})_{17}$	9.0	11.1	1.1	4.7
$Y_2(Fe_{0.41}Co_{0.59})_{17}$	8.6	13.2	7.3	-5.9
$Y_2(Fe_{0.50}Co_{0.50})_{17}$	5.4	6.4	1.4	1.9
$Y_2(Fe_{0.53}Co_{0.47})_{17}$	-1.4	-2.6	0.4	1.7

Из проведенного анализа температурных зависимостей констант МКА видно, что для пар «исходное соединение – гидрид» соединений $x = 0.03, 0.05, 0.41, 0.50, 0.53$ наблюдается СПП.

Фазовые переходы в магнитных материалах являются обширной темой. В книгах [87] и [88] подробно описаны фазовые переходы, которые могут реализовываться в различных магнетиках. Отмечается, что для одноосных ферромагнетиков, в частности, могут реализовываться индуцированные полем и индуцированные температурой фазовые переходы типа порядок – порядок. Как указывается в [87] и [60], для одноосных ферромагнетиков с цилиндрической магнитной симметрией индуцированные полем фазовые переходы, называемые в литературе First Order Magnetization Processes (FOMP), могут реализовываться только для образцов с МКА типа «легкая плоскость» при выполнении условия $K_1 - 4K_2 > 0$. Среди исследованных в работе образцов исходный образец $x = 0.03$, а также пары «исходное соединение – гидрид» образцов $x = 0.41, 0.50$ затрагивают область 4а диаграммы МКА (рисунок 3.6) с МКА типа «легкая плоскость» и отрицательными значениями второй константы МКА K_2 . Однако среди них лишь для образцов $Y_2(Fe_{0.03}Co_{0.97})_{17}$ и $Y_2(Fe_{0.41}Co_{0.59})_{17}H_y$ выполняется условие $K_1 - 4K_2 > 0$ при температурах $523 \text{ К} < T < 560 \text{ К}$ и $719 \text{ К} < T < 721 \text{ К}$, соответственно. При этом

пронаблюдать фазовый переход на экспериментальных кривых намагничивания не удалось, так как образец $Y_2(Fe_{0.03}Co_{0.97})_{17}$ обладает крайне слабой анизотропией, а для образца $Y_2(Fe_{0.41}Co_{0.59})_{17}N_y$ температурный диапазон, в котором реализуется указанное условие, крайне узок в связи с малыми значениями второй константы МКА K_2 .

При индуцированном температурой спин-переориентационном переходе меняется угол θ_0 между направлением ОЛН и кристаллографической осью c . На рисунке 3.17 представлены теоретические зависимости угла θ_0^{\min} и θ_0^{\max} , соответствующего направлениям ОЛН и ОТН, а также модуля их разности $|\theta_0^{\min} - \theta_0^{\max}|$ от величины первой константы МКА K_1 при постоянной величине второй константы МКА K_2 . На графиках указаны соответствующие области диаграммы МКА (рисунок 3.6). Пунктиром даны зависимости для локальных экстремумов.

Как отмечается в [87], при положительных значениях второй константы МКА K_2 происходит два индуцированных температурой фазовых перехода второго рода при температурах T_1 и T_2 , соответствующих условиям $K_1 + 2K_2 = 0$ и $K_1 = 0$ (рисунок 3.17(а)). При этом значения угла θ_0 плавно меняются от $\pi/2$ до 0 в областях 5 и 6 с МКА типа «легкий конус». В случае $K_2 < 0$ непрерывный переход невозможен, и спиновая переориентация происходит в виде одного фазового перехода первого рода (рисунок 3.17(б)). При этом переход происходит через области 2-3 диаграммы МКА (рисунок 3.6), минуя область с МКА типа «легкий конус», а угол θ_0 меняется скачкообразно от $\pi/2$ до 0. Для трудных направлений наблюдаются аналогичные закономерности, но с обратным знаком второй константы МКА K_2 (рисунок 3.17(в, г)).

Автор [87] указывает, что СПП сопровождаются аномалиями физических свойств кристалла. Многие физические параметры принимают свои максимальные/минимальные значения в точке СПП. Как отмечалось ранее в разделе 3.2, анизотропия кристалла (разница между максимальным и минимальным значением энергии анизотропии) принимает свое минимальное значение при выполнении условия $K_1 + K_2 = 0$, то есть при переходе между областями 2-3, либо между областями 5-6, в зависимости от знака второй константы МКА K_2 (рисунок 3.7, 3.8). Из рисунка 3.17(д, е) видно, что модуль разницы между углами, соответствующими максимуму и минимуму энергии МКА $|\theta_0^{\min} - \theta_0^{\max}|$, также принимает свое минимальное значение в точке $K_1 + K_2 = 0$. При этом величина этого минимума всегда равна $\pi/4$.

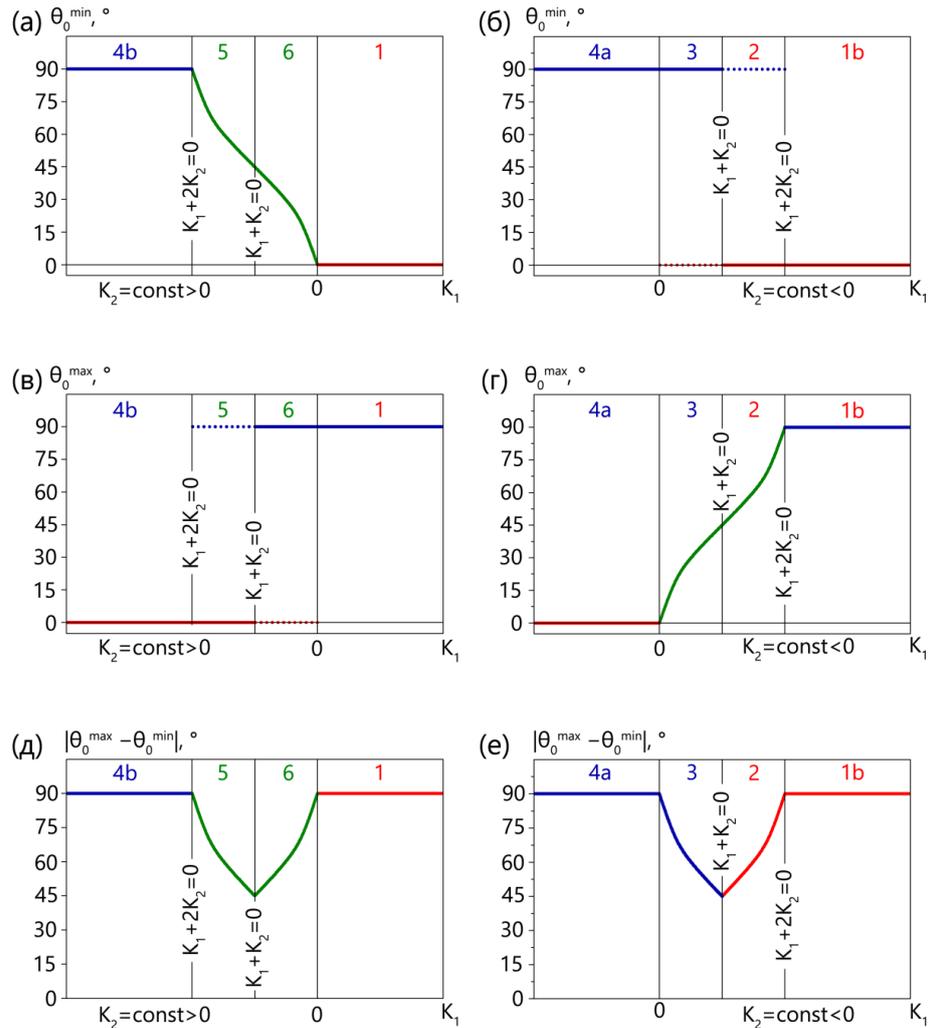


Рисунок 3.17. Зависимости величины углов θ_0 , соответствующих минимумам (θ_0^{\min}) и максимумам (θ_0^{\max}) функции энергии МКА, а также модуля разности этих углов $|\theta_0^{\max} - \theta_0^{\min}|$ от величины первой константы (K_1) при постоянном значении второй константы (K_2)

На основе полученных температурных зависимостей $K_{1,2}(T)$ (рисунок 3.16), а также выражений для угла θ_0 (таблица 3.2) были рассчитаны температурные зависимости угла θ_0 между ОЛН и осью c кристалла для тех соединений из серии $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$, для которых ранее был обнаружен СПП. Полученные кривые представлены на рисунке 3.18 в парах «исходное соединение – гидрид» для соединений $x = 0.03, 0.05, 0.41, 0.50, 0.53$.

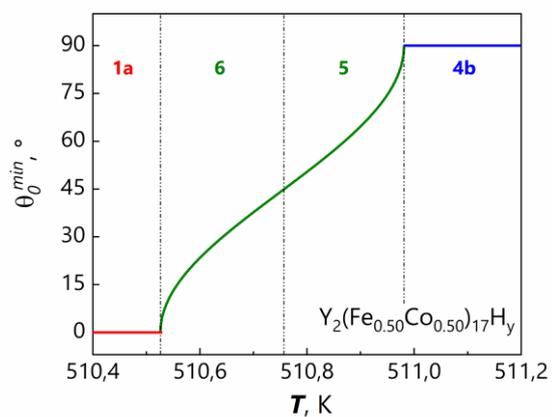
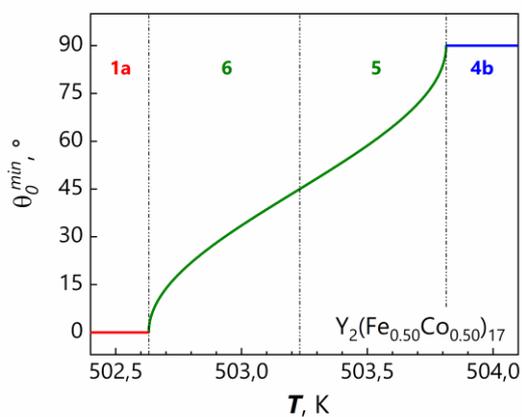
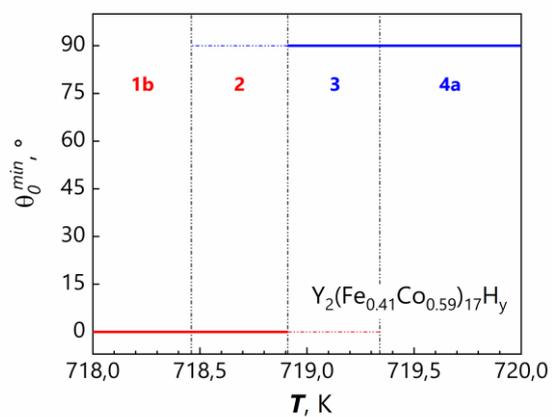
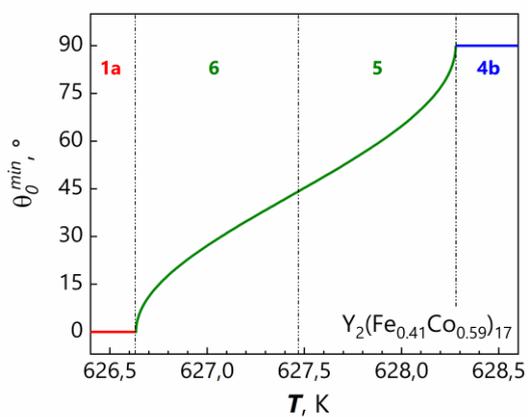
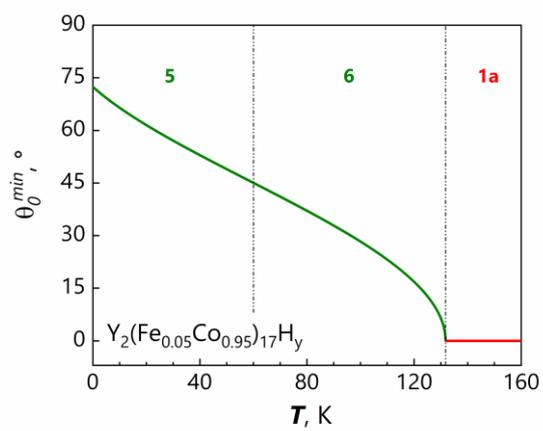
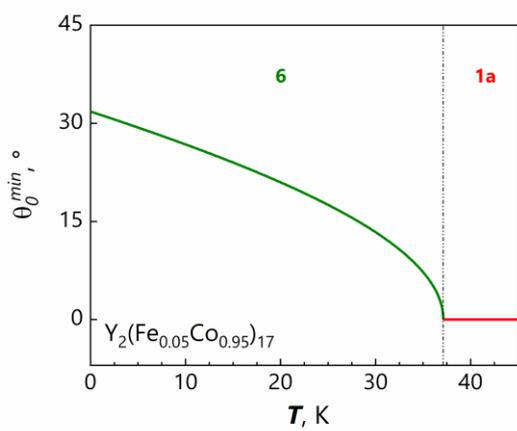
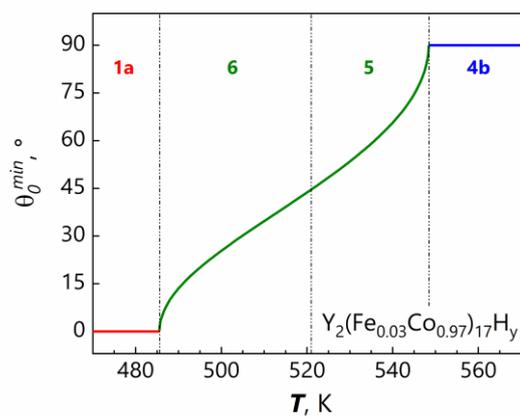
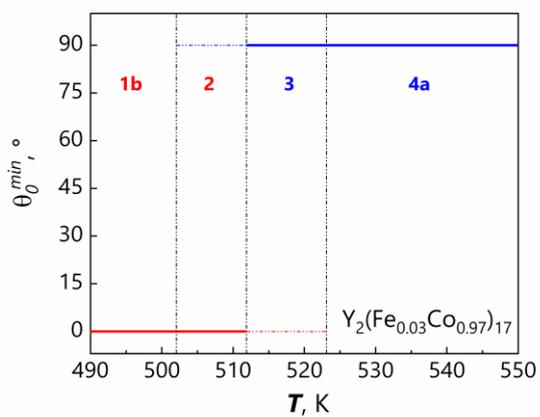
Как видно из зависимостей, лишь для соединений $Y_2(Fe_{0.03}Co_{0.97})_{17}$ и $Y_2(Fe_{0.41}Co_{0.59})_{17}H_y$ реализуется температурный фазовый переход первого рода через области 2 и 3 диаграммы МКА со скачкообразным изменением угла θ_0 . Для соединения $Y_2(Fe_{0.03}Co_{0.97})_{17}$ это происходит за счет уменьшения значений второй константы МКА K_2 с ростом температуры и её переход в отрицательную область до точки перехода, в то

время как соединение $Y_2(Fe_{0.41}Co_{0.59})_{17}H_y$ обладает отрицательной K_2 при $T = 0$ К, значение которой уменьшаются по модулю с ростом температуры и переходят в положительную область чуть позже точки перехода.

Для соединений $Y_2(Fe_{0.41}Co_{0.59})_{17}$, $Y_2(Fe_{0.50}Co_{0.50})_{17}$ и $Y_2(Fe_{0.50}Co_{0.50})_{17}H_y$ обнаруживается переход типа 1a – 6 – 5 – 4b через область с МКА типа «легкий конус» с плавным изменением угла θ_0 . Однако важно отметить, что для них, а также для соединения $Y_2(Fe_{0.41}Co_{0.59})_{17}H_y$ характерны крайне узкие температурные диапазоны, в которых реализуется СПП (порядка 1 – 2 К) в связи с крайне низкими по модулю значениями второй константы МКА K_2 в точке перехода. Если построить кривые $\theta_0(T)$ для данных соединений в диапазоне температур $0 < T < T_c$, то визуально изменение значений угла ориентации ОЛН θ_0 от 0 до $\pi/2$ будет выглядеть очень резким.

Для пары «исходное соединение – гидрид» соединения $x = 0.53$ обнаруживается переход типа 4b – 5 – 6 – 1a с более широким температурным интервалом перехода, равным порядка 10 К для исходного и 30 К для гидрированного соединения. Минимум анизотропии соединений, реализующийся при условии $K_1 + K_2 = 0$, приходится на температуры, близкие к комнатной температуре.

Соединения $Y_2(Fe_{0.05}Co_{0.95})_{17}$ и $Y_2(Fe_{0.05}Co_{0.95})_{17}H_y$ обладают анизотропией типа «легкий конус» при абсолютном нуле с углом ориентации ОЛН 32° и 72° , соответственно. Повышение температуры приводит к постепенному уменьшению этого угла вплоть до $\theta_0 = 0^\circ$ при температуре $T \approx 37$ К и $T \approx 132$ К, соответственно. После этого устанавливается МКА типа «легкая ось», которая сохраняется вдоль всего оставшегося температурного интервала. Рост температуры приводит к увеличению анизотропии соединений вплоть до максимума при температуре порядка 550 К для исходного и 750 К для гидрированного соединения, после чего анизотропия начинает уменьшаться вплоть до нулевых значений при температуре Кюри T_c . Отличием между исходным и гидрированным соединением является то, что для исходного соединения уменьшение значений первой константы МКА K_1 с уменьшением температуры так и не приводит к выполнению условия $K_1 + K_2 = 0$. Это означает, что для него не будет наблюдаться перехода между областями 5 и 6 на диаграмме МКА и минимума анизотропии. Как отмечается в [87], подобный случай с одним фазовым переходом второго рода и МКА типа «легкий конус» при $T = 0$ К также реализуется в сплавах $Nd_xY_{1-x}Co_5$ и $Nd_2Fe_{14}B$.



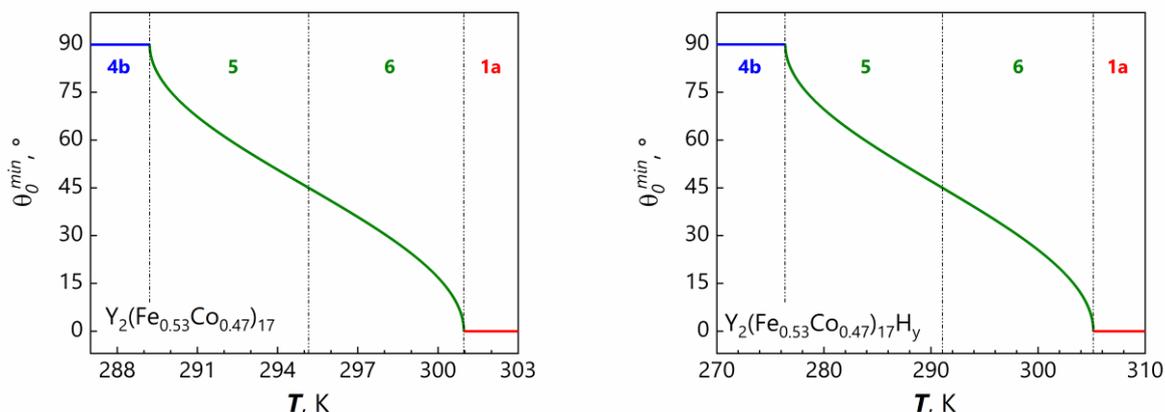


Рисунок 3.18. Температурные зависимости угла θ_0 между направлением ОЛН и осью c кристалла для соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$, для которых был обнаружен СПП

3.6. Микромагнитный анализ соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ и их гидридов

На основе проведенного подробного анализа МКА соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ могут быть выполнены микромагнитные расчеты энергии доменных границ (ДГ) с точки зрения теоретических представлений. Данные расчеты интересны сразу по нескольким причинам. Во-первых, как было показано в разделе 3.5, квазибинарные соединения серии $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ обладают большим количеством СПП. При наличии теоретических выражений для всех типов МКА можно произвести анализ микромагнитной структуры соединений в области СПП. Во-вторых, в рамках диссертационного исследования большое внимание уделено экспериментальному изучению магнитной доменной структуры соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ (глава 4), что открывает возможность для анализа микромагнитной структуры, как с точки зрения теоретических представлений, так и с точки зрения анализа экспериментальных снимков ДС, с последующим сопоставлением полученных результатов.

Впервые задача о распределении вектора спонтанной намагниченности \vec{M}_S 180° -ных доменных границах блоховского типа была решена в работе [89]. В дальнейшем это решение было распространено на все возможные типы блоховских ДГ [90].

Для решения задачи о структуре ДГ рассматривают плоскую доменную границу, разделяющую бесконечный кристалл на два домена. Плоская форма ДГ всегда является более выгодной в кристаллах, не содержащих различных дефектов кристаллической

решетки, так как проявление изгибов ДГ приводит к увеличению ее площади и соответственно ее полной энергии.

Однородная намагниченность внутри доменов характеризуется единичными векторами $\vec{\alpha}_I$ и $\vec{\alpha}_{II}$. Условие равновесного состояния ДГ имеет вид:

$$E(\vec{\alpha}_I) = E(\vec{\alpha}_{II}) \quad (3.22)$$

В противном случае возможно уменьшение свободной энергии за счет перемещения ДГ. Кроме того, векторы $\vec{\alpha}_I$ и $\vec{\alpha}_{II}$ должны совпадать с осями легкого намагничивания (ОЛН), при которых энергия МКА имеет минимум.

Для решения задачи в общем виде вводится сферическая система координат, связанная с ДГ (рисунок 3.19). За полярную ось принимается нормаль к плоскости ДГ с единичным вектором \vec{n} , координата вдоль нормали обозначается как ξ , θ – полярный угол между \vec{n} и вектором \vec{M}_S , φ – азимутальный угол, который отсчитывается от произвольно выбранного направления в плоскости границы.

На возможную ориентацию плоскости доменной границы накладывается условие отсутствия ее собственной магнитостатической энергии, то есть условие непрерывности нормальной к границе составляющей вектора \vec{M}_S :

$$\vec{\alpha}_I \cdot \vec{n} = \vec{\alpha}_{II} \cdot \vec{n} \quad (3.23)$$

Из условий (3.22) и (3.23) вытекает, что внутри доменной границы угол θ остается постоянным, а угол φ изменяется от φ_1 в одном домене, до φ_2 во втором, то есть вектор намагниченности \vec{M}_S испытывает прецессию вокруг нормали \vec{n} .

Доменные границы, в которых выполняется условие:

$$\theta = \text{const} \quad (3.24)$$

являются блоховскими. В доменных границах Блоха отсутствует собственная магнитостатическая энергия и, как показывают теоретические выводы [91] и экспериментальные данные, границы такого типа характерны для массивных кристаллов.

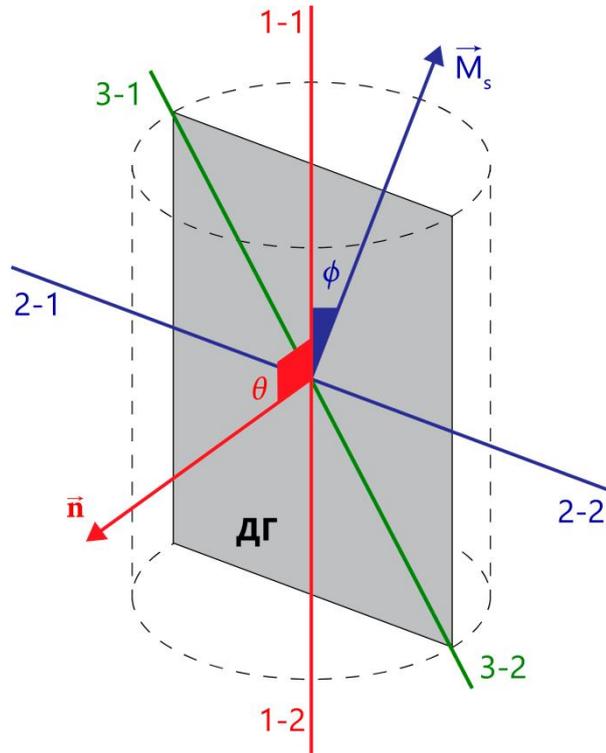


Рисунок 3.19. Схематическое изображение 180° ДГ в кристаллах с цилиндрической симметрией

Суммарная энергия единицы площади блоховской доменной границы состоит из двух слагаемых: обменной энергии ($E_{обм}$), обусловленной непараллельностью магнитных моментов, и энергии МКА (E_A), связанной с их отклонением от ОЛН:

$$\gamma = \int_{-\infty}^{+\infty} (E_{обм} + E_A) d\xi \quad (3.25)$$

В работе [89] из условия минимума интеграла (3.25), то есть из решения вариационной задачи $\delta\gamma = 0$, получено общее выражение для энергии блоховской доменной границы на единицу ее поверхности:

$$\gamma = 2\sqrt{A}\sin\theta \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} (E_A(\varphi) + E_A^0) d\varphi \quad (3.26)$$

где A — обменный параметр, $E_A(\varphi)$ — энергия МКА внутри доменной границы в сферической системе координат, связанной с ДГ, E_A^0 — энергия МКА в домене.

На основе (3.26) получены конкретные выражения для γ различных типов ДГ в кубических кристаллах. Для кристаллов средней категории с одной осью симметрии

высокого порядка на основе (3.26) было в первую очередь получено известное выражение $\gamma = 4\sqrt{AK}$, где K – первая константа МКА. Именно данное выражение зачастую использовалось в работах для расчета энергии ДГ [92-95]. Его распространенность обусловлена не только простой формой, но и тем, что для многих образцов экспериментально не удается разделить вклад от каждой константы в общую энергию МКА. Вместо этого в некоторых случаях экспериментально определяют так называемую эффективную константу МКА, значения которой и подставляется в описанное простое выражение для расчета энергии ДГ. Однако стоит отметить, что использование данного выражения для анализа СПП одноосных кристаллов не совсем корректно, так как в точке перехода энергия ДГ обращается в нуль вместе со значением первой константы МКА K_1 , что должно свидетельствовать об исчезновении ДС в точке перехода. Данное явление не наблюдается экспериментально. Кроме того, анализ СПП с учетом только одной константы МКА исключает существование анизотропии типа «легкий конус».

Впервые аналитическое решение для (3.26) для 180° ДГ с учетом двух констант МКА было получено в работе Кронмюллера [96] для случая анизотропии типа «легкая ось» ($K_1 > 0$, $K_2 > 0$) и использовано для расчета энергии ДГ кобальта. Позднее это же выражение было записано в его книге [54]. Аналогичное выражение, но в другой форме, было записано в книге Хуберта [97] для МКА типа «легкая ось» для $K_2 > 0$ и $K_2 < 0$ (области 1a и 1b, рисунок 3.6).

Дальнейшее развитие идея микромагнитных расчетов энергии ДГ для анализа СПП получила в работах Пастушенкова Ю.Г. [58-59, 98-103] по исследованию температурных трансформаций ДС и СПП в соединениях $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и RFe_{11}Ti . Интерес был вызван тем, что соединение $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ при низких температурах обладает МКА типа «легкий конус» с ненулевой анизотропией в базисной плоскости ($K_3 \neq 0$) с СПП к анизотропии типа «легкая ось». Соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и RFe_{11}Ti относятся к кристаллам тетрагональной сингонии. Выражения для расчета энергии 180° ДГ тетрагональных кристаллов ($K_{1,2,3} \neq 0$) для случаев различных типов МКА появлялись в отдельных работах. В работе [58] были впервые опубликованы выражения для энергии 180° ДГ тетрагональных кристаллов для МКА типа «легкая плоскость» в частном случае $K_1 > 0$. В кандидатской диссертации Скокова К.П. [104] были записаны аналогичные формулы для случая $K_1 < 0$. В работах [100, 103], а также в кандидатской диссертации Медведевой

О.Н. [105] был более подробно рассмотрен случай анизотропии типа «легкий конус» в соединении $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и были получены выражения для некоторых частных случаев конусных ДГ, в том числе для 180° ДГ.

Тем не менее, расчет энергии 180° ДГ в рамках модели цилиндрической магнитной симметрии для кристаллов с МКА типа «легкая плоскость» или «легкий конус» может быть спорным и неочевидным. Это объясняется тем, что согласно модели для таких кристаллов отсутствуют выделенные направления в базисной плоскости, следовательно, для них могут существовать ДГ с любым углом разворота между соседними доменами, в том числе самым минимальным. Однако для реальных кристаллов даже небольшие локальные напряжения могут выделить легчайшую ось среди бесконечного числа ОЛН, что сопровождается сохранением полосовой доменной структуры со 180° -ными ДГ. Экспериментально наличие полосовых доменов подтверждено для кристаллов с МКА типа ЛП и ЛК [98-99, 106-107]. В работе [А3] нами были сведены воедино все выражения для расчета энергии 180° ДГ кристаллов с цилиндрической магнитной симметрией для всех возможных типов МКА и всех граничных случаев между областями МКА, а также проведен анализ полученных выражений. Всего расчет энергии 180° ДГ кристаллов в случае цилиндрической магнитной симметрии должен производиться по 11 различным выражениям (включая 5 основных и 6 граничных). Использование всех выражений одновременно позволяет получить непрерывные теоретические кривые для энергии ДГ, что особенно полезно в рамках анализа СПП. В текущем разделе дан полный вывод всех выражений, а также их применение для анализа микромагнитной структуры соединений $\text{Y}_2(\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x})_{17}$.

Проведем расчет поверхностной плотности энергии 180° -ных доменных границ кристаллов с цилиндрической магнитной симметрией и различными типами МКА. Условие (3.24) накладывает ограничение на возможные ориентации ДГ: плоскость границы проходит вдоль оси c кристалла в базисной плоскости расположение границы – любое (рисунок 3.19). В системе координат, связанной с кристаллом, энергия МКА записывается в виде:

$$E_A = K_1 \sin^2 \theta^* + K_2 \sin^4 \theta^* \quad (3.27)$$

где θ^* – полярный угол в сферической системе координат, связанной с кристаллом, то есть угол отклонения вектора \vec{M}_S от оси c кристалла. Из рисунка 3.19 видно, что этот

угол совпадает с азимутальным углом φ в системе координат связанной с нормалью к плоскости ДГ (\vec{n}), а полярный угол $\theta = 90^\circ$. Исходя из этого выражение (3.27) записывается в виде:

$$E_A(\varphi) = K_1 \sin^2 \varphi + K_2 \sin^4 \varphi \quad (3.28)$$

а (3.26) в виде:

$$\gamma = 2\sqrt{A} \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} (E_A(\varphi) + E_A^0) d\varphi \quad (3.29)$$

Рассмотрим простейший случай $K_2 = 0$. При $K_1 > 0$ в кристалле реализуется МКА типа ЛО с $E_A^0 = 0$. Из рисунка 3.19 видно, что поворот вектора \vec{M}_S внутри ДГ происходит от направления 1-1 ($\varphi_1 = 0$) к направлению 1-2 ($\varphi_2 = \pi$). Из (3.29) следует:

$$\gamma = 2\sqrt{A} \int_0^\pi \sqrt{K_1 \sin^2 \varphi} d\varphi = 2\sqrt{AK_1} \int_0^\pi \sin \varphi d\varphi = -2\sqrt{AK_1} \cos \varphi \Big|_0^\pi = 4\sqrt{AK_1} \quad (3.30)$$

При $K_1 < 0$ в кристалле реализуется МКА типа ЛП с $E_A^0 = K_1$. Из рисунка 3.19 видно, что поворот вектора \vec{M}_S внутри ДГ происходит от направления 2-1 ($\varphi_1 = -\pi/2$) к направлению 2-2 ($\varphi_2 = \pi/2$). Из (3.29) следует:

$$\begin{aligned} \gamma &= 2\sqrt{A} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \sqrt{K_1 \sin^2 \varphi - K_1} d\varphi = 2\sqrt{-AK_1} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \cos \varphi d\varphi = \\ &= 2\sqrt{-AK_1} \sin \varphi \Big|_{-\pi/2}^{\pi/2} = 4\sqrt{-AK_1} \end{aligned} \quad (3.31)$$

Учтем в выражении (3.28) обе константы МКА. Рассмотрим области диаграммы МКА 1а, 1б и 2, в которых реализуется МКА типа ЛО с $E_A^0 = 0$. Из рисунка 3.19 видно, что поворот вектора \vec{M}_S внутри ДГ происходит от направления 1-1 ($\varphi_1 = 0$) к направлению 1-2 ($\varphi_2 = \pi$). Из (3.29) следует:

$$\begin{aligned} E_A(\varphi) - E_A^0 &= K_1 \sin^2 \varphi + K_2 \sin^4 \varphi - 0 = (K_1 + K_2 \sin^2 \varphi) \sin^2 \varphi \\ \gamma &= 2\sqrt{A} \int_0^\pi \sqrt{K_1 + K_2 \sin^2 \varphi} \sin \varphi d\varphi = -2\sqrt{A} \int_0^\pi \sqrt{K_1 + K_2 - K_2 \cos^2 \varphi} d(\cos \varphi) \end{aligned} \quad (3.32)$$

В области 1а диаграммы МКА $K_1 > 0$ и $K_2 > 0$ и интеграл (3.32) сводится к виду:

$$\int \sqrt{a^2 - x^2} dx = \frac{1}{2} \left(x \sqrt{a^2 - x^2} + a^2 \arcsin \frac{x}{a} \right),$$

где $K_1 + K_2 = a^2 > 0, x^2 = K_2 \cos^2 \varphi > 0, x = \sqrt{K_2} \cos \varphi$

В итоге получим:

$$\begin{aligned}
 \gamma &= -2 \sqrt{\frac{A}{K_2}} \int_0^\pi \sqrt{K_1 + K_2 - K_2 \cos^2 \varphi} d(\sqrt{K_2} \cos \varphi) = \\
 &= -\sqrt{\frac{A}{K_2}} \left[\sqrt{K_2} \cos \varphi \sqrt{K_1 + K_2 - K_2 \cos^2 \varphi} + \right. \\
 &\quad \left. + (K_1 + K_2) \arcsin \frac{\sqrt{K_2} \cos \varphi}{\sqrt{K_1 + K_2}} \right] \Big|_0^\pi \\
 &= 2 \sqrt{\frac{A}{K_2}} \left[\left[\sqrt{K_2} \sqrt{K_1} \right] + (K_1 + K_2) \arcsin \frac{\sqrt{K_2}}{\sqrt{K_1 + K_2}} \right] = \\
 &= 2\sqrt{A} \left[\sqrt{K_1} + \frac{(K_1 + K_2)}{\sqrt{K_2}} \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{K_2}{K_1}} \right]
 \end{aligned} \tag{3.33}$$

В последнем преобразовании учтено известное равенство $\arcsin x = \operatorname{arctg} \frac{x}{\sqrt{1-x^2}}$.

В областях 1б и 2 диаграммы МКА при $K_1 > 0, K_2 < 0$ и $K_1 + K_2 > 0$ интеграл (3.32) сводится к виду:

$$\int \sqrt{a^2 + x^2} dx = \frac{1}{2} \left[x \sqrt{a^2 + x^2} + a^2 \ln \left(x + \sqrt{a^2 + x^2} \right) \right],$$

где $K_1 + K_2 = a^2 > 0, x^2 = -K_2 \cos^2 \varphi > 0, x = \sqrt{-K_2} \cos \varphi$

В итоге получим:

$$\begin{aligned}
 \gamma &= -2 \sqrt{\frac{A}{-K_2}} \int_0^\pi \sqrt{K_1 + K_2 - K_2 \cos^2 \varphi} d(\sqrt{-K_2} \cos \varphi) = \\
 &= -\sqrt{\frac{A}{-K_2}} \left[\sqrt{-K_2} \cos \varphi \sqrt{K_1 + K_2 - K_2 \cos^2 \varphi} + \right. \\
 &\quad \left. + (K_1 + K_2) \ln \left(\sqrt{-K_2} \cos \varphi + \sqrt{K_1 + K_2 - K_2 \cos^2 \varphi} \right) \right] \Big|_0^\pi = \\
 &= -\sqrt{\frac{A}{-K_2}} \left\{ \frac{-2\sqrt{-K_2 K_1} + (K_1 + K_2)}{[\ln(-\sqrt{-K_2} + \sqrt{K_1}) - \ln(\sqrt{-K_2} + \sqrt{K_1})]} \right\} = \\
 &= 2\sqrt{A} \left(\sqrt{K_1} + \frac{K_1 + K_2}{\sqrt{-K_2}} \operatorname{arth} \sqrt{\frac{-K_2}{K_1}} \right)
 \end{aligned} \tag{3.34}$$

В последнем преобразовании учтено известное равенство $\operatorname{arth} x = \frac{1}{2} \ln \left(\frac{1+x}{1-x} \right)$.

Рассмотрим области диаграмм МКА 3, 4а и 4б, в которых реализуется МКА типа ЛП с $E_A^0 = K_1 + K_2$. Поворот вектора \vec{M}_S внутри ДГ происходит от направления 2-1 ($\varphi_1 = -\frac{\pi}{2}$) к направлению 2-2 ($\varphi_2 = \frac{\pi}{2}$) (рисунок 3.19). Из (3.29) следует:

$$\begin{aligned}
 E_A(\varphi) - E_A^0 &= K_1 \sin^2 \varphi + K_2 \sin^4 \varphi - K_1 - K_2 = \\
 &= -K_1(1 - \sin^2 \varphi) + K_2(-1 + 1 - 2\cos^2 \varphi + \cos^4 \varphi) = \\
 &= -K_1 \cos^2 \varphi - 2K_2 \cos^2 \varphi + K_2 \cos^4 \varphi = \\
 &= (-K_1 - 2K_2 + K_2 \cos^2 \varphi) \cos^2 \varphi = (-K_1 - K_2 - K_2 \sin^2 \varphi) \cos^2 \varphi \quad (3.35) \\
 \gamma &= 2\sqrt{A} \int \sqrt{-K_1 - K_2 - K_2 \sin^2 \varphi} \cos \varphi \, d\varphi = \\
 &= 2\sqrt{A} \int \sqrt{-K_1 - K_2 - K_2 \sin^2 \varphi} \, d(\sin \varphi)
 \end{aligned}$$

В областях 3 и 4а диаграммы МКА при $K_1 < 0$, $K_2 < 0$ и $K_1 + K_2 < 0$ интеграл (3.35) сводится к виду:

$$\int \sqrt{a^2 + x^2} \, dx = \frac{1}{2} \left[x \sqrt{a^2 + x^2} + a^2 \ln(x + \sqrt{a^2 + x^2}) \right],$$

$$\text{где } -K_1 - K_2 = a^2 > 0, x^2 = -K_2 \sin^2 \varphi > 0, x = \sqrt{-K_2} \sin \varphi$$

В итоге получим:

$$\begin{aligned}
 \gamma &= 2 \sqrt{\frac{A}{-K_2}} \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \sqrt{-K_1 - K_2 - K_2 \sin^2 \varphi} \, d(\sqrt{-K_2} \sin \varphi) = \\
 &= \sqrt{\frac{A}{-K_2}} \left[\sqrt{-K_2} \sin \varphi \sqrt{-K_1 - K_2 - K_2 \sin^2 \varphi} - \right. \\
 &\quad \left. - (K_1 + K_2) \ln(\sqrt{-K_2} \sin \varphi + \sqrt{-K_1 - K_2 - K_2 \sin^2 \varphi}) \right] \Big|_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} = \\
 &= \sqrt{\frac{A}{-K_2}} \left\{ \begin{aligned} &2\sqrt{-K_2} \sqrt{-K_1 - 2K_2} - (K_1 + K_2) \cdot \\ &\left[\ln(\sqrt{-K_2} + \sqrt{-K_1 - 2K_2}) - \right. \\ &\quad \left. - \ln(-\sqrt{-K_2} + \sqrt{-K_1 - 2K_2}) \right] \end{aligned} \right\} = \quad (3.36) \\
 &= 2\sqrt{A} \left[\sqrt{-K_1 - 2K_2} - \frac{K_1 + K_2}{2\sqrt{-K_2}} \ln \frac{\sqrt{-K_1 - 2K_2} + \sqrt{-K_2}}{\sqrt{-K_1 - 2K_2} - \sqrt{-K_2}} \right] = \\
 &= 2\sqrt{A} \left[\sqrt{-K_1 - 2K_2} - \frac{K_1 + K_2}{\sqrt{-K_2}} \operatorname{arth} \sqrt{\frac{K_2}{K_1 + 2K_2}} \right]
 \end{aligned}$$

В последнем преобразовании учтено известное равенство $\operatorname{arth} x = \frac{1}{2} \ln \left(\frac{1+x}{1-x} \right)$.

В области 4б диаграммы МКА при $K_1 < 0$, $K_2 > 0$ и $K_1 + K_2 < 0$ интеграл (3.35) сводится к виду:

$$\int \sqrt{a^2 - x^2} dx = \frac{1}{2} \left(x\sqrt{a^2 - x^2} + a^2 \arcsin \frac{x}{a} \right),$$

$$\text{где } -K_1 - K_2 = a^2 > 0, x^2 = K_2 \sin^2 \varphi > 0, x = \sqrt{K_2} \sin \varphi$$

В итоге получим:

$$\begin{aligned} \gamma &= 2 \sqrt{\frac{A}{K_2}} \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \sqrt{-K_1 - K_2 - K_2 \sin^2 \varphi} d(\sqrt{K_2} \sin \varphi) = \\ &= \sqrt{\frac{A}{K_2}} \left[\sqrt{K_2} \sin \varphi \sqrt{-K_1 - K_2 - K_2 \sin^2 \varphi} - \right. \\ &\quad \left. - (K_1 + K_2) \arcsin \frac{\sqrt{K_2} \sin \varphi}{\sqrt{-K_1 - K_2}} \right] \Big|_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} = \\ &= 2 \sqrt{\frac{A}{K_2}} \left[\sqrt{K_2} \sqrt{-K_1 - 2K_2} - (K_1 + K_2) \arcsin \frac{\sqrt{K_2}}{\sqrt{-K_1 - K_2}} \right] = \\ &= 2 \sqrt{-AK_1} \left[\sqrt{-K_1 - 2K_2} - \frac{K_1 + K_2}{\sqrt{K_2}} \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{K_2}{-K_1 - 2K_2}} \right] \end{aligned} \quad (3.37)$$

В последнем преобразовании учтено известное равенство $\arcsin x = \operatorname{arctg} \frac{x}{\sqrt{1-x^2}}$.

Рассмотрим области диаграммы МКА 5 и 6 с $K_1 < 0$, $K_2 > 0$ и $K_1 + 2K_2 > 0$, в которых реализуется МКА типа ЛК с $E_A^0 = -\frac{K_1^2}{4K_2}$. Поворот вектора \vec{M}_S внутри ДГ происходит от направления 3-1 ($\varphi_1 = -\varphi^* = -\arcsin \sqrt{-\frac{K_1}{2K_2}}$) к направлению 3-2 ($\varphi_2 = \pi - \varphi^*$) (рисунок 3.19). Из (3.29) следует:

$$\begin{aligned} E_A(\varphi) - E_A^0 &= K_1 \sin^2 \varphi + K_2 \sin^4 \varphi + \frac{K_1^2}{4K_2} = \\ &= \frac{1}{4K_2} (4K_1 K_2 \sin^2 \varphi + 4K_2^2 \sin^4 \varphi + K_1^2) = \frac{1}{4K_2} (K_1 + 2K_2 \sin^2 \varphi)^2 \\ \gamma &= \sqrt{\frac{A}{K_2}} \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} \sqrt{(K_1 + 2K_2 \sin^2 \varphi)^2} d\varphi = \\ &= \pm \sqrt{\frac{A}{K_2}} \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} (K_1 + 2K_2 \sin^2 \varphi) d\varphi \end{aligned} \quad (3.38)$$

Учтем, что второе слагаемое в (3.38) сводится к виду:

$$\int \sin^2 \varphi d\varphi = \frac{\varphi}{2} - \frac{\sin \varphi \cos \varphi}{2} \quad (3.39)$$

$$\begin{aligned} \gamma &= \pm \sqrt{\frac{A}{K_2}} (K_1 \varphi + K_2 \varphi - K_2 \sin \varphi \cos \varphi) \Big|_{\varphi_1}^{\varphi_2} = \\ &= \pm \sqrt{\frac{A}{K_2}} (\varphi(K_1 + K_2) - K_2 \sin \varphi \cos \varphi) \Big|_{\varphi_1}^{\varphi_2} \end{aligned} \quad (3.40)$$

Рассмотрим знаки интеграла (3.40) в выбранных пределах интегрирования. В интервале углов от $-\varphi^*$ до $+\varphi^*$ справедливо неравенство $\sin^2 \varphi < -\frac{K_1}{2K_2}$, и подынтегральное выражение в (3.38) принимает значения $K_1 + 2K_2 \sin^2 \varphi < 0$, выбираем знак «-» интеграла (3.40). В интервале углов от φ^* до $\pi - \varphi^*$ справедливо неравенство $\sin^2 \varphi > -\frac{K_1}{2K_2}$, и подынтегральное выражение в (3.38) принимает значения $K_1 + 2K_2 \sin^2 \varphi > 0$, выбираем знак «+» интеграла (3.40).

Рассчитаем модуль произведения

$$\sin \varphi^* \cos \varphi^* = \sqrt{-\frac{K_1}{2K_2}} \sqrt{1 + \frac{K_1}{2K_2}} = \frac{\sqrt{-K_1(K_1 + 2K_2)}}{2K_2}.$$

С учетом всего вышеизложенного интеграл (3.40) принимает вид:

$$\begin{aligned} \gamma &= -\sqrt{\frac{A}{K_2}} [\varphi(K_1 + K_2) - K_2 \sin \varphi \cos \varphi] \Big|_{-\varphi^*}^{\varphi^*} + \\ &+ \sqrt{\frac{A}{K_2}} [\varphi(K_1 + K_2) - K_2 \sin \varphi \cos \varphi] \Big|_{\varphi^*}^{\pi - \varphi^*} = \\ &= \sqrt{\frac{A}{K_2}} \left[(K_1 + K_2)(-\varphi^* - \varphi^* + \pi - \varphi^* - \varphi^*) + \right. \\ &\quad \left. + K_2 \frac{\sqrt{-K_1(K_1 + 2K_2)}}{2K_2} (-1 - 1 - 1 - 1) \right] = \\ &= \sqrt{\frac{A}{K_2}} \left[(K_1 + K_2)(\pi - 4\varphi^*) + 2\sqrt{-K_1(K_1 + 2K_2)} \right] = \\ &= \sqrt{A} \left[\frac{K_1 + K_2}{\sqrt{K_2}} \left(\pi - 4 \arcsin \sqrt{\frac{-K_1}{2K_2}} \right) + 2 \sqrt{\frac{-K_1(K_1 + 2K_2)}{K_2}} \right] \end{aligned} \quad (3.41)$$

Определим величину γ для соотношений констант МКА, соответствующих границам областей диаграммы МКА.

Рассмотрим границу областей 1а-1б диаграммы МКА ($K_1 > 0, K_2 = 0$, тип МКА – ЛО). Согласно формуле (3.30) $\gamma = 4\sqrt{AK_1}$. К этому же результату приводят вычисления пределов выражений (3.33) и (3.34) при $K_2 \rightarrow 0$.

Рассмотрим границу областей 2-3 диаграммы МКА ($K_1 > 0, K_2 < 0, K_1 + K_2 = 0$, тип МКА – ЛО=ЛП). Подстановка в (3.29) равенства $K_1 = -K_2$ приводит к выражению:

$$\begin{aligned} \gamma &= 2\sqrt{A} \int_0^\pi \sqrt{-K_2 \sin^2 \varphi + K_2 \sin^4 \varphi} d\varphi = \\ &= 2\sqrt{-AK_2} \int_0^\pi \sqrt{1 - \sin^2 \varphi} \sin \varphi d\varphi = -\sqrt{-AK_2} \int_0^\pi \cos \varphi d(\cos \varphi) = \\ &= 2\sqrt{-AK_2} = 2\sqrt{AK_1} \end{aligned} \quad (3.42)$$

К этому же результату приводят вычисления пределов выражений (3.34) и (3.36) при $K_1 + K_2 \rightarrow 0$.

Рассмотрим границу областей 4а-4б диаграммы МКА ($K_1 < 0, K_2 = 0$, тип МКА – ЛП). Согласно формуле (3.31) $\gamma = 4\sqrt{-AK_1}$. К этому же результату приводят вычисления пределов выражений (3.36) и (3.37) при $K_2 \rightarrow 0$.

Рассмотрим границу областей 4б-5 диаграммы МКА ($K_1 < 0, K_2 > 0, K_1 + 2K_2 = 0$, тип МКА – ЛП). Подстановка в (3.29) равенства $K_1 = -2K_2$ приводит к выражению:

$$\begin{aligned} \gamma &= 2\sqrt{A} \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \sqrt{-2K_2 \sin^2 \varphi + K_2 \sin^4 \varphi + 2K_2 - K_2} d\varphi = \\ &= 2\sqrt{AK_2} \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \sqrt{1 - 2\sin^2 \varphi + \sin^4 \varphi} d\varphi = 2\sqrt{AK_2} \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} (1 - \sin^2 \varphi) d\varphi \end{aligned}$$

Учтем, что второе слагаемое в интеграле сводится к виду (3.38).

$$\gamma = 2\sqrt{AK_2} \left(\varphi - \frac{\varphi}{2} + \frac{\sin \varphi \cos \varphi}{2} \right) \Big|_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} = \pi\sqrt{AK_2} = \frac{\pi}{\sqrt{2}}\sqrt{-AK_1} \quad (3.43)$$

Рассмотрим границу областей 5-6 диаграммы МКА ($K_1 < 0, K_2 > 0, K_1 + K_2 = 0$, тип МКА – ЛК). Подстановка в (3.41) равенства $K_1 = -K_2$ приводит к выражению:

$$\gamma = 2\sqrt{-AK_1} = 2\sqrt{AK_2} \quad (3.44)$$

Рассмотрим границу областей 6-1 диаграммы МКА ($K_1 = 0$, $K_2 > 0$, тип МКА – ЛО=ЛК). Подстановка в (3.29) равенства $K_1 = 0$ приводит к выражению:

$$\begin{aligned} \gamma &= 2\sqrt{A} \int_0^\pi \sqrt{K_2 \sin^4 \varphi} d\varphi = 2\sqrt{AK_2} \int_0^\pi \sin^2 \varphi d\varphi = \\ &= \sqrt{AK_2} (\varphi - \sin \varphi \cos \varphi) \Big|_0^\pi = \pi \sqrt{AK_2} \end{aligned} \quad (3.45)$$

Все полученные результаты расчетов энергии 180° -ных ДГ кристаллов с цилиндрической магнитной симметрией приведены в таблице 3.5. Всего получены пять различных формул для параметра γ и шесть формул для граничных случаев. Для МКА типа ЛО γ должна рассчитываться по двум формулам (3.33) при $K_1 > 0$ и (3.34) при $K_1 < 0$. Для МКА типа ЛП также получены две формулы для γ : (3.37) при $K_2 > 0$ и (3.36) при $K_2 < 0$. Для МКА типа ЛК одна формула для γ (3.41).

Построено трехмерное изображение функции $\gamma(K_1, K_2)$ (рисунок 3.20) и сечения этой функции плоскостями, перпендикулярными координатной плоскости « $K_1 - K_2$ » и параллельными осям координат « K_1 » (рисунок 3.21(а,в,д)) и « K_2 » (рисунок 3.21(б,г,е)). На этих рисунках красный цвет соответствует МКА типа ЛО, синий – ЛП, зеленый – ЛК. На рисунке 3.21 цифрами отмечены соответствующие области диаграммы МКА.

Функция $\gamma(K_1, K_2)$ имеет абсолютный минимум равный нулю при $K_1 = K_2 = 0$. Вдоль прямой $K_1 + K_2 = 0$ также присутствуют локальные минимумы функции $\gamma(K_1, K_2)$. На границе областей МКА 2-3 эти минимумы – острые (рисунок 3.21(г,д)) и их величина дается выражением (3.42). На границе областей МКА 5-6 эти минимумы – плавные (рисунок 3.21(в,е)) и их величина определяется выражением (3.44).

Как было показано ранее в разделах 3.2 и 3.5, в точке СПП при выполнении условия $K_1 + K_2 = 0$ достигают своего минимума величина анизотропии ферромагнетика (разница между максимальной и минимальной энергией МКА), а также разница между углами направления ОЛН и ОТН. Как было показано в данном разделе, в точке перехода между областями 2-3 и 5-6 также реализуется минимум энергии ДГ соединения.

Проведем анализ микромагнитной структуры соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ с помощью полученных теоретических выражений (таблица 3.5). Для расчетов используем теоретические кривые $K_1(T)$ и $K_2(T)$, полученные в модели «свободной» степени аппроксимации (рисунок 3.16, сплошные линии), так как эти кривые лучше описывают экспериментальные данные, в особенности для низкоанизотропных образцов $x = 0.03$,

0.05, 0.53. Результаты микромагнитных расчетов представлены на рисунке 3.22 в виде температурных зависимостей параметра γ . Точками обозначены значения, рассчитанные на основе экспериментальных значений K_1 и K_2 , пунктирной линией построена теоретическая функция $\gamma(T)$ на основе модельных кривых $K_1(T)$ и $K_2(T)$ (рисунок 3.16). Значения обменного параметра для обоих случаев брались из таблицы 3.3.

Полученные кривые $\gamma(T)$ являются непрерывными, с минимумом в точке СПП. Величина этого минимума всегда больше нуля, так как γ обращается в нуль только при равенстве нулю обеих констант МКА (в рамках модели цилиндрической магнитной симметрии). Из сказанного можно заключить, что для исследуемых соединений магнитная ДС существует всегда, даже в точках фазовых переходов, и полностью исчезает только при $T = T_c$. На полученных графиках $\gamma(T)$ рядом с минимумами обозначены типы и температуры переходов. За температуры переходов T_{min} обозначены температуры, при которых реализуется минимум энергии ДГ, то есть реализуется условие $K_1 + K_2 = 0$. Острота/плавность минимума на кривых $\gamma(T)$, аналогично построенным ранее теоретическим кривым $\gamma(K_{1,2})$, зависит от типа перехода – для фазового перехода первого рода через границу 2-3 областей МКА реализуется острый минимум, для фазового перехода второго рода через границу 5-6 – плавный минимум. Однако следует отметить, что для многих соединений величина второй константы МКА K_2 в точке перехода крайне мала, из-за чего минимум зависимости $\gamma(T)$ при переходе типа 5-6 может выглядеть визуально острым при построении графика в интервале $0 < T < T_c$. Для соединения $Y_2(Fe_{0.05}Co_{0.95})_{17}$ наблюдается СПП, однако не достигается условия $K_1 + K_2 = 0$, поэтому для него на графике обозначена температура перехода «легкий конус» - «легкая ось».

Итоговые рассчитанные в данном разделе из теоретических представлений значения энергии ДГ γ при комнатной температуре будут использованы в разделе 4.4 при анализе ДС соединений.

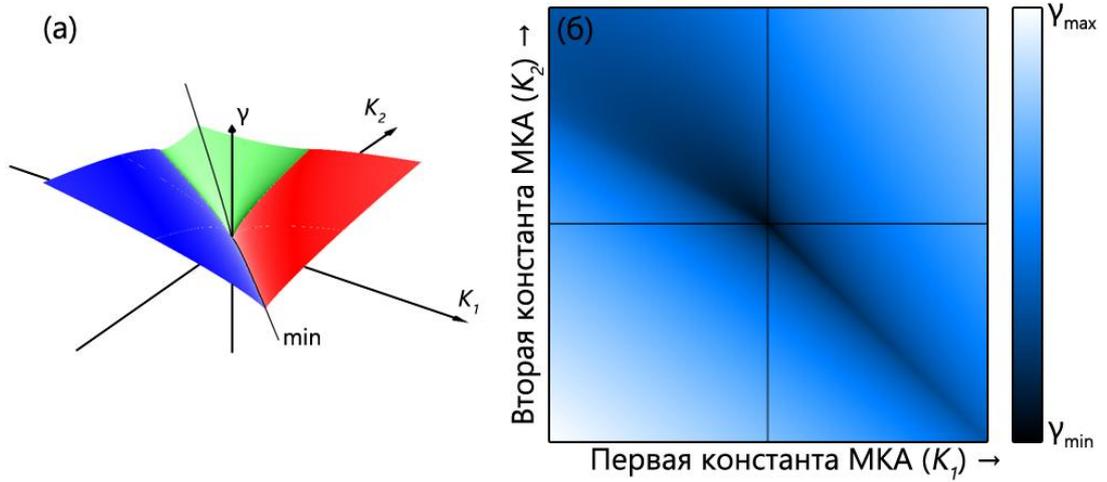


Рисунок 3.20. Трёхмерное изображение функции $\gamma(K_1, K_2)$ (а) и её проекция на двумерную плоскость (K_1, K_2) (б)

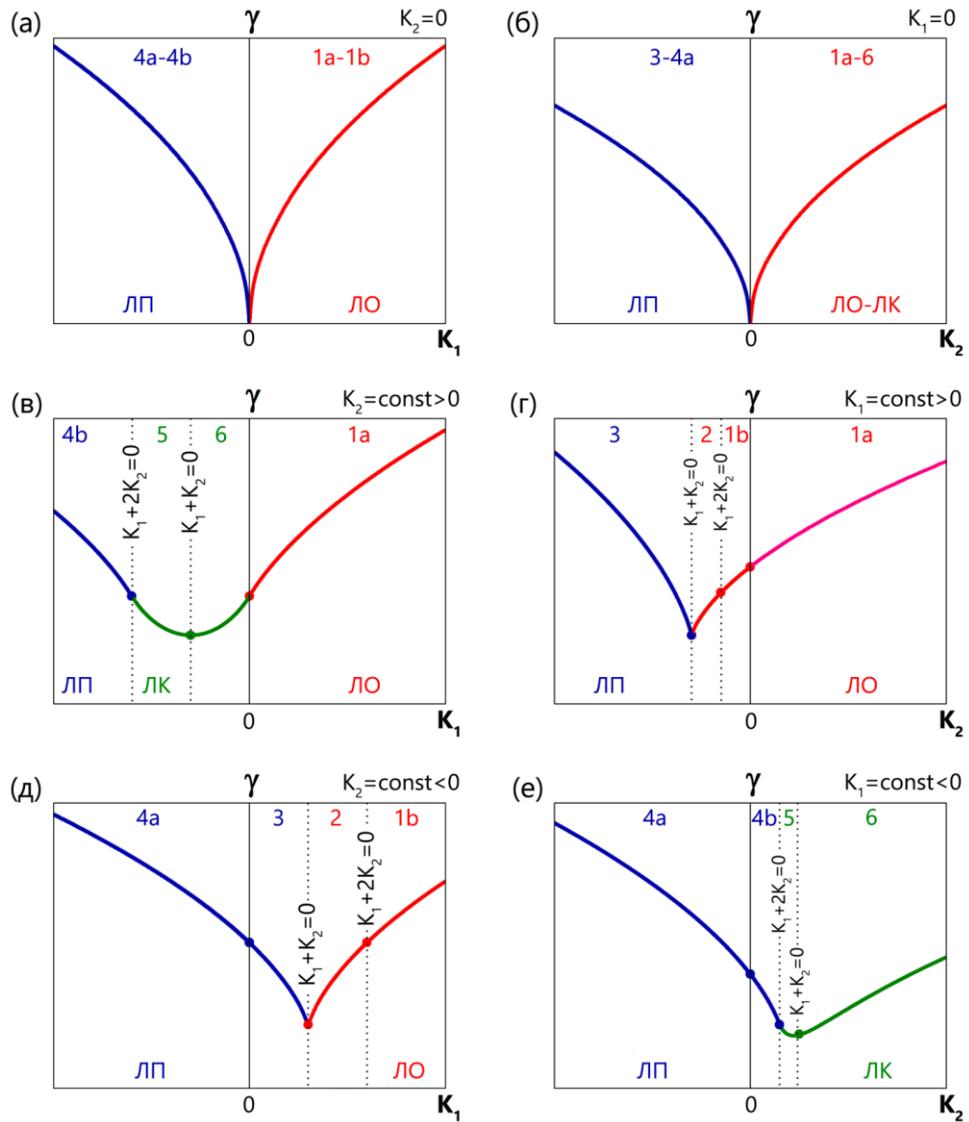
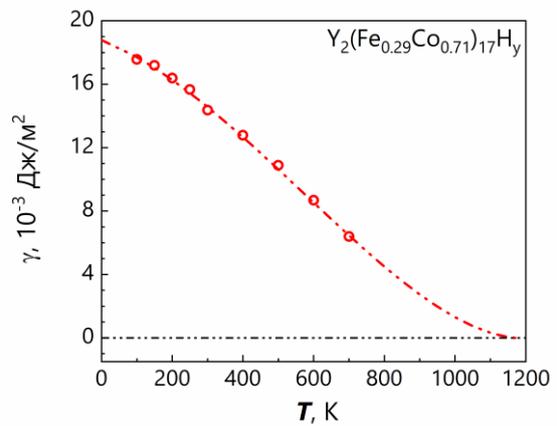
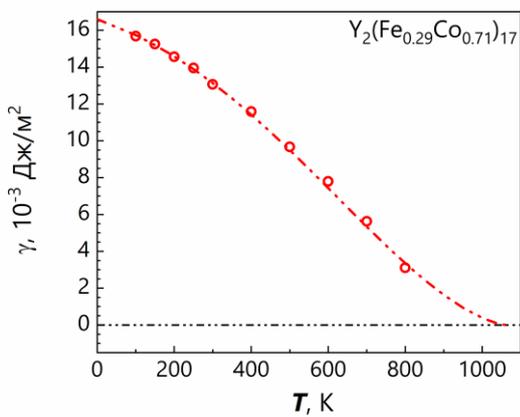
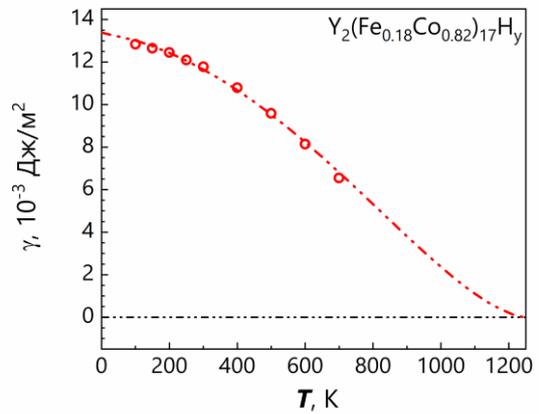
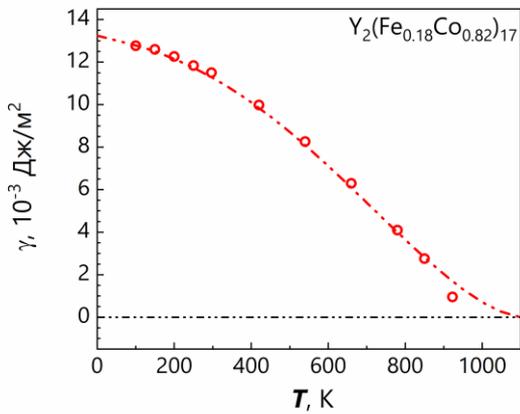
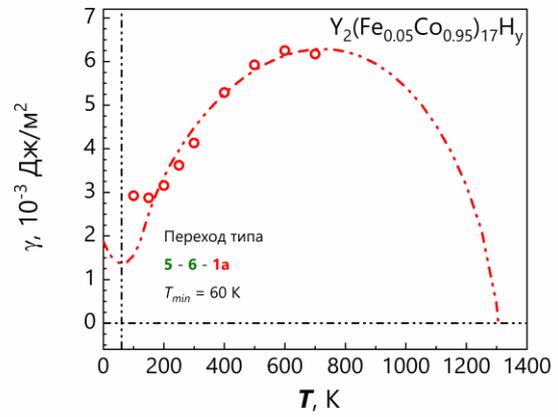
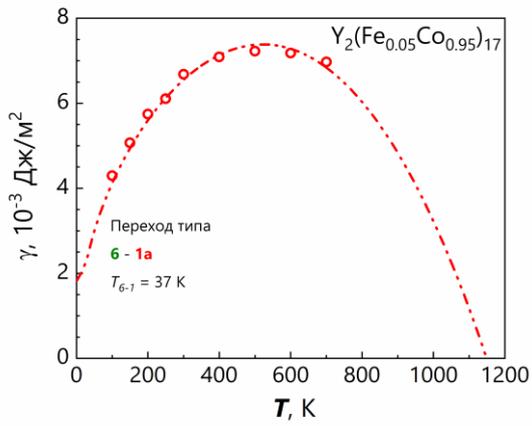
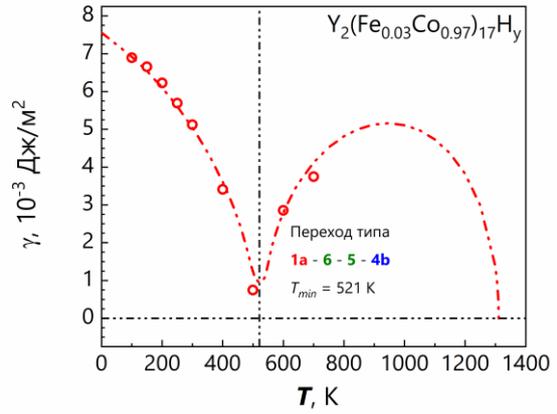
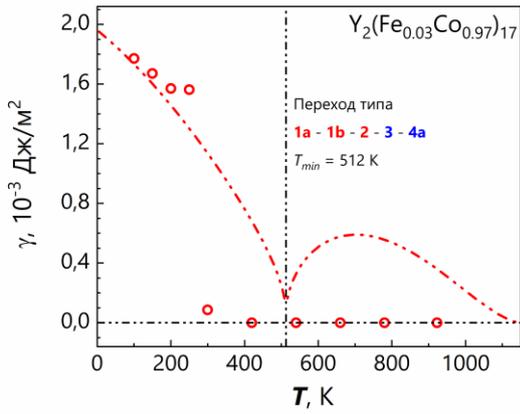


Рисунок 3.21. Сечение трёхмерной функции $\gamma(K_1, K_2)$ плоскостями, перпендикулярными координатной плоскости « $K_1 - K_2$ » и параллельными координатным осям « K_1 » (а, в, д) и « K_2 » (б, г, е)

Таблица 3.5. Теоретические выражения для расчета энергии 180° ДГ кристаллов с цилиндрической магнитной симметрией

Область МКА	Тип МКА	Выражение
1a	ЛО+ТП	$\gamma = 2\sqrt{A} \left(\sqrt{K_1} + \frac{K_1 + K_2}{\sqrt{K_2}} \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{K_2}{K_1}} \right)$
Граница 1a-1b	ЛО+ТП	$\gamma = 4\sqrt{AK_1}$
1b	ЛО+ТП	$\gamma = 2\sqrt{A} \left(\sqrt{K_1} + \frac{K_1 + K_2}{\sqrt{-K_2}} \operatorname{arth} \sqrt{\frac{-K_2}{K_1}} \right)$
2	ЛО+(ЛП)+ТК	
Граница 2-3	ЛО=ЛП+ТК	$\gamma = 2\sqrt{AK_1} = 2\sqrt{-AK_2}$
3	ЛП+(ЛО)+ТК	$\gamma = 2\sqrt{A} \left(\sqrt{-K_1 - 2K_2} - \frac{K_1 + K_2}{\sqrt{-K_2}} \operatorname{arth} \sqrt{\frac{K_2}{K_1 + 2K_2}} \right)$
4a	ЛП+ТО	
Граница 4a-4b	ЛП+ТО	$\gamma = 4\sqrt{-AK_1}$
4b	ЛП+ТО	$\gamma = 2\sqrt{A} \left(\sqrt{-K_1 - 2K_2} - \frac{K_1 + K_2}{\sqrt{K_2}} \operatorname{arth} \sqrt{\frac{K_2}{-K_1 - 2K_2}} \right)$
Граница 4b-5	ЛП=ЛК+ТО	$\gamma = \frac{\pi}{\sqrt{2}} \sqrt{-AK_1} = \pi\sqrt{AK_2}$
5	ЛК+ТО+(ТП)	$\gamma = \sqrt{A} \left[\frac{K_1 + K_2}{\sqrt{K_2}} \left(\pi - 4 \arcsin \sqrt{\frac{-K_1}{2K_2}} \right) + 2 \sqrt{\frac{-K_1(K_1 + 2K_2)}{K_2}} \right]$
6	ЛК+ТП+(ТО)	
Граница 5-6	ЛК+ТО=ТП	$\gamma = 2\sqrt{-AK_1} = 2\sqrt{AK_2}$
Граница 6-1a	ЛО=ЛК+ТП	$\gamma = \pi\sqrt{AK_2}$



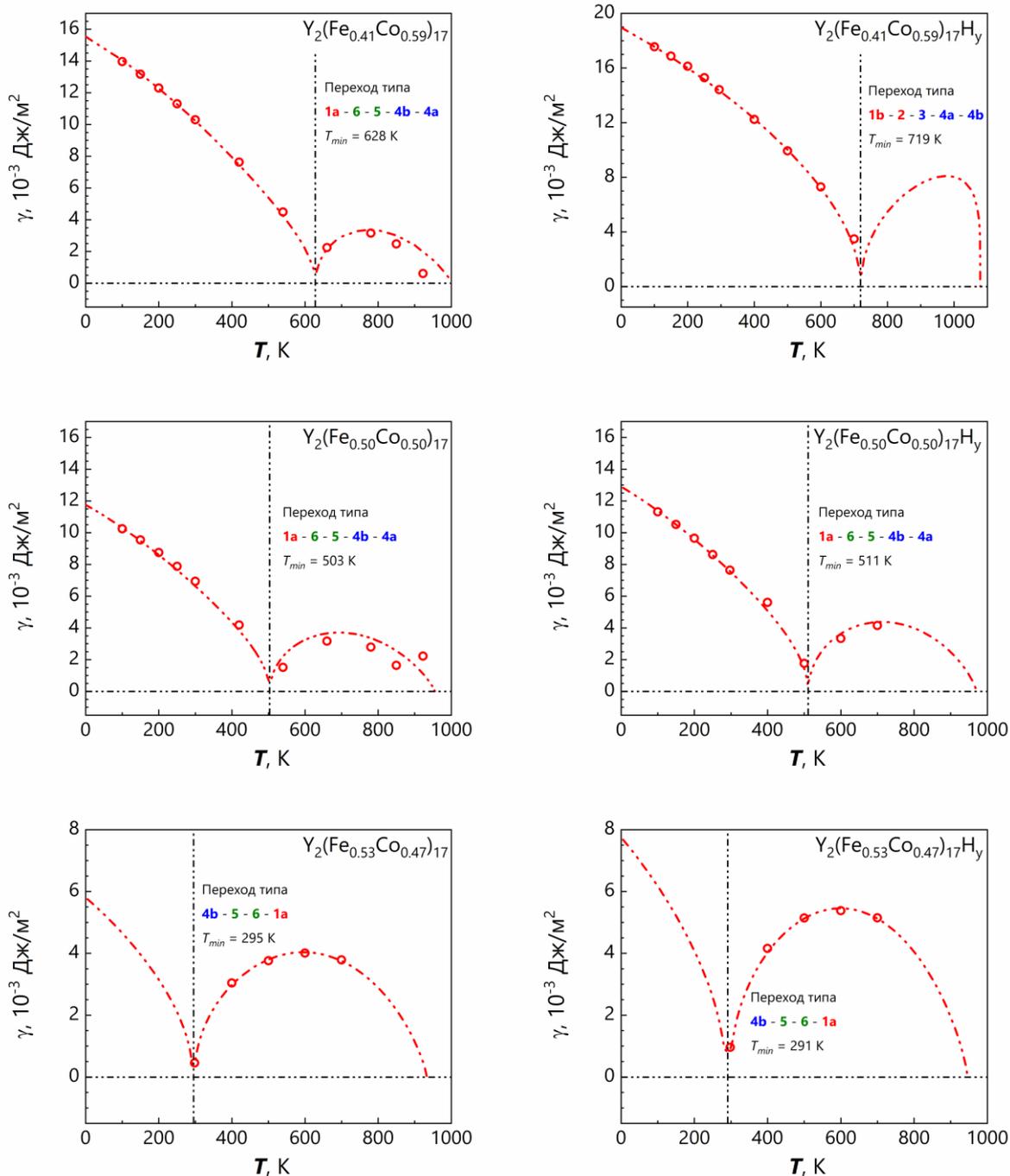


Рисунок 3.22. Температурные зависимости поверхностной плотности энергии доменных границ для исходных соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ (слева) и гидрированных соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}H_y$ (справа). Точками обозначены значения, рассчитанные из экспериментальных кривых намагничивания, пунктирными линиями – теоретические кривые. В качестве T_{min} обозначена температура, при которой достигается условие $K_1 + K_2 = 0$. Для соединения $Y_2(Fe_{0.05}Co_{0.95})_{17}$ обозначена температура перехода «легкий конус» - «легкая ось»

ГЛАВА 4. КАЧЕСТВЕННЫЙ И КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ СОЕДИНЕНИЙ $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ И ИХ ГИДРИДОВ

4.1. Исследование доменной структуры соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ и $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}H_y$ методом магнитооптического эффекта Керра

Для исследования доменной структуры были подготовлены сферические образцы исходных и гидрированных соединений серии $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ в диапазоне $0.03 < x < 0.53$, соответствующем МКА типа «легкая ось» и на его границах. Ориентировка образцов и создание зеркальных поверхностей были проведены по методикам, описанным в разделе 2.3. Проведенное магнитооптическое и МСМ исследование и анализ полученных результатов были представлены нами в работе [A4]. Ранние исследования доменной структуры соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ были представлены нами в работе [A5].

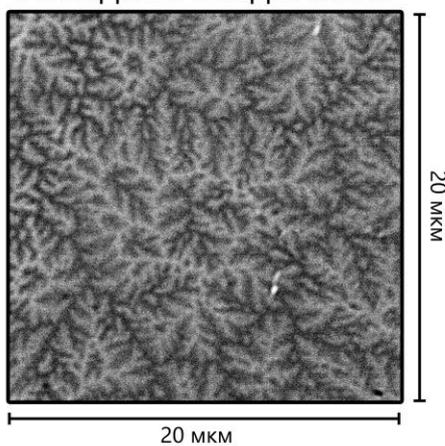
Доменная структура образцов выявлялась на базисной плоскости методом полярного эффекта Керра. Результат магнитооптического исследования серии представлен на рисунке 4.1. Детализированные изображения доменной структуры удалось получить для всех образцов серии внутри одноосного интервала с $x = 0.05 - 0.50$, за исключением образцов $Y_2(Fe_{0.50}Co_{0.50})_{17}$ и $Y_2(Fe_{0.05}Co_{0.95})_{17}H_y$. Для них полученные изображения ДС не отражают все детали доменной структуры, о чем будет подробно сказано при анализе изображений. Для исходных и гидрированных соединений $Y_2(Fe_{0.03}Co_{0.97})_{17}$ и $Y_2(Fe_{0.53}Co_{0.47})_{17}$ доменную структуру не удалось выявить с помощью магнитооптической микроскопии в связи со слабой анизотропией соединений. Проведем более детальный анализ полученных результатов.

Традиционно доменная структура описывается как объект энергетического баланса между энергией анизотропии и собственной размагничивающей энергией образца. В своей книге [72] Кой приводит схему закономерностей формирования различных видов ДС в зависимости от баланса обозначенных энергий и толщины образца со ссылкой на работу Хуберта и Шефера [97]. Соотношение между энергиями анизотропии и размагничивания характеризуется фактором качества Q магнитного материала:

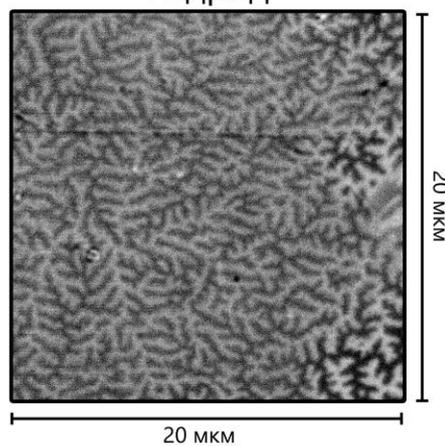
$$Q = \frac{2K_1}{\mu_0 M_s^2} \quad (4.1)$$



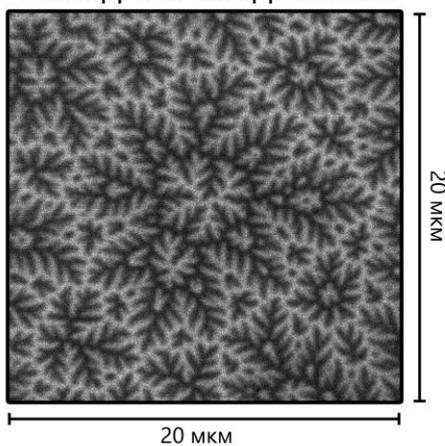
Исходное соединение



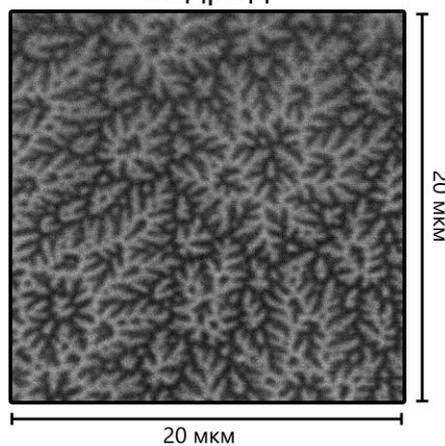
Гидрид



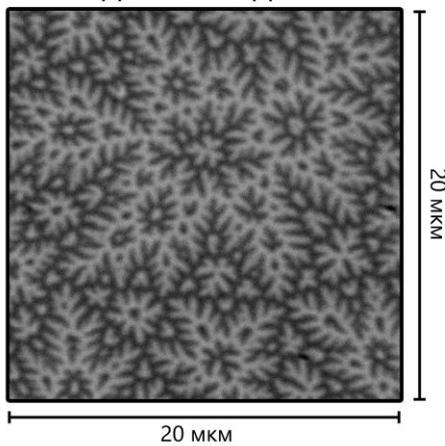
Исходное соединение



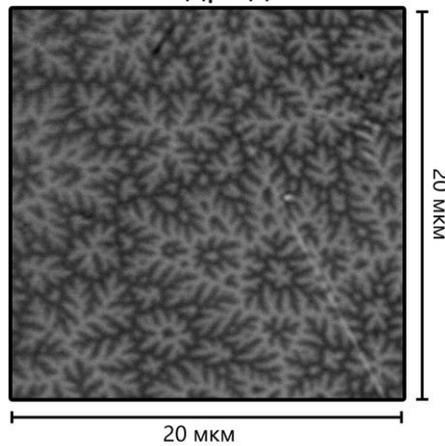
Гидрид



Исходное соединение



Гидрид



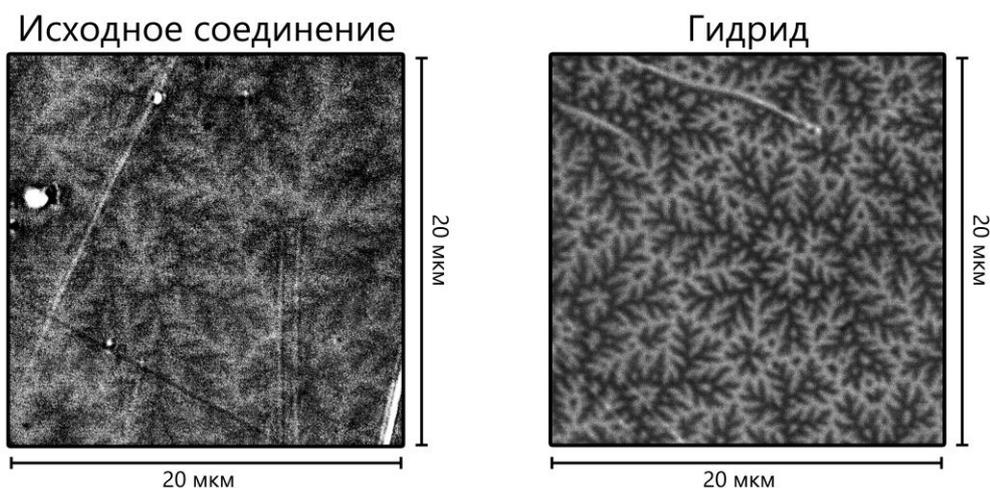
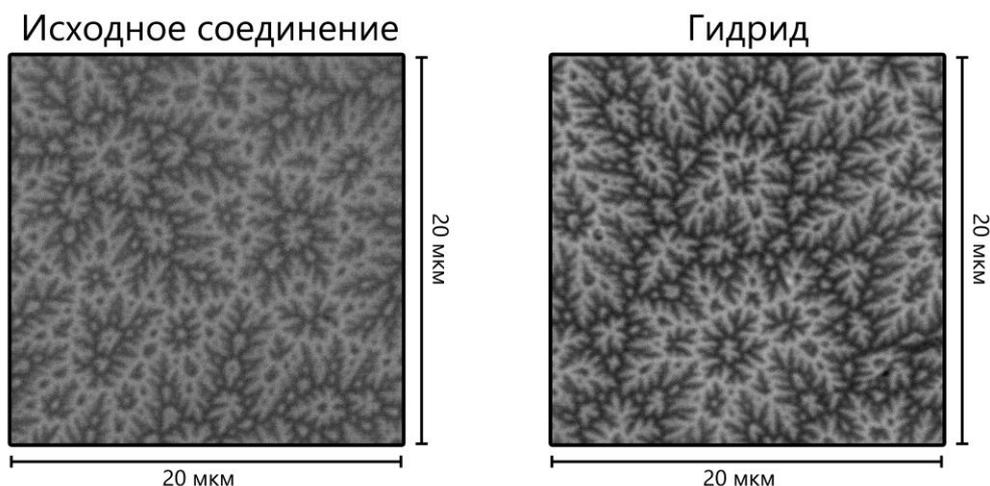


Рисунок 4.1. Магнитооптические снимки ДС пар «исходное соединение – гидрид» серии $\text{Y}_2(\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x})_{17}$

Для массивных образцов с $Q > 1$ образуется доменная структура типа «звездочки» (например для SmCo_5 , $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$). Для образцов с $Q \ll 1$ энергия полей рассеяния доминирует и образуется доменная структура с приповерхностным напряженным слоем. В случае $Q = 1$ образуется доменная структура, характерная для монокристалла кобальта. Такой структуре так же, как и структуре типа «звездочки», присущи вложения первого, второго и третьего порядка. Однако для неё характерен вытянутый ветвеподобный узор, что позволяет легко отличить её визуально от структуры типа «звездочки», присущей соединениям $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, SmCo_5 и др. Как можно увидеть из полученных магнитооптических изображений ДС соединений $\text{Y}_2(\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x})_{17}$, образцам в

середине одноосного интервала с $x = 0.05 - 0.50$ свойственен именно этот тип структуры. Это также подтверждается значениями фактора качества, вычисленного для данных образцов. Результаты вычислений фактора качества Q по выражению (4.1) представлены в таблице 4.1 и на рисунке 4.2. Для образцов $x = 0.05 - 0.50$ значения Q лежат в интервале от 0.06 до 0.86. Стоит отметить, что строгое равенство единице фактора качества (то есть строгое равенство между двумя энергиями) – условность записи. Подразумевается, что энергия анизотропии и полей рассеяния сопоставимы друг с другом. Например, для кобальта фактор качества равен 0.35.

Для образцов в интервале $x = 0.18 - 0.41$ удалось получить детализированные изображения доменной структуры (рисунок 4.1). Визуально как для образцов в этом интервале с различной концентрацией железа x , так и для пар «исходное соединение – гидрид» не выявляется особых различий при качественном анализе доменной структуры. Дальнейшее сопоставление и анализ необходимо проводить на количественном уровне.

Ситуация меняется при приближении к границе одноосного интервала. Для образца $Y_2(Fe_{0.05}Co_{0.95})_{17}$ также удалось получить детализированное изображение доменной структуры. Образец характеризуется «кобальтоподобной» структурой с куда более мелким средним размером доменов, чем образцы $x = 0.18 - 0.41$, что можно обнаружить даже при визуальном качественном рассмотрении полученных изображений ДС. Для аналогичного гидрированного образца $Y_2(Fe_{0.05}Co_{0.95})_{17}H_y$ не удалось получить полноценного изображения доменной структуры с помощью магнитооптической микроскопии. Как видно из рисунка 4.1, на изображении ДС для данного образца практически отсутствуют вложения, а также не видны мельчайшие разветвления структуры, заметные на аналогичном изображении для исходного соединения $Y_2(Fe_{0.05}Co_{0.95})_{17}$. Причиной этому может служить снижение МКА соединения в результате гидрирования, и, как следствие, снижение значения фактора качества соединения Q . Образец $Y_2(Fe_{0.05}Co_{0.95})_{17}H_y$ имеет значения первой константы МКА $K_1 = 0.04$ МДж/м³ и фактора качества $Q = 0.06$ против значений $K_1 = 0.14$ МДж/м³ и $Q = 0.20$ для исходного соединения.

Теперь проведем анализ изображений ДС для соединения $x = 0.50$ на правом краю одноосного интервала. Для гидрированного соединения $Y_2(Fe_{0.50}Co_{0.50})_{17}H_y$ удалось получить детализированное изображение ДС с помощью магнитооптической

микроскопии (рисунок 4.1). Визуально оно схоже со всеми ранее описанными ДС образцов в интервале $x = 0.18 - 0.41$ и для него выявляются вложения структуры. В то же время для исходного соединения $Y_2(Fe_{0.50}Co_{0.50})_{17}$ получить детализированное изображение и выявить вложения структуры не удалось. На полученном магнитооптическом изображении видны общие закономерности формирования структуры, однако полностью отсутствуют её элементы. Данный эффект можно объяснить аналогичным образцу $x = 0.05$ образом, но в обратном порядке. Для соединения $Y_2(Fe_{0.50}Co_{0.50})_{17}$ процесс гидрирования вызвал рост МКА соединения – значения первой константы МКА $K_I = 0.22$ МДж/м³ и фактора качества $Q = 0.25$ против значений $K_I = 0.18$ МДж/м³ и $Q = 0.18$ для исходного соединения. Этого небольшого изменения было достаточно для того, чтобы вложения и детали доменной структуры стали «видимы» для метода МОЭК.

Подводя итог проведенному анализу, на графике концентрационной зависимости $Q(x)$ можно провести условную линию (пунктирная линия на рисунке 4.2) при $Q \sim 0.19$, разделяющую исходные и гидрированные образцы соединений $x = 0.05$ и 0.50 . Ниже этой линии с помощью магнитооптической микроскопии при использовании предельных увеличений не удалось выявить вложения доменной структуры. Результаты количественного анализа полученных магнитооптических изображений ДС приведены в разделе 4.4.

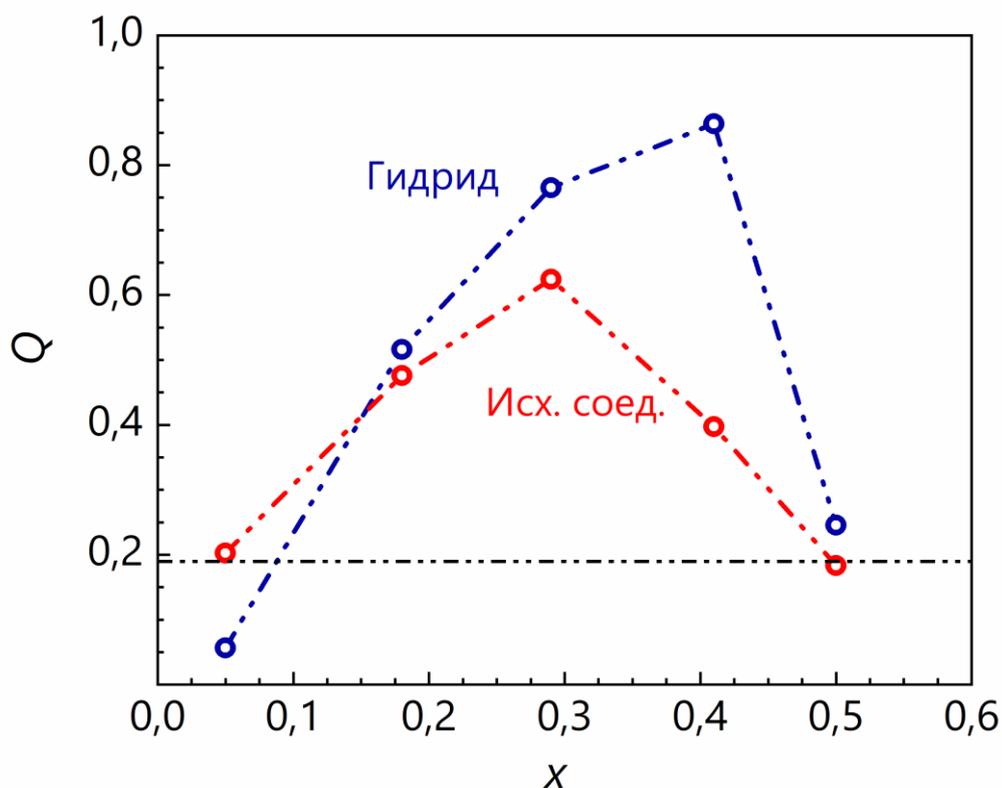


Рисунок 4.2. Магнитный фактор качества образцов серии $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ и их гидридов

Таблица 4.1. Исходные данные и расчетные значения фактора качества образцов серии $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ и их гидридов

Соединение	Исходное соединение			Гидрид		
	M_s , кА/м	K_I , МДж/м ³	Q	M_s , кА/м	K_I , МДж/м ³	Q
$Y_2(Fe_{0.05}Co_{0.95})_{17}$	1045	0.14	0.20	1021	0.04	0.06
$Y_2(Fe_{0.18}Co_{0.82})_{17}$	1199	0.43	0.48	1125	0.41	0.52
$Y_2(Fe_{0.29}Co_{0.71})_{17}$	1200	0.56	0.62	1163	0.65	0.76
$Y_2(Fe_{0.41}Co_{0.59})_{17}$	1235	0.38	0.40	1176	0.75	0.86
$Y_2(Fe_{0.50}Co_{0.50})_{17}$	1268	0.18	0.18	1205	0.22	0.25

4.2. Исследование доменной структуры соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ и $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}H_y$ методом магнитно-силовой микроскопии

Исследование доменной структуры исходных и гидрированных образцов $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ в диапазоне $0.03 < x < 0.53$ было также проведено методом магнитно-силовой микроскопии. В рамках МСМ исследования ДС соединений необходимо было ответить на два важных вопроса: во-первых, удастся ли получить детализированные изображения разветвленной ДС для низкоанизотропных образцов, для которых методом МОЭК не удалось добиться достаточной детализации и, во-вторых, получится ли использовать МСМ изображения полей рассеяния ДС для микромагнитного анализа соединений. В данном разделе описаны особенности получения серий МСМ изображений для низкоанизотропных объемных одноосных ферромагнетиков, а также проведен качественный анализ полученных МСМ серий. Количественные расчеты на основе МСМ данных представлены в разделе 4.4.

Для всех исследуемых образцов были получены экспериментальные серии МСМ изображений с одного и того же участка сканирования с варьирующейся в широком диапазоне высотой подъема зонда над поверхностью образца $z = 0.10 - 9.83$ мкм (рисунки 4.3 – 4.8). Для удобства чтения и сопоставления на каждом рисунке сопоставлены исходное и гидрированное соединение указанного состава, а все изображения для образцов в одноосном интервале приведены в размере 50 на 50 мкм. Для каждой серии представлено одно изображение на близкой к поверхности высоте ($z \sim 0.1 - 0.3$ мкм), одно промежуточное изображение ($z \sim 1.0 - 2.0$ мкм) и одно изображение на больших высотах ($z \sim 4.0 - 9.0$ мкм).

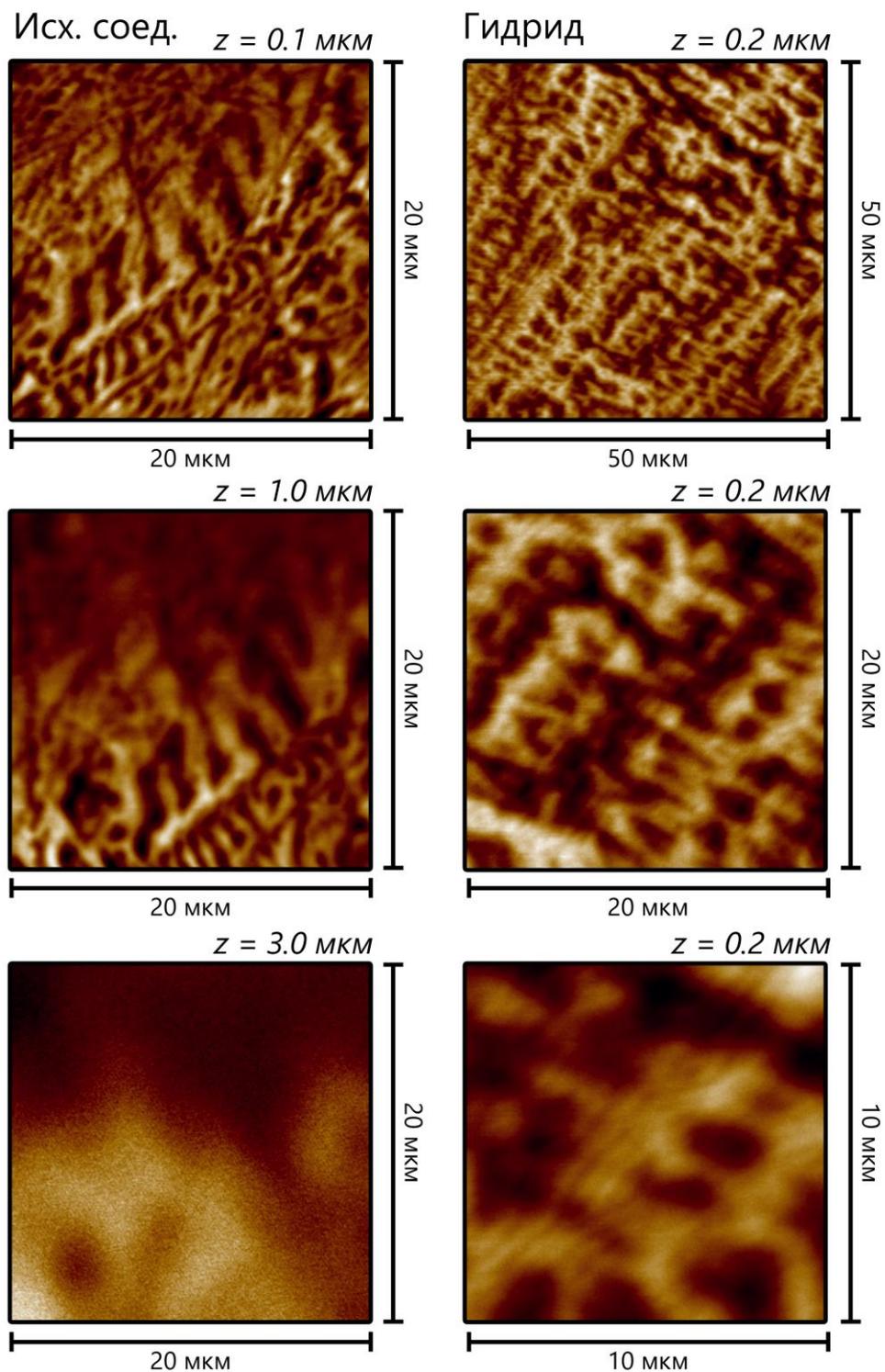


Рисунок 4.3. Серия МСМ изображений полей рассеяния ДС с варьирующей высотой подъема зонда для образца $\text{Y}_2(\text{Fe}_{0.03}\text{Co}_{0.97})_{17}$ и его гидрида

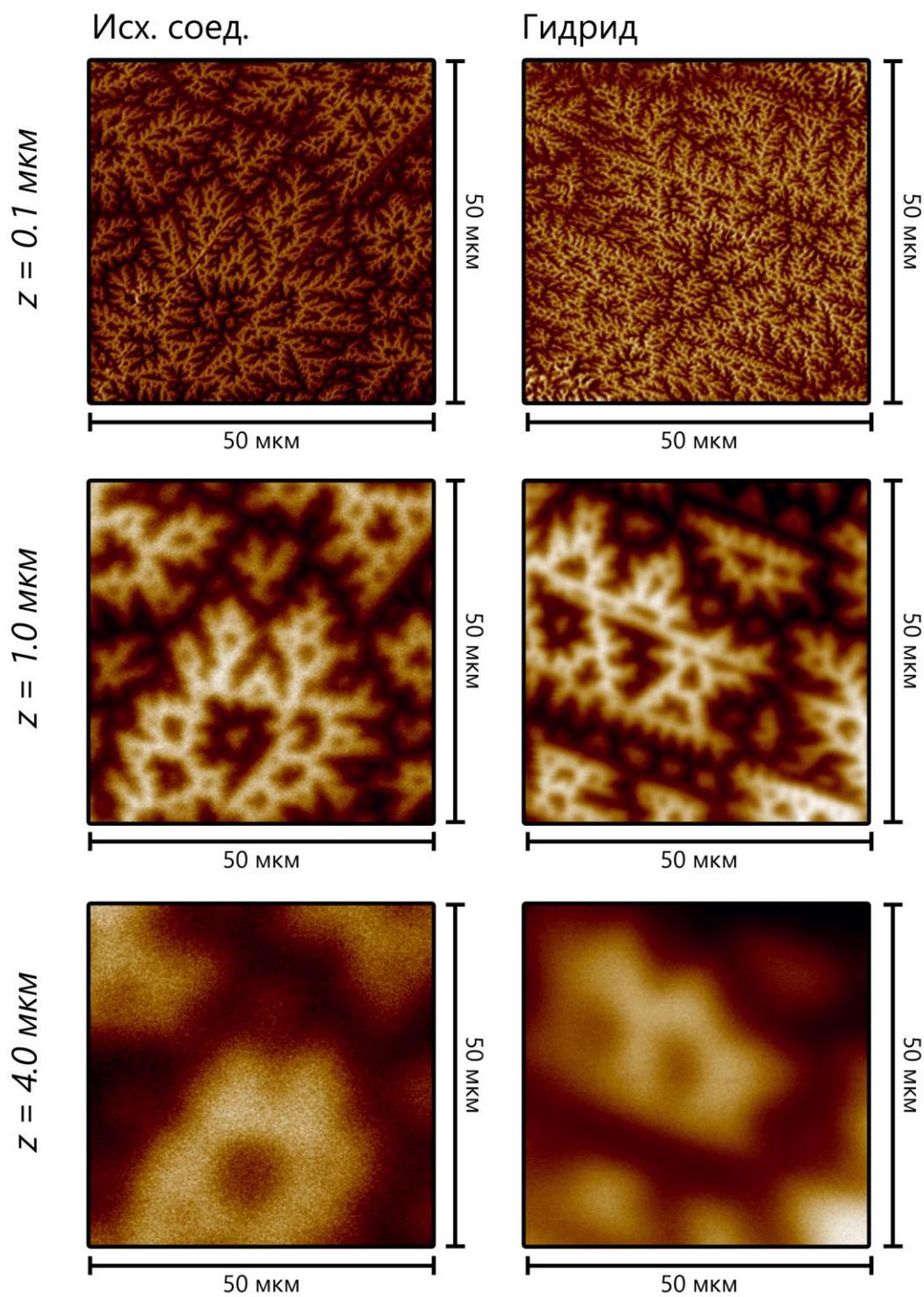


Рисунок 4.4. Серия МСМ изображений полей рассеяния ДС с варьирующей высотой подъема зонда для образца $\text{Y}_2(\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.95})_{17}$ и его гидрида

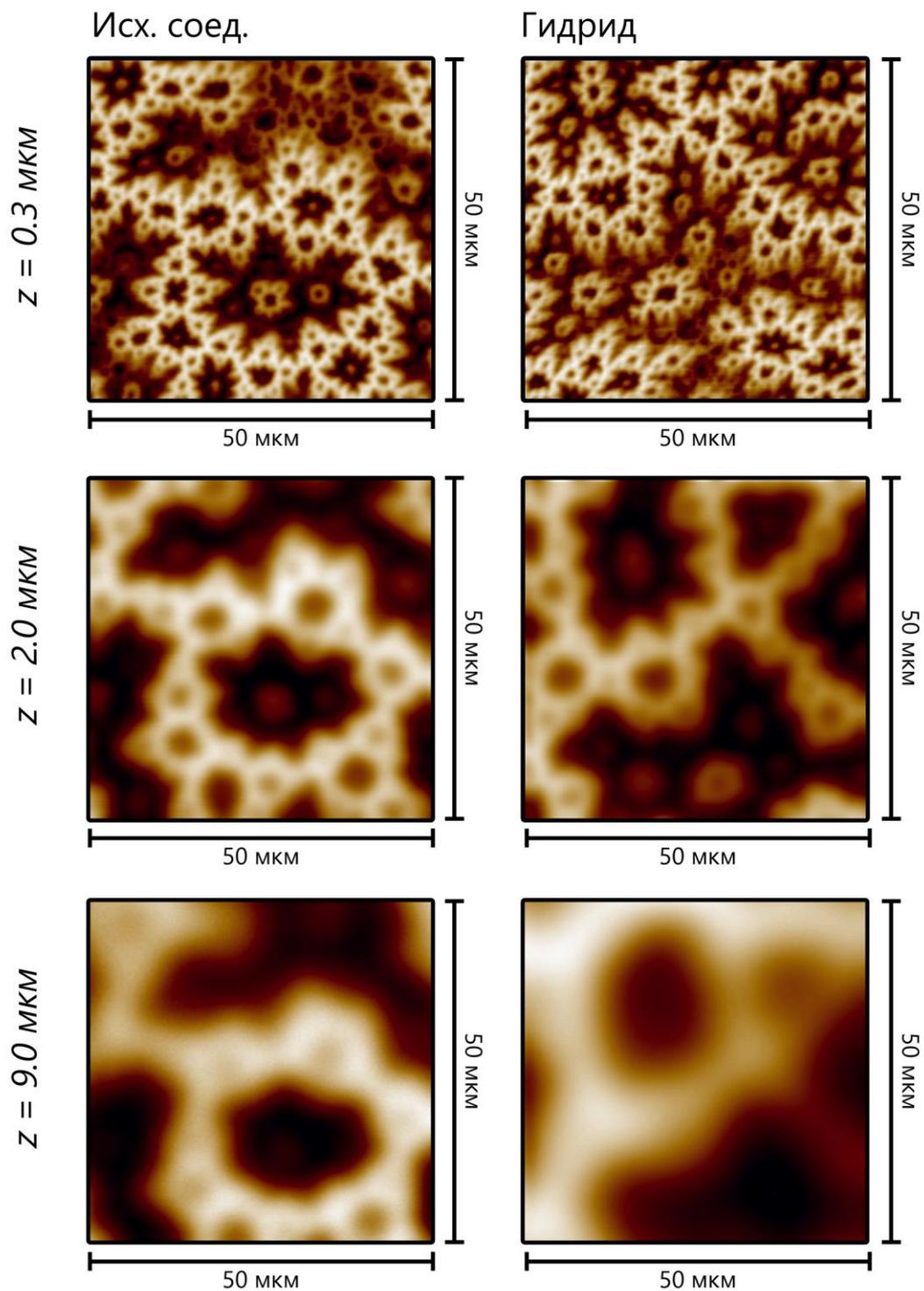


Рисунок 4.5. Серия МСМ изображений полей рассеяния ДС с варьирующей высотой подъема зонда для образца $\text{Y}_2(\text{Fe}_{0.18}\text{Co}_{0.82})_{17}$ и его гидрида

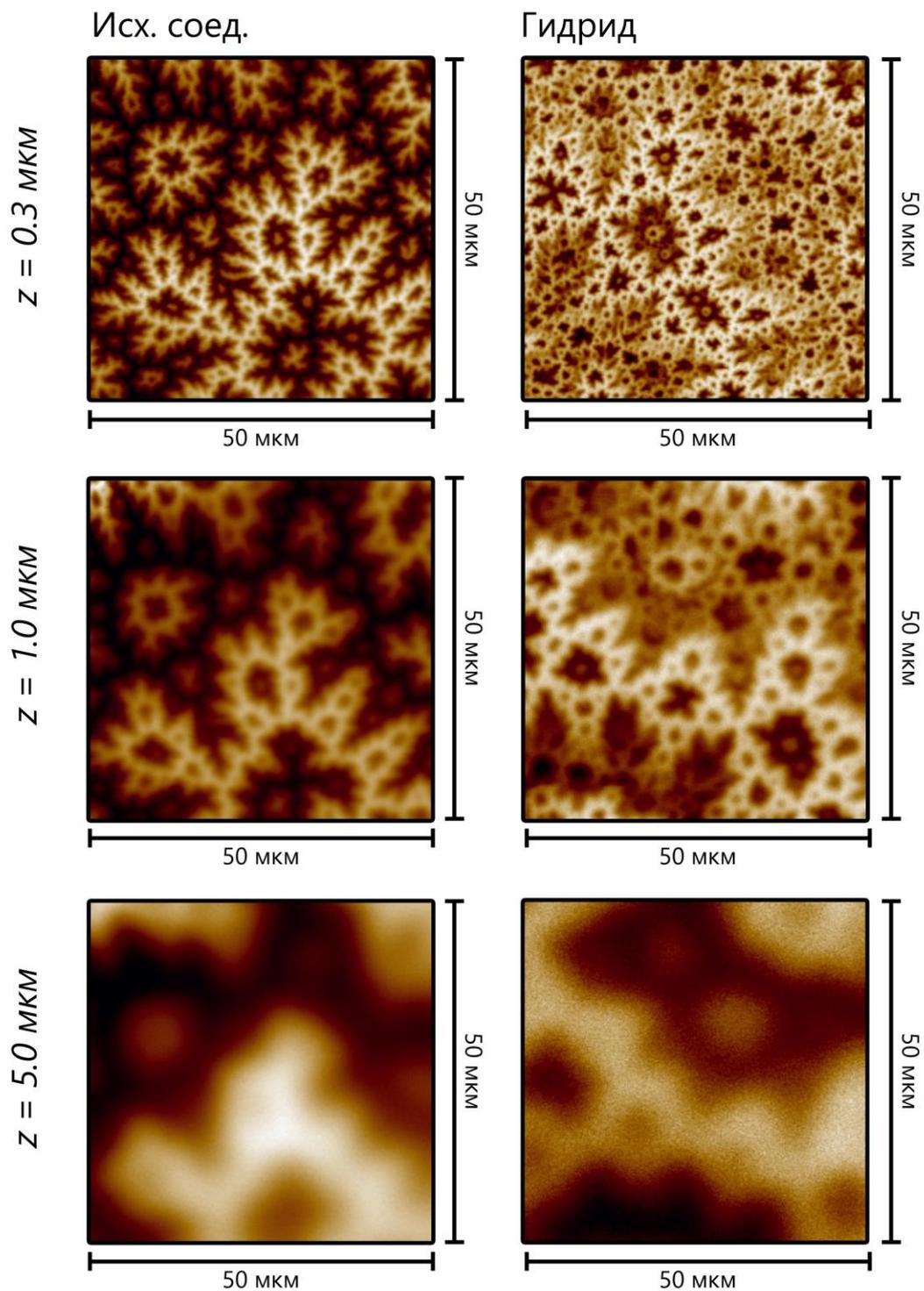


Рисунок 4.6. Серия МСМ изображений полей рассеяния ДС с варьирующей высотой подъема зонда для образца $\text{Y}_2(\text{Fe}_{0.29}\text{Co}_{0.71})_{17}$ и его гидрида

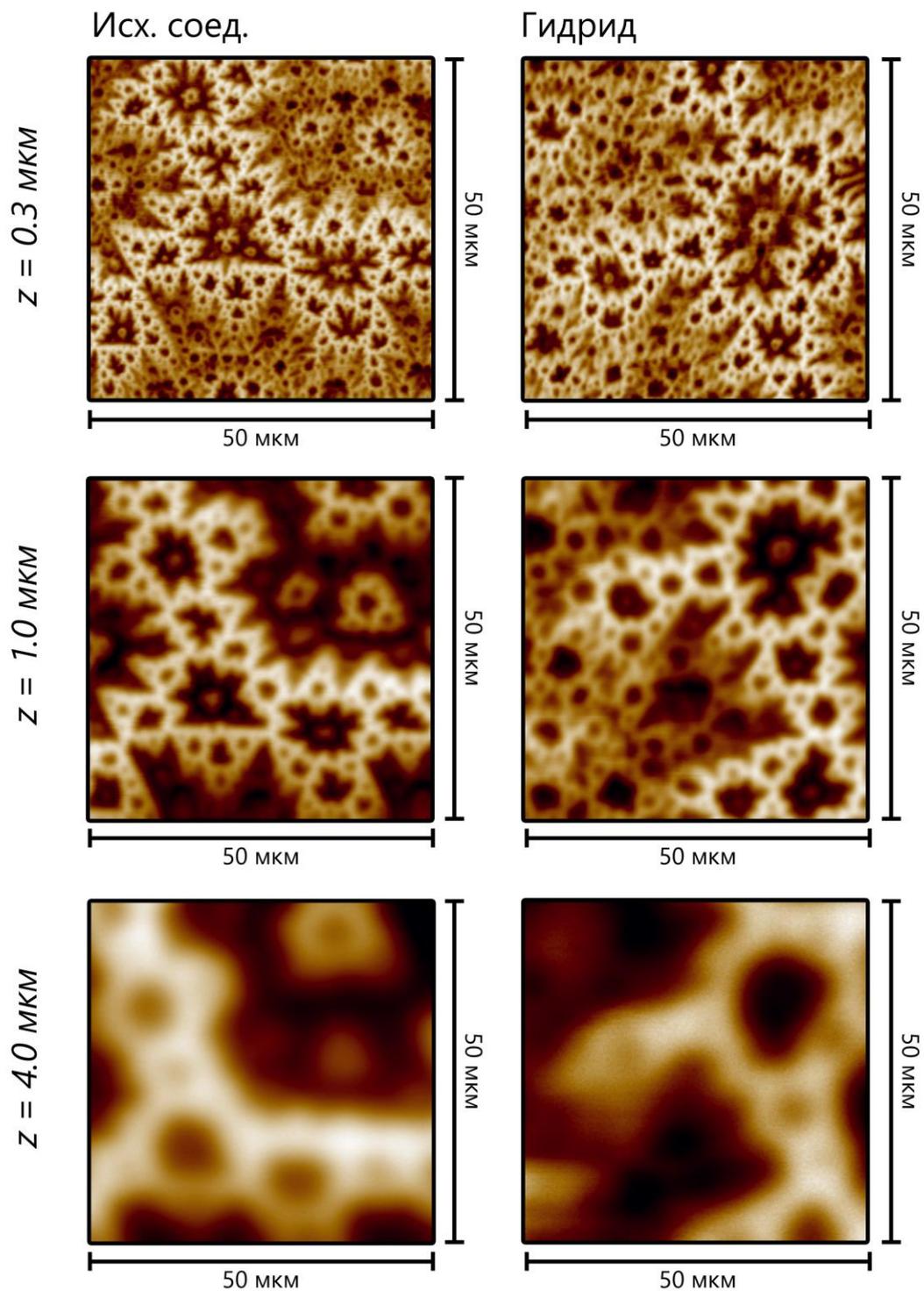


Рисунок 4.7. Серия МСМ изображений полей рассеяния ДС с варьирующей высотой подъема зонда для образца $\text{Y}_2(\text{Fe}_{0.41}\text{Co}_{0.59})_{17}$ и его гидрида

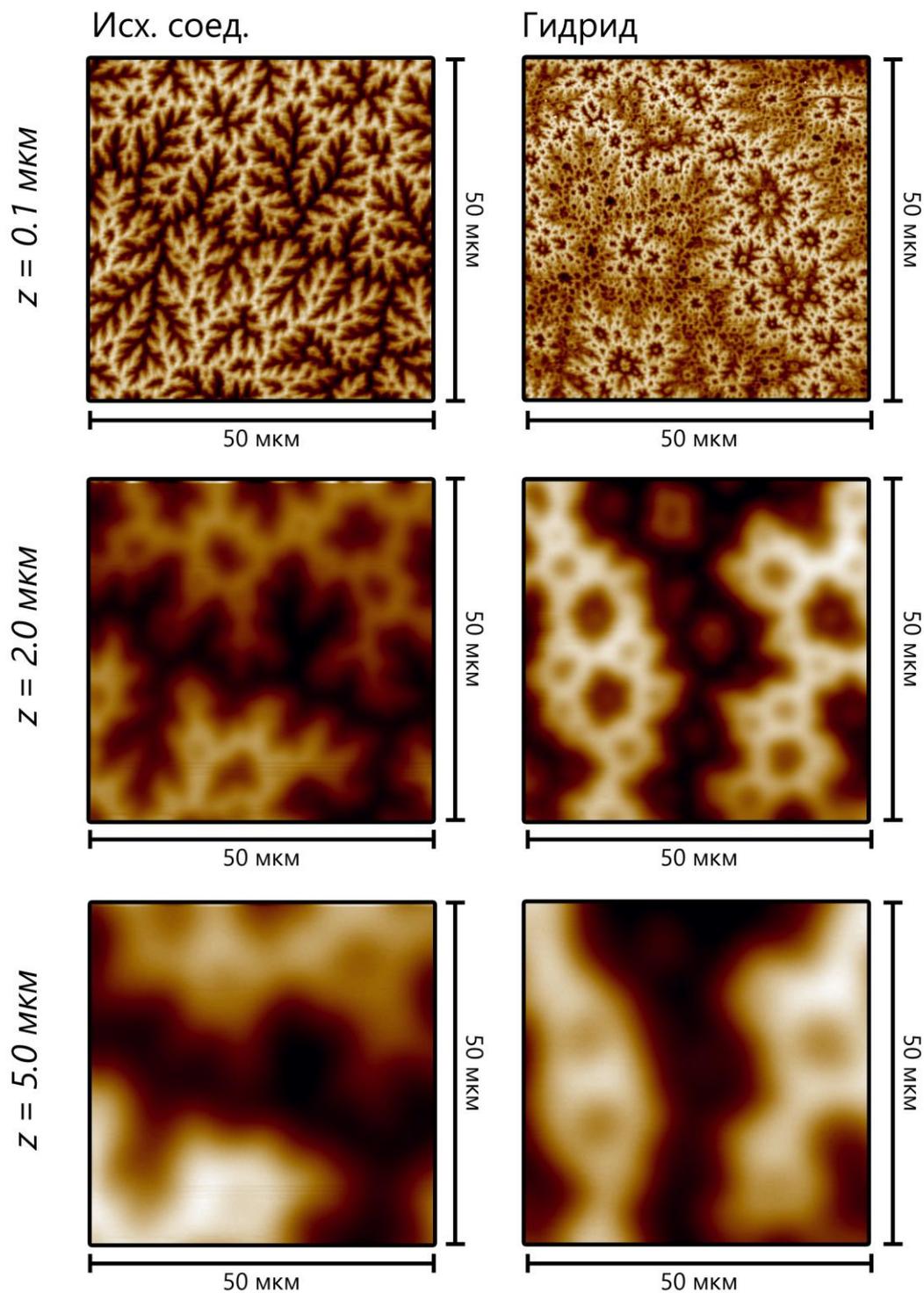


Рисунок 4.8. Серия МСМ изображений полей рассеяния ДС с варьирующей высотой подъема зонда для образца $\text{Y}_2(\text{Fe}_{0.50}\text{Co}_{0.50})_{17}$ и его гидрида

При получении МСМ серии для последующих количественных вычислений необходимо обратить внимание на ряд особенностей. В первую очередь, важным аспектом является взаимное влияние магнитного зонда и образца друг на друга. Это может выражаться в эффекте перемагничивания зонда для высокоанизотропных образцов. В работе [108] подробно обсуждался этот эффект и было показано, что при его наличии смена направления намагничивающего поля домена с параллельного оси z на антипараллельное направление приводит к инверсии контраста изображения. Для образцов $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$, исследуемых в данной работе, такого эффекта не наблюдается. С другой стороны, возможно влияние зонда на образец. Для низкокоэрцитивных образцов, к которым относятся и исследуемые образцы $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$, прохождение магнитного зонда вблизи поверхности при первом проходе может повлечь за собой «перетаскивание» приповерхностных дополнительных доменов, из-за чего картина доменной структуры будет немного изменяться при получении каждого нового изображения. Для минимизации этого эффекта в работе использовались низкомоментные магнитные зонды *MFM-LM* с уменьшенной толщиной магнитного напыления, как отмечалось в разделе 2.5. Помимо этого в разделе 2.5 было указано, что все высотные МСМ серии в работе были получены с применением метода параллельного сканирования. В этом случае сканирование рельефа поверхности при первом проходе происходит только один раз, после чего полученный профиль рельефа используется как шаблон движения на всех магнитных проходах с различной высотой подъема z . В таком случае эффект «таскания» доменных границ низкокоэрцитивного образца в процессе получения серии исключается.

Другим важным эффектом при получении высотной МСМ серии является так называемый эффект дрефта или дрейфа области сканирования от изображения к изображению. Причины данного явления отдельно не рассматривались ни в данной работе, ни в научной литературе. Однако в работе [109] упоминалось это явление, и был предложен алгоритм цифровой постобработки серии с применением метода наименьших квадратов для устранения дрефта. Альтернативным способом минимизации эффекта дрефта может служить увеличение скорости получения МСМ серии. Этого можно добиться, используя упомянутый ранее метод параллельного сканирования, обладающий в несколько раз большей скоростью получения изображения, нежели базовый двухпроходный метод.

Отдельно стоит обсудить выбор размера области сканирования при получении МСМ изображений для последующих количественных расчетов. Стандартной для сканирующих зондовых микроскопов является плотность 256×256 точек на получаемое цифровое изображение [109]. Увеличение этого параметра в настройках сканирования может привести к усилению влияния паразитных шумов на итоговое МСМ изображение.

При использовании указанной плотности точек для низкоанизотропных образцов $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ со средней шириной доменов порядка $0.2 - 0.4$ мкм использование слишком большой области сканирования (например, предельной области микроскопа 100×100 мкм) приводит к увеличению ошибки расчетов. Это связано с тем, что при таких настройках расстояние между соседними точками на изображении будет сопоставимо с типичным размером элемента ДС. С другой стороны, слишком сильное уменьшение области сканирования также ведет к увеличению ошибки расчетов. Это связано с использованием статистического метода обработки изображений. В недавней работе [110] авторы показали, что для различных видов доменных структур ошибка в определении плотности структуры по МСМ изображениям появляется для области сканирования размером порядка 20 мкм и растет с уменьшением её размера. Таким образом, при исследовании низкоанизотропных соединений в вопросе выбора размера области сканирования стоят ограничения с обеих сторон. При расчетах в рамках данной работы нами использовались МСМ изображения размером 50×50 мкм. Для образца $Y_2(Fe_{0.50}Co_{0.50})_{17}$ с самым мелким размером доменов в одноосном интервале ($D \sim 20$ мкм) для увеличения точности вычислений были использованы изображения размером 30×30 мкм. На рисунке 4.8 сохранен размер области сканирования 50×50 мкм для удобства сопоставления с другими полученными МСМ сериями.

Проведем качественный анализ полученных серий МСМ изображений (рисунки 4.3 – 4.8). Как видно из рисунков 4.4 и 4.8, методом магнитно-силовой микроскопии удалось выявить разветвленную доменную структуру для образцов $Y_2(Fe_{0.50}Co_{0.50})_{17}$ и $Y_2(Fe_{0.05}Co_{0.95})_{17}H_y$, чего не удалось сделать методом МОЭК. Это подтверждает идею о том, что более высокое разрешение метода МСМ может позволить выявить детали низкоанизотропных доменных структур, «невидимые» для магнитооптической микроскопии. Для всех исследованных одноосных объемных магнетиков изменение МСМ изображений полей рассеяния с увеличением расстояния

между зондом и образцом носят схожий характер. В диапазоне $z \sim 0.10 - 2.00$ мкм быстро пропадают все мельчайшие вложения структуры третьего и второго порядков и изображения полей рассеяния с большой скоростью размываются. В интервале $z \sim 2.00 - 4.00$ мкм скорость размывания уменьшается и на МСМ изображениях остаются видны поля рассеяния только от основных и от самых крупных дополнительных доменов первого порядка. В интервале $z \sim 4.00 - 9.83$ мкм изображения полей рассеяния практически не меняются с увеличением высоты подъема, что находит отражение и в зависимостях $n(z)$, как будет продемонстрировано в разделе 4.4.

На рисунке 4.3 представлены МСМ изображения полей рассеяния ДС для соединения $Y_2(Fe_{0.03}Co_{0.97})_{17}$. Как видно из изображений, для данного соединения не удалось выявить «кобальтоподобную» доменную структуру, характерную для остальных исследованных соединений. Вместо этого для данного образца характерна структура с приповерхностным напряженным слоем. Это можно объяснить слишком маленькими значениями констант МКА при комнатной температуре для данного соединения, в результате чего его фактор качества Q принимает значения сильно меньше единицы.

4.3. Алгоритмы цифровых постобработок и количественного анализа изображений доменной структуры

Доменная структура – это индикатор магнитного состояния материала. Качественный анализ изображений ДС позволяет сделать предварительный вывод о типе анизотропии образца, присутствии структурных дефектов, границ фаз и зерен. В то же время количественный анализ ДС остается одновременно перспективной и сложной задачей. На основе оптических снимков ДС можно оценить параметр средней ширины доменов D . Данная величина тесно связана с поверхностной плотностью энергии ДГ γ .

Впервые теоретическое выражение взаимосвязи между параметрами D и γ предложил Киттель для полосовой ДС [111]. В своей модели он рассмотрел два домена и границу между ними как два идеальных объекта прямоугольной формы. Итоговое выражение было получено им в следующей форме:

$$D = \sqrt{\left(\frac{\gamma h}{1.7 \cdot M_s^2}\right)} \quad (4.2)$$

где M_s – намагниченность насыщения образца, а h – его толщина

Из выражения (4.2) видно, что ширина доменов D зависит от толщины образца. Данный факт подтверждается экспериментально. Закон $1/2$ Киттеля был многократно проверен в научных работах, где было показано, что соотношение (4.2) выполняется в определенном диапазоне толщин образца. При толщине образца ниже определенного предела вступают в роль атомные взаимодействия. Данный случай был описан в недавней работе [112], автор которой доработал и обобщил модель Киттеля. При толщине больше критической, ДГ становится энергетически невыгодно образовываться в плоской форме, и она начинает изгибаться. Данное явление находит отражение в снимках ДС для кристаллов с различной толщиной [113]. Существует ряд теоретических моделей, описывающих взаимосвязь между шириной домена и толщиной кристалла для изгибающейся ДС. В работах Шимчак [114] были выделены три интервала толщин кристаллов с различными показателями степени в выражении $D(h)$ – от $D \sim h^{1/2}$ (модель Киттеля) для тонких пластин, к $D \sim h^{0.6}$ в промежуточном состоянии и, наконец, $D \sim h^{2/3}$ для толстых кристаллов. Аналогичные результаты были получены на основе теоретической модели Кандауровой и Бекетова в работе [115]. Подробное описание приведенных теоретических моделей, а также выражения для критических толщин, приведены в докторской диссертации Кандауровой Г.С. [116].

Однако и закон $2/3$ выполняется не во всем диапазоне толщин кристалла. Для объемных кристаллов с разветвленной доменной структурой с толщиной выше критической средняя ширина доменов перестает зависеть от толщины кристалла. Для таких объектов можно получить однозначную взаимосвязь между средней шириной доменов D и энергией ДГ γ . Впервые такое соотношение получили Боденбергер и Хуберт в работе [117] в следующей форме:

$$\gamma = \frac{DM_s^2}{4\pi\beta} \quad (4.3)$$

В соотношении (4.3) коэффициент пропорциональности β – эмпирический. Авторы [117] определили его следующим образом: они истончили монокристалл SmCo_5 до толщины ниже критической, при которой для ДС выполняется соотношение Киттеля (4.2). Найдя из теоретического соотношения (4.2) значение параметра γ , они смогли определить коэффициент пропорциональности в своем выражении равным 0.31 для соединения SmCo_5 .

Выражение (4.3) было многократно применено другими авторами для анализа ДС различных соединений [118-120]. Авторы [120] показали, что значение коэффициента $\beta = 0.31 \pm 0.02$ может быть использовано для соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

Для определения средней ширины доменов разветвленной ДС используется стереологический метод случайных секущих и следующее выражение:

$$D = \frac{2}{\pi} \left(\frac{\sum_i l_i}{\sum_i N_i} \right) \quad (4.4)$$

где l_i – длина случайной секущей, а N_i – число пересечений этой секущей с доменными границами. Суммирование производится по каждой случайной секущей.

В работе [117] авторы применяли ручной обсчет оптических снимков ДС с применением выражения (4.4). Однако позднее данный метод был улучшен с помощью компьютерных методов расчета [118].

В данной работе мы применили выражение, полученное Боденбергером и Хубертом (4.3), а также стереологический метод случайных секущих (4.4) для расчета поверхностной плотности энергии ДГ γ на основе оптических снимков соединения $\text{Y}_2(\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x})_{17}$, полученных во всем одноосном интервале x .

В ходе исследования опытным путем было обнаружено, что детализация оптических изображений магнитной ДС и количество выявляемых элементов структуры напрямую зависит от применяемого увеличения оптического микроскопа. Данный эффект был описан в работе [113] для монокристалла $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Следует отметить, что визуальное обнаружение данного явления для низкоанизотропных соединений $\text{Y}_2(\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x})_{17}$ крайне затруднено и в работе оно было обнаружено только на этапе численных расчетов на основе оптических снимков ДС – рассчитываемые значения средней ширины доменов D напрямую зависели от увеличения, при котором был получен снимок ДС. С учетом всего вышесказанного для повышения статистической достоверности производимых на основе изображений ДС расчетов все снимки ДС как для исходных, так и для гидрированных соединений были получены на предельном для оптической микроскопии увеличении в 2000 раз. Для выявления магнитной доменной структуры на таких крупных увеличениях обязательным является дополнительное применение метода иммерсии [121].

Обсчет производился в автоматизированном режиме. Из полученных оптических снимков для каждого образца вырезались различные области размером 20x20 мкм для

получения статистически достоверных результатов. Для каждого снимка количество секущих превышало 4000. Разброс итоговых значений средней ширины доменов D для различных участков одного снимка и различных снимков одного образца, полученных на увеличении $\times 2000$, не превышал 0.02 мкм.

Важным аспектом является выбор направления случайных секущих. В первых работах по этой тематике секущие проводились вручную человеком, что добавляет субъективный фактор в расчет, а также делает его затратным по времени. Автоматическая обработка цифровым алгоритмом позволяет избежать субъективного фактора, а также использовать намного большее количество секущих, что увеличивает статистическую достоверность расчета. Открытым остается вопрос об алгоритме построения случайных секущих вдоль изображения ДС. В работе были опробованы различные варианты алгоритмов: сетка из вертикальных и горизонтальных линий, диагональные сетки, пучок секущих из фокусной точки, псевдослучайные секущие (с псевдослучайными точками начала и конца). По результатам проведенных исследований самые статистически достоверные результаты дает обработка сеткой из вертикальных и горизонтальных секущих. Такой способ не только самый простой для компьютерной реализации, но и позволяет избежать проблем, связанных с проведением прямой под углом вдоль дискретизированного (разбитого на пиксели) цифрового изображения. Однако возникает вопрос о «предвзятости» выбираемых направлений – по сути, при обработке изображения ДС сеткой из вертикальных и горизонтальных линий, мы выделяем только два направления из бесконечного множества. Для проверки статистической надежности такого подхода для различных доменных структур были проведены следующие дополнительные расчеты. Исходный магнитооптический снимок ДС вращался в цифровом редакторе с шагом в 1° в интервале от 0° до 180° . Из одной и той же точки получившегося снимка вырезалось изображение ДС размером 20×20 мкм, которое в последующем обрабатывалось сеткой из вертикальных и горизонтальных секущих. Таким образом, вращением изображения ДС относительно сетки, по сути, симулировалось вращение сетки относительно изображения ДС. Разброс итоговых рассчитанных значений средней ширины доменов D не превышал 0.02 мкм.

Таким образом, можно заключить, что для доменных структур, для которых нет явно выделенных направлений (из-за конфигурации самой структуры, в результате существования дефекта или напряженного слоя), использование сетки вертикальных и

горизонтальных секущих является самым статистически надежным способом цифрового обсчета изображений и нахождения средней ширины доменов D .

Для компьютерного обсчета оптических снимков ДС изображения должны быть предварительно бинаризованы, то есть разбиты на набор пикселей черного и белого цвета. Только в этом случае алгоритм сможет четко определить границу между двумя доменами. Для правильной бинаризации изображения необходимо верно определить порог бинаризации – величину контраста пикселя, выше которой пиксель будет преобразован в белый, а ниже – в черный. В данной работе был применен поиск порога бинаризации по методу Оцу [122]. Пример снимка ДС соединения $Y_2(Fe_{0.29}Co_{0.71})_{17}$, обработанного по методу Оцу, представлен на рисунке 4.9 (среднее изображение). Как видно из рисунка, метод хорошо справляется с бинаризацией изображения. Однако детальное рассмотрение снимка показывает, что метод оставляет большое количество «лишних» пикселей на границе между белым и черным доменом. Такие пиксели будут критически влиять на результат обсчета средней ширины доменов по методу случайных секущих. Поэтому после предварительной бинаризации по методу Оцу снимки были подвергнуты дополнительной постобработке. Алгоритм постобработки изображений был вдохновлен методом сглаживания шумов сигнала простым скользящим средним [123]. Для каждого пикселя изображения ДС, уже обработанного предварительной бинаризацией по методу Оцу, искалось среднее значение интенсивности окружения пикселя в квадрате 10×10 пикселей. Интенсивность каждого черного пикселя в окружении при этом считалась за 0, а интенсивность белого пикселя за 1. Итоговая рассчитанная средняя интенсивность для каждого пикселя будет составлять величину от 0 до 1. Если эта величина будет больше 0.5, то пиксель закрашивается белым, если меньше – то черным. Пример проведенной постобработки представлен на рисунке 4.9 справа.

На основе описанного алгоритма была создана программа, способная обрабатывать и обсчитывать оптические снимки ДС [ВЗ]. Интерфейс программы представлен на рисунке 4.10.

Результаты магнитооптического исследования доменной структуры соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ и $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}H_y$ были представлены в разделе 4.1 на рисунке 4.1. Количественный анализ полученных изображений ДС описанными алгоритмами цифровой обработки будет представлен в разделе 4.4.

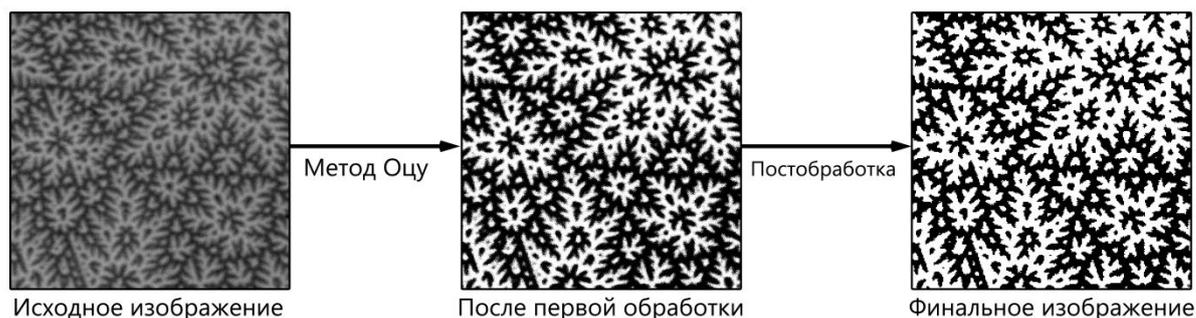


Рисунок 4.9. Иллюстрация последовательного применения к оптическому изображению ДС соединения $Y_2(Fe_{0.29}Co_{0.71})_{17}$ бинаризирующего метода Оцу и сглаживающей постобработки

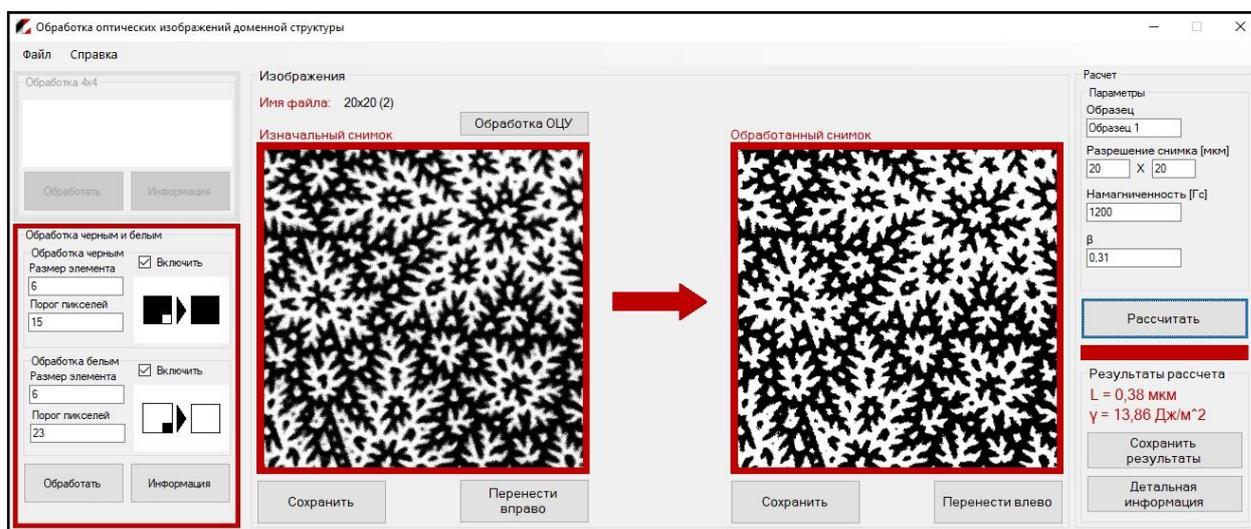


Рисунок 4.10. Интерфейс программы для обработки оптических снимков доменной структуры одноосных магнетиков

Альтернативным методом исследования доменной структуры является метод магнитно-силовой микроскопии, реализованный на базе атомно-силового микроскопа. Он позволяет получать изображения z компоненты градиента сил взаимодействия между зондом и образцом, то есть изображение распределения полей рассеяния на определенной высоте подъема z над образцом. При небольшой высоте подъема z эти изображения достаточно близки визуально к магнитооптическим изображениям доменной структуры образцов. В связи с этим возник вопрос о возможности использования описанного ранее метода оценки средней ширины доменов D и поверхностной плотности энергии ДГ γ применительно к МСМ изображениям полей рассеяния образца. Эта идея интересна сразу по нескольким причинам.

Во-первых, метод МСМ обладает большим разрешением, нежели метод МОЭК, что позволяет выявлять и анализировать даже слабоконтрастные и мелкие структуры. Во-

вторых, методы МОЭК и МСМ являются комплементарными. Это означает, что в случае наличия в распоряжении исследователя только одного из двух микроскопов он все равно сможет провести микромагнитный анализ образцов на основе полученных изображений. А в случае, если в распоряжении имеются оба прибора, возможен комплексный анализ доменной структуры образца с использованием преимуществ обоих методов, а также получение статистически более достоверных результатов расчета.

Возможность использования процедуры оценки средней ширины доменов D и поверхностной плотности энергии ДГ γ по изображениям полей рассеяния магнитной доменной структуры была подробно изучена и описана нами на примерах соединений $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $\text{Y}_2(\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x})_{17}$ в работе [А6]. Ниже описывается суть предлагаемого метода.

В первую очередь, стереологический метод случайных секущих (4.4) был модернизирован и применен к МСМ изображениям полей рассеяния ДС. Случайные секущие были заменены 512 горизонтальными и вертикальными линиями сканирования. В силу того, что между каждой парой экстремумов на линии сканирования находится доменная граница, и, наоборот, между каждой парой доменных границ находится экстремум линии сканирования, число пересечений случайных секущих с ДГ соответствует числу локальных экстремумов вдоль каждой линии сканирования. Таким образом, средняя ширина доменов может быть оценена по изображениям полей рассеяния ДС на минимальной достижимой для данного образца высоте подъема $z \sim 50 - 150$ нм.

Однако стоит отметить, что такая оценка будет содержать в себе неточность. Как было отмечено ранее, финальное изображение полей рассеяния сильно зависит от высоты подъема z . Для наиболее точной оценки параметров ДС должно быть проанализировано изображение на высоте $z = 0$. Очевидно, что экспериментально такое значение высоты подъема не достижимо. Однако если найти зависимость параметров МСМ изображения от высоты подъема z , можно провести аппроксимацию зависимостей и экстраполяцию её в точку $z = 0$.

Для исследования влияния высоты подъема зонда над образцом на финальное МСМ изображение в работе [А6] были получены серии МСМ изображений в широком диапазоне $z = 0.10 - 9.83$ мкм. На каждом изображении был оценен параметр n - среднее число экстремумов на единицу длины линии сканирования. Значение данного параметра

в точке $z = 0$ для каждого соединения позволит рассчитать среднюю ширину доменов D для данного соединения по формуле:

$$D = \frac{2}{\pi} \left(\frac{1}{n(0)} \right) \quad (4.5)$$

Итоговые зависимости, полученные для образцов исследуемой серии $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ с $x = 0.18, 0.41$, а также для монокристалла хорошо изученного в литературе соединения $Nd_2Fe_{14}B$, представлены на рисунке 4.11. Полученные зависимости имеют неожиданную форму с характерным минимумом в районе $z \sim 1 - 2$ мкм, вместо убывания значения n вдоль всего интервала высот.

Данное явление может быть объяснено, если взглянуть на профиль одной из линий сканирования МСМ изображения, полученного для $z > 1$ мкм (рисунок 4.12). Наглядно видно, как из МСМ изображения, так и из линии сканирования, что на сигнал зонда влияет большое количество шума (мелкие пики на рисунке 4.12(б), помехи на рисунке 4.12(а)). Влияние шума усиливается с увеличением высоты подъема зонда над образцом из-за ослабления магнитного сигнала от образца. Начиная с $z \sim 1$ мкм и выше, большое количество шумов возникает вдоль каждой линии сканирования МСМ изображения. Это систематическое явление, которое выявляется для каждого изображения на определенной высоте подъема z . Дополнительные пики вдоль каждой линии сканирования вызывают переоценку числа экстремумов вдоль этой линии в несколько раз, вследствие чего зависимости (рисунок 4.11) имеют минимум на высоте $z \sim 1 - 2$ мкм.

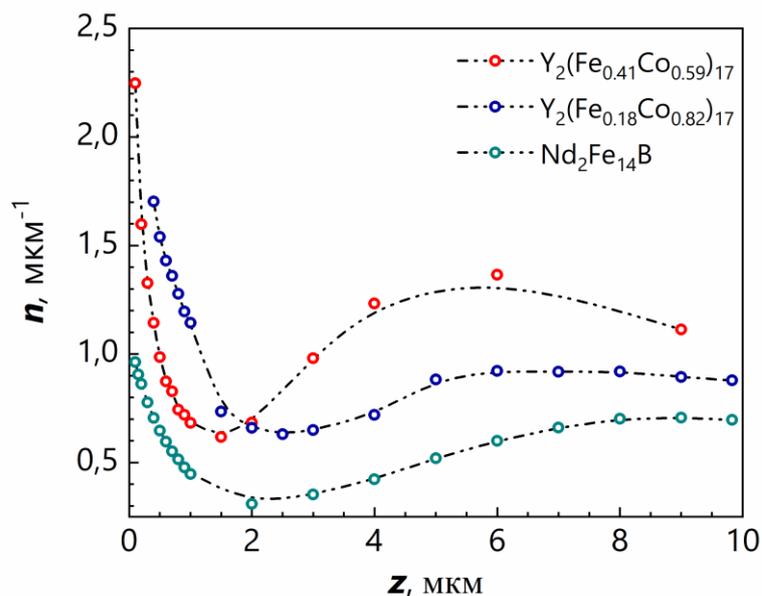


Рисунок 4.11. Зависимость параметра n среднего числа экстремумов на единицу длины линии сканирования от высоты подъема зонда над поверхностью образца z

В первую очередь была предпринята попытка очистки сигнала зонда от шума стандартными методами обработки сигнала [123]. Одним из стандартных методов сглаживания сигнала является метод простого скользящего среднего (SMA):

$$SMA_t = \frac{1}{m} \sum_{i=0}^{m-1} p_{t-i} \quad (4.6)$$

где SMA_t – сглаженный сигнал в точке t , p_{t-i} – значение сигнала в точке $t-i$, m – сглаживающий интервал. Чем больше величина m , тем лучше сглаживается сигнал, но тем больше информационные потери. Величина сглаживающего интервала должна выбираться как компромисс между качеством сглаживания и уменьшением потерь информации для каждого отдельного изображения.

Сглаженный с помощью (4.6) сигнал представлен на рисунке 4.12(б) в виде красной линии. Из рисунка видно, что метод отлично справляется со сглаживанием. Однако простое скользящее среднее не убирает дополнительные экстремумы как таковые, лишь уменьшая их по амплитуде. Вследствие чего анализ сглаженного изображения все равно приводит к переоценке величины n .

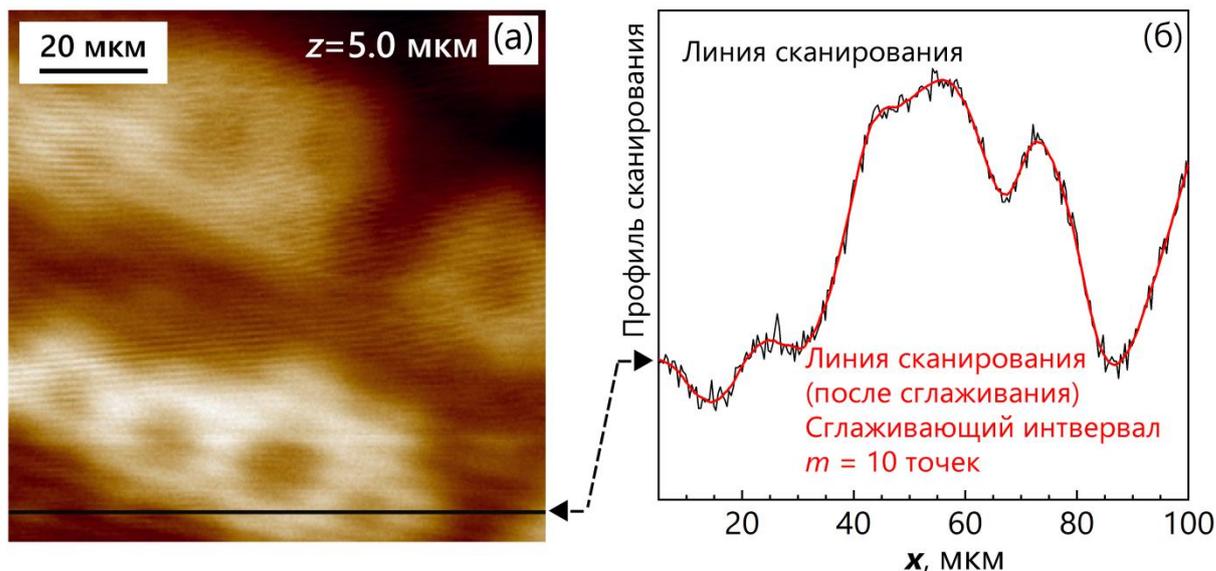


Рисунок 4.12. Загрязненное шумами МСМ изображение образца $Y_2(Fe_{0.41}Co_{0.59})_{17}$ (а) и пример профиля линии сканирования (б), сглаженной методом простого скользящего среднего (4.6)

Для решения проблемы шума на МСМ изображениях нами был введен параметр k_{noise} – шумовой коэффициент. Этот параметр определяет порог процентного соотношения между соседними пиками, ниже которого два экстремума считаются шумом, а не реальным магнитным сигналом от поверхности образца. Введение данного коэффициента на произвольно выбранном уровне (например, 2%) исправляет зависимости 2.10. Однако для максимально корректной оценки необходимо определять точное значение шумового коэффициента для каждого отдельного МСМ изображения. Для этого необходимо построить зависимости $n(k_{noise})$, а также их первые $dn(k_{noise})/dk_{noise}$ и вторые $d^2n(k_{noise})/dk_{noise}^2$ производные для каждого обрабатываемого изображения (рисунок 4.13).

На рисунке 4.13 представлен пример поиска коэффициента для образца $Nd_2Fe_{14}B$. Для каждого обрабатываемого МСМ изображения есть характерная точка перегиба на исходной зависимости. Эта точка соответствует коэффициенту, при котором все шумы были убраны, а дальнейшее увеличение коэффициента ведет к потере информации от магнитной структуры образца. После описанной точки перегиба исходная зависимость становится прямой линией, а её первая и вторая производные становятся константой и нулем, соответственно. Таким образом, нахождение точки, для которой вторая производная обращается в нуль, позволяет найти искомое значение шумового коэффициента. Для изображений на высоте $z \sim 0.1 - 0.3$ мкм у исходной зависимости

нет точки перегиба (рисунок 4.13, первая колонка). Это свидетельствует о том, что на изображении нет шума вследствие сильного магнитного сигнала от образца. Дальнейшее увеличение высоты подъема приводит к появлению первых шумов в области $z \sim 0.4 - 0.8$ мкм (рисунок 4.13, вторая колонка). Для изображений с большими значениями высоты подъема $z \sim 3.0 - 9.0$ мкм (рисунок 4.13, третья колонка) кривые сглаживаются, и появляется четкая точка перегиба. В то время как конкретные значения высот, на которых происходят описанные изменения, варьируются от серии к серии, описанные закономерности присущи любой серии МСМ изображений.

Описанная процедура поиска шумового коэффициента была вписана в алгоритм автоматического обсчета МСМ серии. На базе этого алгоритма была создана программа [В4], интерфейс которой представлен на рисунке 4.14. На основе данного алгоритма могут быть рассчитаны значения параметра линейной плотности экстремумов n – среднего числа экстремумов на единицу длины линии сканирования, для каждого отдельного МСМ изображения в серии. Проанализировав таким образом всю МСМ серию с увеличивающейся высотой подъема зонда над образцом z , может быть построена зависимость $n(z)$ для исследуемого соединения. Анализ полученных кривых $n(z)$ и экстраполяция их в точку $z = 0$ позволяет получить искомое значение $n(z = 0)$, на основе которого может быть вычислена средняя ширина доменов D соединения с помощью выражения (4.5).

Описанный алгоритм расчета средней ширины доменов D на основе серии МСМ изображений полей рассеяния ДС был применен нами в работе [А4] для анализа МСМ изображений соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ и $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}H_y$, а также в работе [А7] для анализа МСМ изображений соединения $RFe_{11}Ti$ ($R = Y, Gd, Ho, Er$).

В разделе 4.2 на рисунках 4.3 – 4.8 были представлены полученные серии МСМ изображений с варьирующейся высотой подъема для соединений $(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ и $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}H_y$. Полученные на их основе кривые $n(z)$ для каждого соединения, а также результаты расчетов средней ширины доменов и энергии ДГ будут приведены в разделе 4.4.

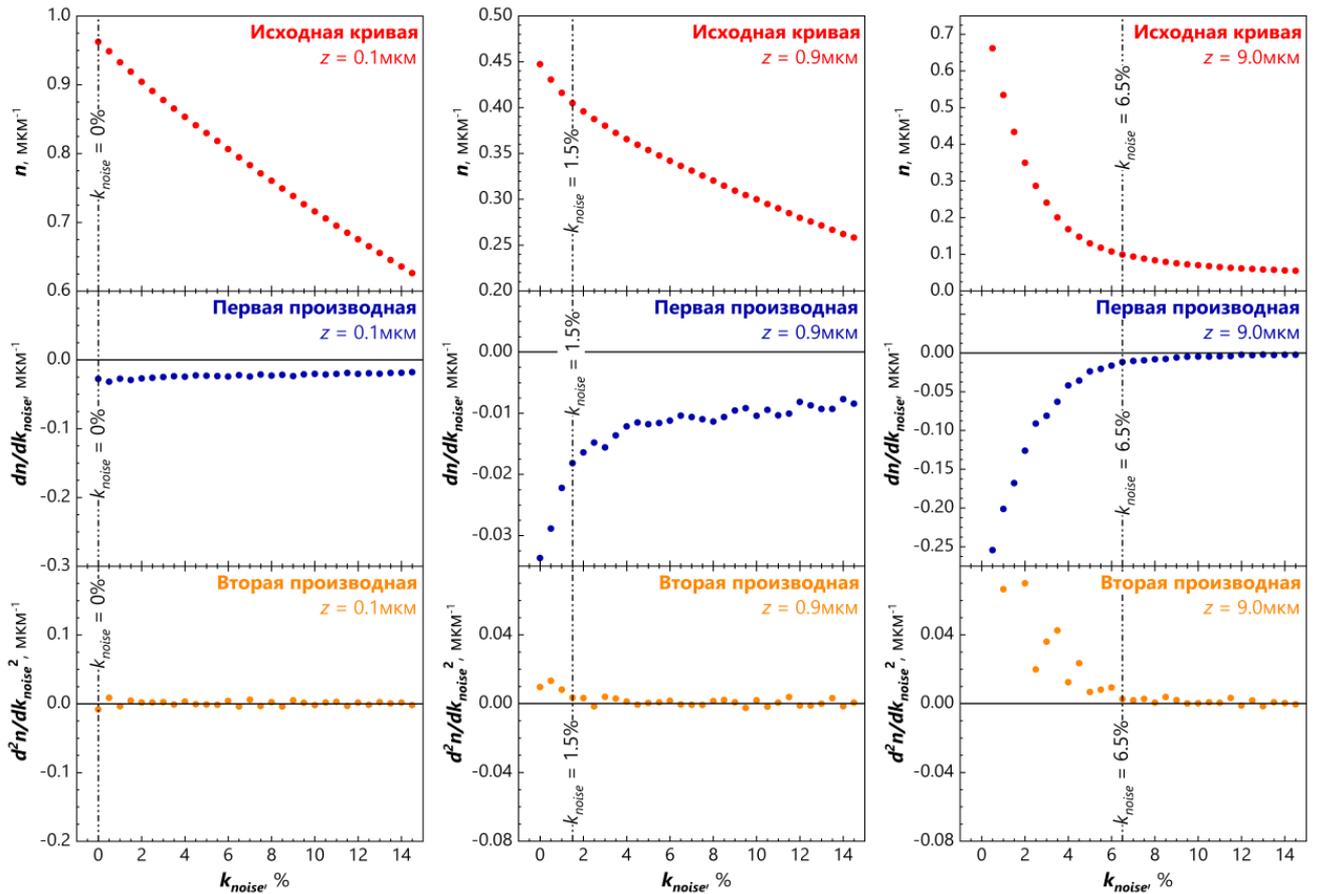


Рисунок 4.13. Пример процедуры поиска шумового коэффициента для образца $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Рассмотрены МСМ изображения на различных высотах подъема $z = 0.1, 0.9, 9.0$ мкм (колонка 1, 2, 3, соответственно). Представлены исходные зависимости (красные точки), их первые (синие точки) и вторые (оранжевые точки) производные

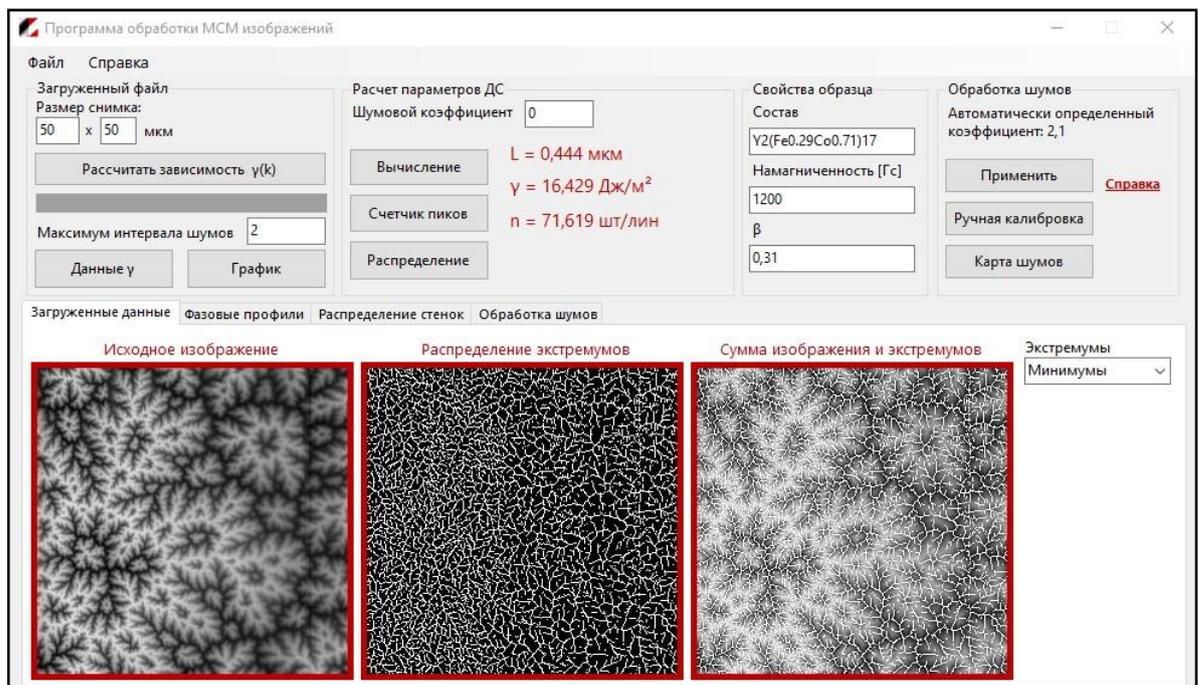


Рисунок 4.14. Интерфейс программы для обработки изображений полей рассеяния ДС одноосных магнетиков

4.4. Количественный анализ изображений доменной структуры соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ и их гидридов

Произведем количественный расчет параметра средней ширины доменов D и поверхностной плотности энергии ДГ γ по алгоритму, описанному в разделе 4.3 на основе полученных магнитооптических изображений ДС (раздел 4.1), а также на основе полученных высотных МСМ серий изображений полей рассеяния ДС (раздел 4.2).

Для расчета по магнитооптическим изображениям ДС они были предварительно бинаризованы и подвергнуты цифровой постобработке. Среди всех образцов из одноосного интервала $x = 0.05 - 0.50$, для которых были получены изображения ДС, только для образца $Y_2(Fe_{0.50}Co_{0.50})_{17}$ не были произведены количественные расчеты, так как полученные магнитооптические снимки для данного соединения обладают слишком низким разрешением и для них не удалось провести качественную бинаризацию.

Количественный расчет на основе серий МСМ изображений был проведен для всех образцов серии с $x = 0.05 - 0.50$. Итогом расчета стал параметр n – среднее число экстремумов на единицу длины линии сканирования, для каждого изображения. На основе найденных значений были построены зависимости $n(z)$ для каждой МСМ серии. Полученные зависимости приведены на рисунке 4.15 (красные точки). Для образца $x = 0.03$ расчет не был произведен, так как на нем не удалось выявить разветвленную ДС (рисунок 4.3).

Расчетные точки на зависимостях $n(z)$ были получены с учетом корректировки шумов. Видно, что зависимости имеют характер, отличный от представленного на рисунке 4.11 – среднее число экстремумов резко падает с увеличением расстояния зонд-образец и достигает линейной области на определенной высоте z . Форма зависимостей $n(z)$ – экспоненциальная. В ряде работ, посвященных количественному анализу МСМ данных, были приведены и проанализированы зависимости различных величин при подъеме в поле рассеяния образца. В частности, были получены зависимости сигнала зонда [124-127], средней шероховатости [128], симулированного сигнала зонда [125], фрактальной размерности [127]. Зависимости для сигнала зонда и фрактальной размерности МСМ изображений с увеличением расстояния между зондом и образцом были также получены нами в работе [A7] для образцов монокристаллов $RFe_{11}Ti$ ($R = Y, Gd, Ho, Er$). Все приведенные в данных работах зависимости также имеют

экспоненциальный характер. Эмпирическое выражения для анализа и аппроксимации экспериментальных кривых $n(z)$ было получено в следующей форме:

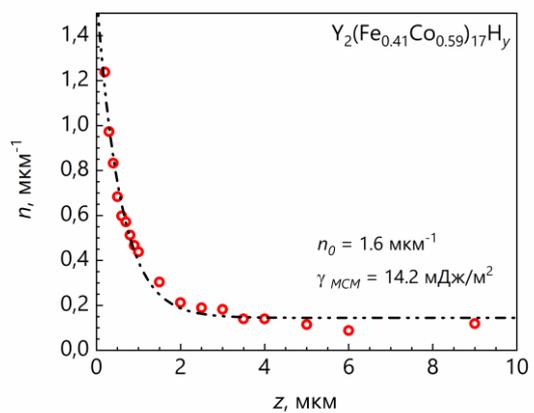
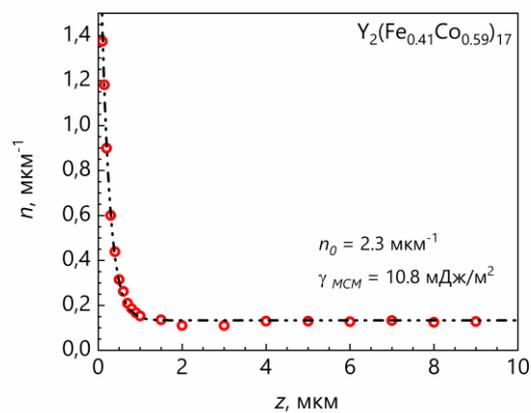
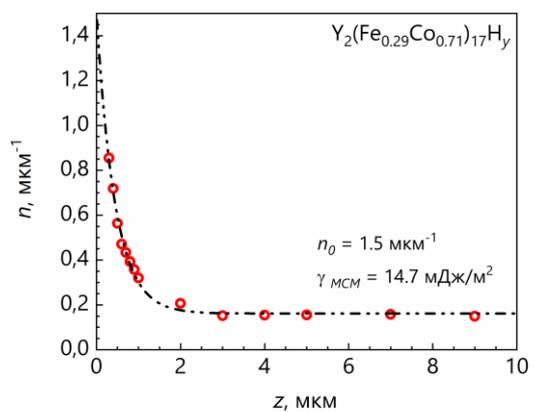
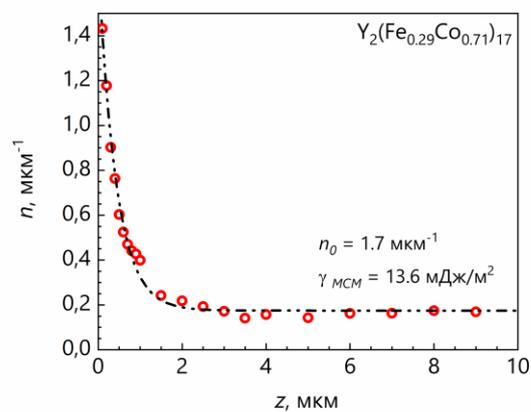
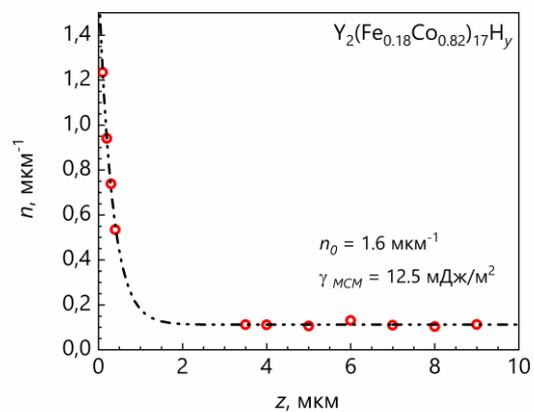
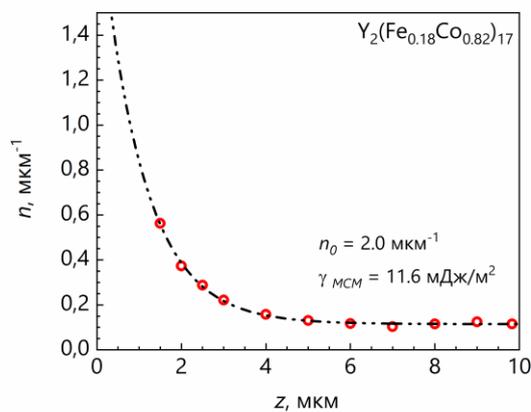
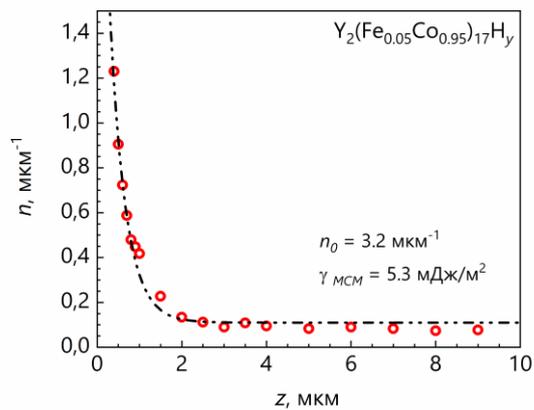
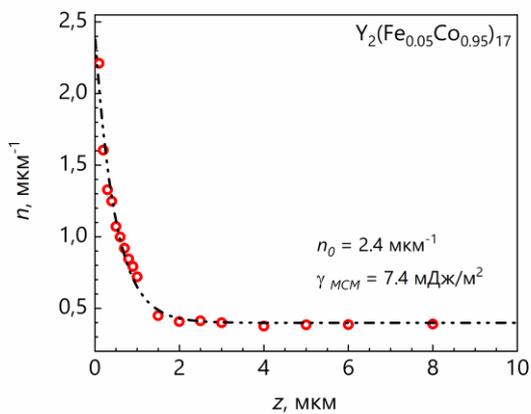
$$n(z) = n_m + \Delta n \cdot e^{-kz} \quad (4.7)$$

Здесь n_m – среднее число экстремумов на единицу длины в области, соответствующей основным доменам ($z \rightarrow \infty$), где зависимость $n(z)$ достигает линейного участка, $\Delta n = n_0 - n_m$, n_0 – среднее число экстремумов на единицу длины в точке $z = 0$, то есть среднее число пересечений с ДГ. k – коэффициент, описывающий скорость падения значений n от n_0 к n_m . Данный коэффициент имеет размерность обратной длины (мкм⁻¹) и описывает всю ДС целиком.

Результат аппроксимации выражением (4.7) представлен на рисунке 4.15 в виде черных пунктирных линий. Предложенное выражение хорошо описывает экспериментальные данные. Итоговое значение n_0 среднего числа экстремумов в точке $z = 0$ приведено в подписях к графикам. Переход от этой величины к средней ширине доменов D можно совершить с помощью простого выражения (4.5). На основе полученных значений средней ширины доменов D может быть рассчитан параметр энергии ДГ γ по выражению Боденбергера-Хуберта (4.3).

Все результаты расчетов сведены в общей таблице 4.2 для исходных соединений и таблице 4.3 для гидридов. В таблицах приведены следующие данные:

1. Теоретические значения $\gamma_{\text{теор}}$, рассчитанные на основе аналитических формул из таблицы 3.5 для температуры $T = 300$ К и представленные ранее в разделе 3.6.
2. Значения $\gamma_{\text{МОЭК}}$, рассчитанные на основе магнитооптических снимков ДС стандартным методом случайных секущих и по формуле Боденбергера-Хуберта (4.3). Расчет был произведен с помощью компьютерного алгоритма. Для этого снимки были предварительно бинаризованы.
3. Значения $\gamma_{\text{МСМ}}$, рассчитанные на основе МСМ серий изображений полей рассеяния ДС. Изображения МСМ были получены с одного и того же участка в широком диапазоне $z = 0.10 - 9.83$ мкм. На основе расчетов для каждой серии была получена зависимость $n(z)$, которая затем была проаппроксимирована выражением (4.7). Итогом аппроксимации является значения n_0 в точке $z = 0$, на основе которого по выражениям (4.5) и (4.3) был рассчитан параметр γ .



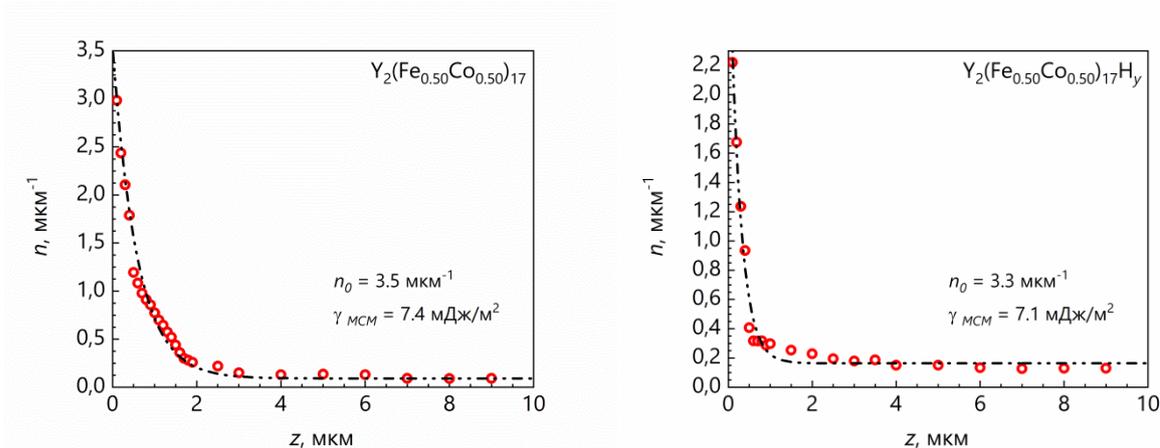


Рисунок 4.15. Зависимости линейной плотности экстремумов n от высоты подъема зонда над образцом для всех исследованных образцов

Дополнительно в таблицах 4.2-4.3 приведены значения средней ширины доменов, рассчитанной на основе методов МСМ и МОЭК, а также параметра n_0 среднего числа ДГ на единицу длины.

Из таблиц видно, что удалось провести анализ доменной структуры для всех исследованных в работе соединений серии $\text{Y}_2(\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x})_{17}$, кроме соединений $x = 0.03$, 0.53 . На данных образцах так и не удалось получить изображений разветвленной ДС ни методом МОЭК, ни методом МСМ. Также исключением является образец исходного соединения $x = 0.50$, для которого не был произведен расчет на основе магнитооптического изображения ДС в силу его низкого разрешения и плохой детализации. На основе значений из таблиц 4.2 и 4.3 были построены графики зависимости $\gamma(x)$ для исходных образцов и их гидридов (рисунок 4.16).

На всех графиках проявляются схожие закономерности. Величина энергии ДГ растет с ростом x и достигает максимума в точке $x = 0.29$. На краях одноосного интервала величина γ близится к нулю. После гидрирования значение параметра γ оказалось выше у образцов $x = 0.29$, 0.41 . Для образца $x = 0.05$ наблюдается падение значения энергии ДГ. Резкий рост параметра γ после гидрирования характерен для образца $x = 0.03$, у которого в результате гидрирования увелились значения констант МКА от практически нулевых до положительных.

Из сопоставления графиков $\gamma(x)$, полученных с помощью трех различных способов, видно, что как для исходных, так и для гидрированных образцов значения γ , рассчитанные из теоретических формул и из анализа изображений МСМ, хорошо

согласуются. Это можно объяснить увеличенным разрешением метода МСМ, позволяющим выявлять мельчайшие дополнительные домены. Значения параметра γ , рассчитанные на основе оптических снимков, показывают хорошую сходимость с теоретическими для образцов в середине одноосного интервала ($x = 0.18 - 0.41$). Однако для образцов на краю интервала ($x = 0.05, 0.50$) с низкой анизотропией и плохим керровским контрастом, расчеты на основе оптики дают завышенные значения параметра γ как для исходных соединений, так и для гидридов.

По результатам проведенных исследований доменной структуры соединения $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ и $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}H_y$ можно заключить, что для данных соединений расчет поверхностной плотности энергии ДГ γ как на основе магнитооптических снимков, так и на основе МСМ изображений полей рассеяния, дает результаты, хорошо сходящиеся с результатами, рассчитанными из теоретических представлений. В случае исследования ДС методом МОЭК получение детализированных изображений может быть затруднительно для образцов с $Q < 0.2$. Оценки параметра γ на основе магнитооптических изображений ДС, на которых не выявлены все детали структуры, приводят к завышению рассчитываемых величин (рисунок 4.16). При расчетах параметра γ на основе МСМ изображений полей рассеяния, предъявляются определенные требования к их качеству. На изображениях должны отсутствовать паразитные эффекты, типичные для метода магнитно-силовой микроскопии, иначе оценка на основе таких изображений может содержать ошибку. В ходе расчетов на основе МСМ изображений подтвердила свою важность корректировка рассчитываемых значений с учетом высоты подъема зонда над образцом (рисунок 4.15). Следует отметить, что представленные в работе зависимости $n(z)$ в широком диапазоне $z = 0.10 - 9.83$ мкм были получены нами с целью исследования зависимости сигнала зонда от расстояния до образца и получения аналитического выражения для обработки экспериментальных зависимостей. При использовании данного метода с целью расчета параметров средней ширины доменов D и энергии ДГ γ достаточным для объемных образцов является получение экспериментальной МСМ серии в диапазоне $z \sim 0.10 - 2.00$ мкм. В указанном диапазоне происходят самые быстрые изменения структуры полей рассеяния, и аппроксимация полученных зависимостей $n(z)$ выражением (4.7) позволит получить расчетные значения параметров n_0, D, γ .

Таблица 4.2. Значения параметра поверхностной плотности энергии ДГ γ исходных соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$, рассчитанного из теоретических представлений при $T = 300K$, из анализа магнитооптических снимков ДС и из анализа МСМ серий изображений полей рассеяния. Также приведены размерные параметры ДС

Соединение	$\gamma_{теор},$ мДж/м ²	МОЭК		МСМ		
		$D,$ мкм	$\gamma_{МОЭК},$ мДж/м ²	$n_0,$ мкм ⁻¹	$D,$ мкм	$\gamma_{МСМ},$ мДж/м ²
$Y_2(Fe_{0.03}Co_{0.97})_{17}$	0.1	-	-	-	-	-
$Y_2(Fe_{0.05}Co_{0.95})_{17}$	7.1	0.35	9.7	2.4	0.27	7.4
$Y_2(Fe_{0.18}Co_{0.82})_{17}$	11.7	0.35	12.8	2.0	0.32	11.6
$Y_2(Fe_{0.29}Co_{0.71})_{17}$	13.3	0.36	13.2	1.7	0.37	13.6
$Y_2(Fe_{0.41}Co_{0.59})_{17}$	10.5	0.30	11.7	2.3	0.28	10.8
$Y_2(Fe_{0.50}Co_{0.50})_{17}$	7.1	-	-	3.5	0.18	7.4
$Y_2(Fe_{0.53}Co_{0.47})_{17}$	0.4	-	-	-	-	-

Таблица 4.3. Значения параметра поверхностной плотности энергии ДГ γ гидрированных соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}H_y$, рассчитанного из теоретических представлений при $T = 300K$, из анализа магнитооптических снимков ДС и из анализа МСМ серий изображений полей рассеяния. Также приведены размерные параметры ДС

Соединение	$\gamma_{теор},$ мДж/м ²	МОЭК		МСМ		
		$D,$ мкм	$\gamma_{МОЭК},$ мДж/м ²	$n_0,$ мкм ⁻¹	$D,$ мкм	$\gamma_{МСМ},$ мДж/м ²
$Y_2(Fe_{0.03}Co_{0.97})_{17}$	5.2	-	-	-	-	-
$Y_2(Fe_{0.05}Co_{0.95})_{17}$	4.2	0.31	8.3	3.2	0.20	5.3
$Y_2(Fe_{0.18}Co_{0.82})_{17}$	12.0	0.38	12.4	1.6	0.40	12.5
$Y_2(Fe_{0.29}Co_{0.71})_{17}$	14.6	0.41	14.3	1.5	0.42	14.7
$Y_2(Fe_{0.41}Co_{0.59})_{17}$	14.7	0.42	15.0	1.6	0.40	14.2
$Y_2(Fe_{0.50}Co_{0.50})_{17}$	7.8	0.38	14.1	3.3	0.19	7.1
$Y_2(Fe_{0.53}Co_{0.47})_{17}$	1.0	-	-	-	-	-

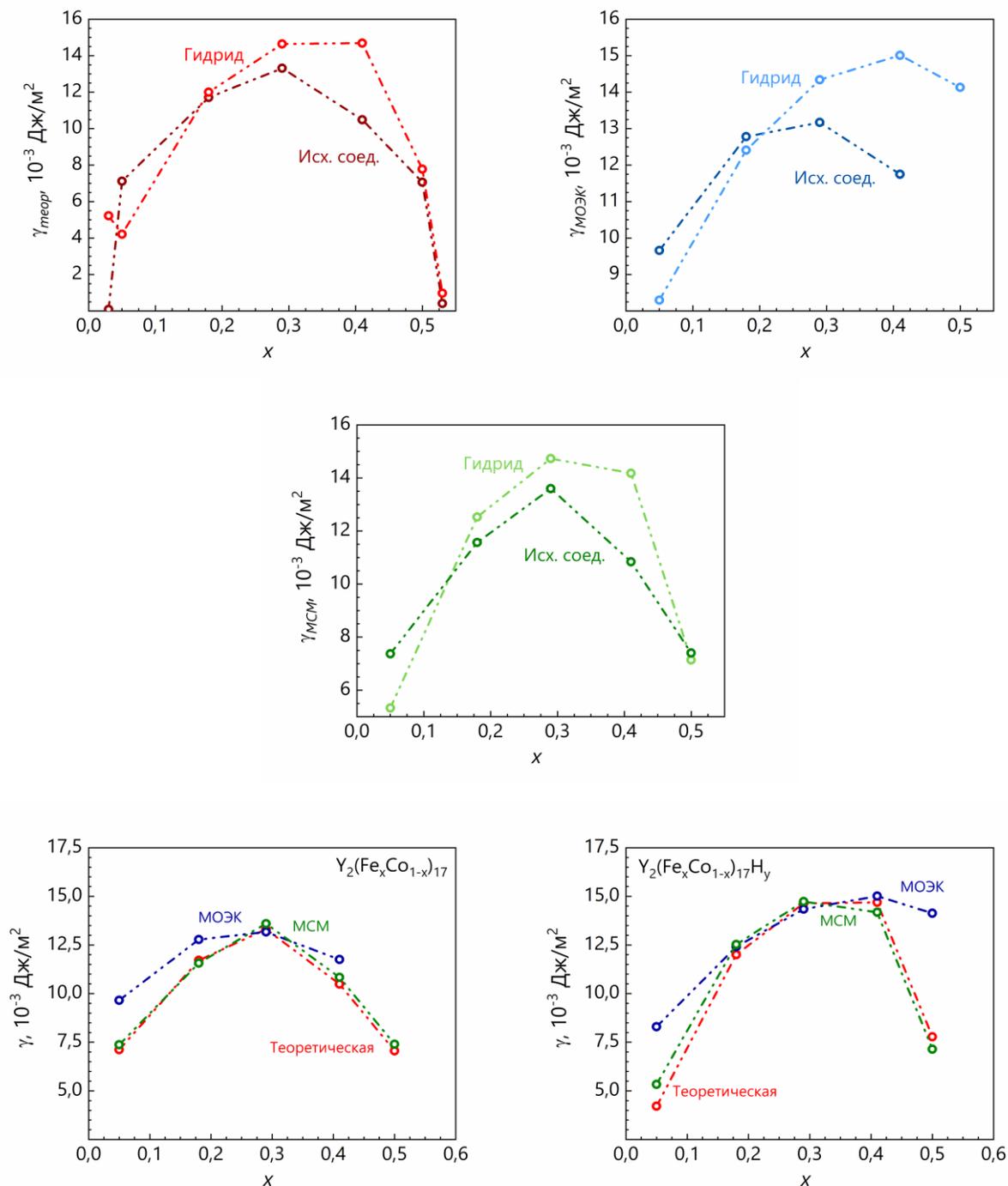


Рисунок 4.16. Концентрационные зависимости энергии ДГ γ , рассчитанной с помощью теоретических представлений (красные кривые), анализа магнитооптических снимков (синие кривые) и анализа МСМ изображений (зеленые кривые)

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Проведен полнопрофильный рентгенофазовый анализ соединений серии $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ ($x = 0.03, 0.05, 0.07, 0.18, 0.29, 0.41, 0.50, 0.53, 0.65, 0.76, 0.87$) и их гидридов $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}H_y$ ($x = 0.03, 0.05, 0.07, 0.18, 0.29, 0.41, 0.50, 0.53, 0.65$). Установлено, что соединения $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ кристаллизуются в ромбоэдрическую структуру типа Th_2Zn_{17} в интервале концентраций железа $0 < x < 0.18$ и гексагональную структуру типа Th_2Ni_{17} – в интервале $0.29 < x < 1$. Процесс гидрирования исходных соединений в интервале $0.03 < x < 0.65$ не вызывает структурных переходов и приводит к увеличению параметра решетки a , уменьшению параметра решетки c и росту объема элементарной ячейки V . Относительное увеличение объема элементарной ячейки кристаллической решетки $\Delta V/V$ линейно возрастает с увеличением концентрации железа в 3d-подрешетке.

2. Выполнены систематические исследования полевых и температурных зависимостей удельной намагниченности исходных соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ и их гидридов $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}H_y$ ($x = 0.03, 0.05, 0.07, 0.18, 0.29, 0.41, 0.50, 0.53$). Показано, что гидрирование соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ приводит к росту температуры Кюри для составов в диапазоне концентраций железа $0.03 < x < 0.53$, а также к увеличению значений первой константы магнитокристаллической анизотропии для составов с $0.29 < x < 0.50$.

3. Из анализа температурного поведения констант магнитокристаллической анизотропии (K_1, K_2) на основе теоретических моделей выявлены спин-переориентационные переходы в исходных $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ и гидрированных $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}H_y$ соединениях с концентрацией железа $x = 0.03, 0.05, 0.41, 0.50, 0.53$. Показано, что при выполнении условия $K_1 + K_2 = 0$ достигается наименьшая разница между абсолютным минимумом и максимумом энергии магнитокристаллической анизотропии, равная $|K_1| / 4$, а также минимум угла между осями легкого и трудного намагничивания, равный $\pi / 4$.

4. Проанализировано температурное поведение поверхностной плотности энергии доменных границ $\gamma(T)$ соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ и $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}H_y$. Показано, что величина γ для кристаллов с цилиндрической магнитной симметрией достигает локального минимума при выполнении условия $K_1 + K_2 = 0$. Установлено, что для

кристаллов с цилиндрической магнитной симметрией энергия доменных границ достигает своего абсолютного минимума, равного нулю, только при выполнении условия $K_1 = K_2 = 0$, что для соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ реализуется лишь при условии $T = T_c$.

5. Показано, что соединения $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ и $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}H_y$ в интервале концентраций железа $0.05 < x < 0.50$ характеризуются значениями магнитного фактора качества $Q \sim 1$. Методом оптической и магнитно-силовой микроскопии проведены исследования магнитной доменной структуры исходных $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ и гидрированных $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}H_y$ соединений ($x = 0.03, 0.05, 0.07, 0.18, 0.29, 0.41, 0.50$). На базисной плоскости образцов соединений с $0.05 < x < 0.50$ выявлена «кобальтоподобная» магнитная доменная структура с конфигурацией сильно разветвленных «звездочек».

6. Показано, что количественные расчеты средней ширины доменов D и поверхностной плотности энергии доменных границ γ могут быть проведены на основе изображений полей рассеяния магнитной доменной структуры, полученных на базисной плоскости массивных одноосных ферромагнетиков методом магнитно-силовой микроскопии. Предложен алгоритм количественных расчетов D и γ с учетом высоты подъема магнитного зонда сканирующего микроскопа над поверхностью образца.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

РЗМ – редкоземельный металл

МКА – магнитокристаллическая анизотропия

ОЛН – ось легкого намагничивания

ОТН – ось трудного намагничивания

ДС – доменная структура

СПП – спин-переориентационный переход

МОЭК – магнитооптический эффект Керра

МСМ – магнитно-силовая микроскопия

МСМ серии/изображения – серии/изображения, полученные с применением метода магнитно-силовой микроскопии

ДГ – доменная граница

Сокращения типов магнитокристаллической анизотропии:

ЛО – легкая ось

ЛП – легкая плоскость

ЛК – легкий конус

ТО – трудная ось

ТП – трудная плоскость

ТК – трудный конус

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА

В журналах, индексируемых в международных базах данных, приравниваемых к перечню ВАК:

A1. **Sinkevich, A.I.** Magnetic properties of the $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ compounds / A.I. Sinkevich, M.B. Lyakhova, A.Y. Karpenkov, E.M. Semenova, D.Y. Karpenkov, Y.G. Pastushenkov // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2024. – V. 88. – I. 5. – P. 793-797.

A2. **Sinkevich, A.I.** The magnetocrystalline anisotropy of $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}H_y$ compounds / A.I. Sinkevich, A.Y. Karpenkov, M.B. Lyakhova, E.M. Semenova, D.Y. Karpenkov, R.A. Makarin // Physica B: Condensed Matter. – 2025. – V. 696. – P. 416637.

A3. **Sinkevich, A.I.** The energy of 180° domain walls of uniaxial crystals with the different magnetocrystalline anisotropy type / A.I. Sinkevich, M.B. Lyakhova, E.M. Semenova // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2024. – V. 610. – P. 172560.

A4. **Sinkevich, A.I.** Domain structure of $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ compounds and their hydrides: qualitative and quantitative analysis / A.I. Sinkevich, S.D. Smetannikova, E.M. Semenova, A.Yu. Karpenkov, D.Yu. Karpenkov, Yu.G. Pastushenkov // Crystallography Reports. – 2024. – V. 69. – P. S52-S60.

A5. Semenova, E.M. Magnetic domain structure of $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ compounds / E.M. Semenova, M.B. Lyakhova, **A.I. Sinkevich**, A.Y. Karpenkov, Y.G. Pastushenkov // IEEE Magnetics Letters. – 2020. – V. 11. – P. 1-5.

A6. **Sinkevich, A.I.** Processing and analysis of lift height-dependent magnetic force microscopy images of bulk uniaxial crystals / A.I. Sinkevich, E.M. Semenova, G.G. Dunaeva, A.Yu. Karpenkov, M.B. Lyakhova, S.D. Smetannikova // Crystallography Reports. – 2025. – V. 70. – I. 3. – P. 158-165.

A7. Гусева, А.М. Анализ параметров доменной структуры монокристаллов $RFe_{11}Ti$ ($R = Y, Gd, Ho, Er$) по данным магнитно-силовой микроскопии / А.М. Гусева, **А.И. Синкевич**, С.Д. Сметанникова, Е.М. Семенова, Ю.Г. Пастушенков // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2024. – №16. – С. 85-95.

Монографии:

A8. Ляхова, М.Б. Анализ типов магнитокристаллической анизотропии одноосных кристаллов / М.Б. Ляхова, **А.И. Синкевич** // Тверь: Тверской государственный университет, 2024. – 237 с. ISBN: 978-5-7609-2009-6.

Патенты и свидетельства на программный продукт:

В1. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2025660323 Российская Федерация. Программа для определения типа и величины магнитокристаллической анизотропии одноосных магнетиков: №2025660323: заявл. 11.04.2025: опубл. 23.04.2025 / **А.И. Синкевич**, С.Д. Сметанникова, М.Б. Ляхова, А.Ю. Карпенков; заявитель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный университет».

В2. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2023688785 Российская Федерация. Программа для расчета констант магнитокристаллической анизотропии: №2023686958: заявл. 07.12.2023: опубл. 25.12.2023 / **А.И. Синкевич**, Е.М. Семенова; заявитель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный университет».

В3. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2023688786 Российская Федерация. Программа для обработки и анализа изображений магнитной доменной структуры, полученных на оптическом микроскопе: №2023686990: заявл. 07.12.2023: опубл. 25.12.2023 / **А.И. Синкевич**, Е.М. Семенова; заявитель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный университет».

В4. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2020661938 Российская Федерация. Программа для обработки и анализа изображений магнитной доменной структуры, полученных на магнитно-силовом микроскопе: №2020661011: заявл. 28.09.2020: опубл. 05.10.2020 / **А.И. Синкевич**, А.Ю. Карпенков, Е.М. Семенова; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный университет».

СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кудреватых, Н.В. Спонтанная намагниченность, магнитокристаллическая анизотропия и анизотропная магнитострикция редкоземельных соединений на основе железа и кобальта / Н.В. Кудреватых // Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. – Екатеринбург, 1994.
2. Brennan, S. Anisotropy of easy-plane Y_2Fe_{17} , $Y_2Fe_{17}N_3$ and Sm_2Fe_{17} / S. Brennan, R. Skomski, O. Cugat, J.M.D. Coey // Journal of magnetism and magnetic materials. – 1995. – V. 140. – P. 971-972.
3. Miller, A.E. Magnetocrystalline anisotropy in Y_2Co_{17} , Dy_2Co_{17} , and $Y_{2x}Dy_{2(1-x)}Co_{17}$ ($x= 1/3, 2/3$) / A.E. Miller, T. D'Silva, J. Shanley // Journal of Applied Physics. – 1977. – V. 48. – I. 8. – P. 3466-3469.
4. Garcia-Landa, B. Analysis of the intrinsic magnetic properties of R_2Fe_{17} single crystals ($R= Y, nDy, nHo, nEr$) / B. Garcia-Landa, P.A. Algarabel, M.R. Ibarra, F.E. Kayzel, J.J.M. Franse // Physical Review B. – 1997. – V. 55. – I. 13. – P. 8313.
5. Kou, X.C. Magnetic anisotropy and magnetic phase transitions in R_2Fe_{17} with $R= Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm$ and Lu / X.C. Kou, F.R. De Boer, R. Grössinger, G. Wiesinger, H. Suzuki, H. Kitazawa, ... , G. Kido // Journal of Magnetism and magnetic materials. – 1998. – V. 177. – P. 1002-1007.
6. Buschow, K.H.J. The crystal structures of the rare-earth compounds of the form R_2Ni_{17} , R_2Co_{17} and R_2Fe_{17} / K.H.J. Buschow // Journal of the Less common Metals. – 1966. – V. 11. – I. 3. – P. 204-208.
7. Kajitani, T. Neutron diffraction study on Y_2Fe_{17} and $Y_2Fe_{17}N_x$ ($x= 2.1-2.6$) / T. Kajitani, Y. Morii, T. Iriyama, H. Kato // Physica B: Condensed Matter. – 1995. – V. 213. – P. 294-296.
8. Sun, Z.G. Structure and magnetic properties of off-stoichiometric Y_2Co_{17} and Gd_2Co_{17} compounds / Z.G. Sun, S.Y. Zhang, B.G. Shen // Journal of alloys and compounds. – 2005. – V. 392. – I. 1-2. – P. 76-80.
9. Perkins, R.S. The magnetocrystalline anisotropy of $Y_2(Co_{1-x}Fe_x)_{17}$ / R.S. Perkins, H. Nagel // Physica B+C. – 1975. – V. 80. – I. 1-4. – P. 143-152.

10. Dianoux, A. Selection, shaping and thermal analysis of $Y_2Fe_{17-x}Co_x$ series for magnetocaloric heat conversion / A. Dianoux, C. Rado, F. Servant, Y. Jannot, T. Mazet // *Solid State Phenomena*. – 2017. – V. 257. – P. 68-71.
11. Kardellass, S. A thermodynamic assessment of the iron–yttrium system / S. Kardellass, C. Servant, N. Selhaoui, A. Iddaoudi, M.A. Amar, L. Bouriden // *Journal of alloys and compounds*. – 2014. – V. 583. – P. 598-606.
12. Inomata, K. NMR Study of $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ and $Y(Fe_yCo_{1-y})_5$ / K. Inomata // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 1976. – V. 15. – I. 5. – P.821-824.
13. Chen, H. Magnetic anisotropy phase diagrams of $R_2(Co_{1-x}Fe_x)_{17}$ compounds (R = Y, Pr, Sm, Gd, Dy, Er) / H. Chen, W.W. Ho // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1989. – V. 78. – I. 2. – P. 203-207.
14. Khan, W.I. Magnetic anisotropy associated with iron substitution in $Y_2(Co_xFe_{1-x})_{17}$ / W.I. Khan, D. Melville // *physica status solidi (a)*. – 1978. – V. 48. – I. 1. – P. 209-214.
15. Zhang, P. Tunable magnetocrystalline anisotropy and high-frequency magnetic properties of $Y_2(Co_{1-x}Fe_x)_{17}$ and their composites / P. Zhang, Y. Wang, W. Yang, C. Yun, K. Li, Z. Liu, ... , J. Yang // *AIP Advances*. – 2023. – V. 13. – I. 2.
16. Yang, Y. New potential hard magnetic material— $NdTiFe_{11}N_x$ / Y.C. Yang, X.D. Zhang, L.S. Kong, Q. Pan, Q. S.L. Ge // *Solid state communications*. – 1991. – V. 78. – I. 4. – P. 317-320.
17. Yang, Y. Magnetocrystalline anisotropies of $RTiFe_{11}N_x$ compounds / Y.C. Yang, X.D. Zhang, L.S. Kong, Q. Pan, Q. S.L. Ge // *Applied physics letters*. – 1991. – V. 58. – I. 18. – P. 2042-2044.
18. Yang, Y. Magnetic and crystallographic properties of novel Fe-rich rare-earth nitrides of the type $RTiFe_{11}N_{1-\delta}$ / Y.C. Yang, X.D. Zhang, S.L. Ge, Q. Pan, L.S. Kong, H. Li, C.T. Ye // *Journal of applied physics*. – 1991. – V. 70. – I. 10. – P. 6001-6005.
19. Cao, L. Magnetic properties of the nitrides $RTiFe_{11}N_y$ with higher nitrogen content / L. Cao, L.S. Kong, B.G. Shen // *physica status solidi (a)*. – 1992. – V. 134. – I. 2. – P. K69-K72.
20. Li, H.S. Determination of the leading crystal-field parameter A_{20} in $NdFe_{11}TiN_{1-\delta}$ compounds / H.S. Li, J.M. Cadogan // *Journal of magnetism and magnetic materials*. – 1992. – V. 109. – I. 2-3. – P. L153-L158.

21. Yang, Y. Magnetocrystalline anisotropy of $\text{TbTiFe}_{11}\text{N}_{1-\delta}$ and $\text{DyTiFe}_{11}\text{N}_{1-\delta}$ / Y.C. Yang, X.D. Zhang, Q. Pan, L.S. Kong // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1992. – V. 104. – P. 1353-1354.
22. Wang, Y.Z. Effect of nitrogen on the structural and magnetic properties of intermetallic compounds with the ThMn_{12} structure / Y.Z. Wang, G.C. Hadjipanayis // *Journal of applied physics*. – 1991. – V. 70. – I. 10. – P. 6009-6011.
23. Isnard, O. Neutron diffraction study of the structural and magnetic properties of the $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_x$ (D_x) ternary compounds ($\text{R} \cdot \text{Ce, Nd and Ho}$) / O. Isnard, S. Miraglia, J.L. Soubeyroux, D. Fruchart, A. Stergiou // *Journal of the Less Common Metals*. – 1990. – V. 162. – I. 2. – P. 273-284.
24. Isnard, O. A structural analysis and some magnetic properties of the $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_x$ series / O. Isnard, S. Miraglia, J.L. Soubeyroux, D. Fruchart, P. l'Héritier // *Journal of magnetism and magnetic materials*. – 1994. – V. 137. – I. 1-2. – P. 151-156.
25. Haije, W.G. Magnetic structure of ternary rare earth carbides of the type $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{C}$ / W.G. Haije, T.H. Jacobs, K.H.J. Buschow // *Journal of the Less Common Metals*. – 1990. – V. 163. – I. 2. – P. 353-359.
26. Yang, Y. Neutron diffraction study of ternary nitrides of the type $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ / Y.C. Yang, X.D. Zhang, L.S. Kong, Q. Pan, J.L. Yang, Y.F. Ding, ..., L. Jin // *Journal of applied physics*. – 1991. – V. 70. – I. 10. – P. 6018-6020.
27. Nikitin, S.A. Effect of interstitial hydrogen and nitrogen on the magnetocrystalline anisotropy of Y_2Fe_{17} / S.A. Nikitin, E.A. Ovtchenkov, A.A. Salamova, V.N. Verbetsky // *Journal of alloys and compounds*. – 1997. – V. 260. – I. 1-2. – P. 5-6.
28. Fujii, H. Giant Magnetic Anisotropy in $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ Induced by Nitrogenation / H. Fujii, K. Koyama, I. Sasaki, S. Mitsudo, M. Motokawa // *Journal of the Magnetism Society of Japan*. – 1999. – V. 23. – I. 1-2. – P. 465-467.
29. Fruchart, D. Magnetic properties of the $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_x$ series / D. Fruchart, O. Isnard, S. Miraglia, J.L. Soubeyroux // *Journal of alloys and compounds*. – 1995. – V. 231. – I. 1-2. – P. 188-194.
30. Tereshina, I.S. Transformations of magnetic phase diagram as a result of insertion of hydrogen and nitrogen atoms in the crystalline lattice of R_2Fe_{17} compounds / I.S. Tereshina, S.A. Nikitin, V.N. Verbetsky, A.A. Salamova // *Journal of alloys and compounds*. – 2002. – V. 336. – I. 1-2. – P. 36-40.

31. Tereshina, I.S. Magnetocrystalline anisotropy of $R_2Fe_{17}H_x$ ($x= 0, 3$) single crystals / I.S. Tereshina, S.A. Nikitin, K.P. Skokov, T. Palewski, V.V. Zubenko, I.V. Telegina, ..., A.A. Salamova // *Journal of alloys and compounds*. – 2003. – V. 350. – I. 1-2. – P. 264-270.
32. Буравихин, В.А. Кристаллическая структура редкоземельных интерметаллидов / В.А. Буравихин, В.А. Егоров // Иркутск: [б. и.], 1976. – 280 с.
33. Савицкий, Е.М. Металловедение редкоземельных металлов / Е.М. Савицкий, В.Ф. Терехова // М.: Наука, 1975. – 271 с.
34. Drebov, N. Ab initio screening methodology applied to the search for new permanent magnetic materials / N. Drebov, A. Martinez-Limia, L. Kunz, A. Gola, T. Shigematsu, T. Eckl, P. Gumbsch, C. Elsässer // *New Journal of Physics*. – 2013. – V. 15. – I. 12. – P. 125023.
35. Katayama, T. Single crystal preparation of rare earth-cobalt intermetallic compounds by a BN-coated crucible / T. Katayama, T. Shibata // *Journal of Crystal Growth*. – 1974. – V. 24/25. – P. 396-399.
36. Givord, D. X-ray and neutron determination of a so-called Th_2Ni_{17} -type structure in the lutetium-iron system / D. Givord, R. Lemaire, J.M. Moreau, E. Roudaut // *Journal of the Less Common Metals*. – 1972. – V. 29. – I. 4. – P. 361-369.
37. Moze, O. Polarized-neutron-diffraction study of the magnetization density in hexagonal Y_2Fe_{17} / O. Moze, R. Caciuffo, B. Gillon, G. Calestani, F.E. Kayzel, J.J.M. Franse // *Physical Review B*. – 1994. – V. 50. – I. 13. – P. 9293.
38. Florio, J. V. Compounds of thorium with transition metals. II. Systems with iron, cobalt and nickel / J.V. Florio, N.C. Baenziger, R.E. Rundle // *Acta Crystallographica*. – 1956. – V. 9. – I. 4. – P. 367-372.
39. Coronell, J.M. Theoretical prediction of the thermodynamic, elastic, electronic and structural properties of the intermetallic compound Y_2Fe_{17} : ab initio study / J.M. Coronell, C.S. Mazo, O.M. Castro // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2024. – V. 329. – P. 124333.
40. Tatsumoto, E. Saturation magnetic moment and crystalline anisotropy of single crystals of light rare earth cobalt compounds RCO_5 / E. Tatsumoto, T. Okamoto, H. Fujii, C. Inoue // *Le Journal de Physique Colloques*. – 1971. – V. 32. – I. C1. – P. 550-551.

41. Nester, J.F. The preparation of oriented single crystal spheres of intermetallic compounds between the rare earth and iron group metals / J.F. Nester, J.B. Schroeder // *Trans. Met. Soc. AIME.* – 1965. – V. 233. – P. 249.
42. Miller, J.F. The growth of SmCo_5 crystals by the Bridgman technique / J.F. Miller, A.E. Austin // *Journal of Crystal Growth.* – 1973. – V. 18. – I. 1. – P. 7-12.
43. Field, W.G. Growth of Rare Earth-Cobalt Single Crystals / W.G. Field, J.L. Sampson // *AIP Conference Proceedings.* – 1973. – V. 10. – I. 1. – P. 603-607.
44. Кудреватых, Н.В. Магнетизм редкоземельных металлов и их интерметаллических соединений: Учебное пособие / Н.В. Кудреватых, А.С. Волегов // Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2015. – 198 с.
45. Sucksmith, W. The magnetic anisotropy of cobalt / W. Sucksmith, J.E. Thompson // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences.* – 1954. – V. 225. – I. 1162. – P. 362-375.
46. Терёшина, 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 / И.С. Терёшина // Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. – Москва, 2003.
47. Szpunar, B. On the origin of the large magnetic anisotropy of rare earth-cobalt compounds / B. Szpunar, P.A. Lindgard // *Journal of Physics F: Metal Physics.* – 1979. – V. 9. – I. 3. – P. L55.
48. Яминский, И.В. Магнитно-силовая микроскопия поверхности / И.В. Яминский, А.М. Тишин // *Успехи химии.* – 1999. – Т. 68. – С. 187-193.
49. Миронов, В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии / В.Л. Миронов // Нижний Новгород: Российская академия наук, Институт физики микроструктур, 2004. – 110 с.
50. Kazakova, O. Frontiers of magnetic force microscopy / O. Kazakova, R. Puttock, C. Barton, H. Corte-Leon, M. Jaafar, V. Neu, A. Asenjo // *Journal of applied physics.* – 2019. – V. 125. – I. 6.
51. Baumeister, W. Scanning tunneling microscopy II: Further application and related scanning techniques / W. Braumeister, P. Grütter, R. Guckenberger, H.J. Güntherodt,

T. Hartmann, H. Heinzelmann, ..., R. Wiesendanger // Springer Science & Business Media, 2013. – V. 28.

52. Khan, Y. On the crystal structures of the R_2Co_{17} intermetallic compounds / Y. Khan // Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry. – 1973. – V. 29. – I. 11. – P. 2502-2507.

53. Yamashita, T. Crystal structure prediction accelerated by Bayesian optimization / T. Yamashita, N. Sato, H. Kino, T. Miyake, K. Tsuda, T. Oguchi // Physical Review Materials. – 2018. – V. 2. – I. 1. – P. 013803.

54. Kronmüller, H. Micromagnetism and the microstructure of ferromagnetic solids / H. Kronmüller // Cambridge University Press, 2003.

55. Millev, Y. Types of temperature dependence of single-ion magnetic anisotropy constants by general thermodynamic considerations / Y. Millev, M. Fähnle // Physical Review B. – 1995. – V. 52. – I. 6. – P. 4336.

56. Nieves, P. MAELAS 2.0: A new version of a computer program for the calculation of magneto-elastic properties / P. Nieves, S. Arapan, S.H. Zhang, A.P. Kądziaława, R.F. Zhang, D. Legut // Computer Physics Communications. – 2022. – V. 271. – P. 108197.

57. Coey, J.M.D. Magnetism and magnetic materials / J.M.D. Coey // Cambridge University Press, 2010.

58. Pastushenkov, Yu.G. The domain structure of $Nd_2Fe_{14}B$ and $TbFe_{11-x}Co_xTi$ single crystals in the spin reorientation region / Yu.G. Pastushenkov, N.P. Suponev, K.P. Skokov, M.B. Lyakhova, A. Forkl, H. Kronmüller // Proceedings of the tenth international symposium on magnetic anisotropy and coercivity in rare-earth transition metal alloys. – 1998. – P. 191.

59. Pastushenkov, Yu.G. Magnetic domain structure and spin reorientation process / Yu.G. Pastushenkov // Zeitschrift für Metallkunde. – 2002. – V. 93. – I. 10. – P. 991-996.

60. Lyakhova, M.B. Analysis of magnetization curves and magnetocrystalline anisotropy of uniaxial ferromagnets / M.B. Lyakhova, O.V. Zhdanova // Metal Science and Heat Treatment. – 2017. – V. 58. – P. 587-593.

61. Neel, L Les lois de l'aimantation et de la subdivision en domaines elementaires d'un monocristal de fer / L. Neel // Journal de Physique et le Radium. – 1944. – V. 5. – I. 12. – P. 265-276.

62. Скоков, К.П. Учет микромагнитного состояния образца при интерпретации данных магнитных измерений / К.П. Скоков // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2007. – Т. 71. – № 11. – С. 1563–1564.
63. Skokov, K.P. Micromagnetic analysis of spin-reorientation transitions. The role of magnetic domain structure / K.P. Skokov, Y.G. Pastushenkov, S.V. Taskaev, V.V. Rodionova // *Physica B: Condensed Matter*. – 2015. – V. 478. – P. 12-16.
64. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2013618687 «Программа для моделирования кривых намагничивания ферромагнитных кристаллов». Правообладатель: ФГБОУ ВПО «Тверской государственный университет». Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ 16 сентября 2013 г. Авторы: Ляхова М.Б., Смирнов С.С., Скоков К.П.
65. Сандомирский, С.Г. Расчет и анализ размагничивающего фактора ферромагнитных тел / С.Г. Сандомирский // Минск: Беларуская навука, 2015. – 243 с.
66. Obaidat, I. M. Temperature dependence of saturation magnetization and coercivity in $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Gd_{0.02}Fe_{1.98}O_4$ ferrite nanoparticles / I.M. Obaidat, B. Issa, B.A. Albiss, Y. Naik // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – IOP Publishing. – 2015. – V. 92. – I. 1. – P. 012012.
67. Lee, K.M. Temperature dependence of the interfacial magnetic anisotropy in W/CoFeB/MgO / K.M. Lee, J.W. Choi, J. Sok, B.C. Min // *AIP Advances*. – 2017. – V. 7. – I. 6.
68. Zhang, D. Magnetization temperature dependence in iron nanoparticles / D. Zhang, K.J. Klabunde, C.M. Sorensen, G.C. Hadjipanayis // *Physical Review B*. – 1998. – V. 58. – I. 21. – P. 14167.
69. Kuz'min, M.D. Shape of Temperature Dependence of Spontaneous Magnetization of Ferromagnets: Quantitative Analysis / M.D. Kuz'min // *Physical review letters*. – 2005. – V. 94. – I. 10. – P. 107204.
70. Evans, R.F.L. Quantitative simulation of temperature-dependent magnetization dynamics and equilibrium properties of elemental ferromagnets / R.F.L. Evans, U. Atxitia, R.W. Chantrell // *Physical Review B*. – 2015. – V. 91. – I. 14. – P. 144425.
71. Kuz'min, M.D. Exchange stiffness of ferromagnets / M.D. Kuz'min, K.P. Skokov, L.V.B. Diop, I.A. Radulov, O. Gutfleisch // *The European Physical Journal Plus*. – 2020. – V. 135. – I. 3. – P. 1-8.

72. Coey, M. Handbook of Magnetism and Magnetic Materials / M. Coey, S. Parkin // Springer, Cham, 2021.
73. Акулов, Н.С. Ферромагнетизм / Н.С. Акулов // Москва-Ленинград: Государственное издательство технико-теоретической литературы, 1939. – 188 с.
74. van Vleck, J.H. On the anisotropy of cubic ferromagnetic crystals / J.H. van Vleck // Physical Review. – 1937. – V. 52. – I. 11. – P. 1178.
75. Zener, C. Classical theory of the temperature dependence of magnetic anisotropy energy / C. Zener // Physical Review. – 1954. – V. 96. – I. 5. – P. 1335.
76. Keffer, F. Temperature dependence of ferromagnetic anisotropy in cubic crystals / F. Keffer // Physical Review. – 1955. – V. 100. – I. 6. – P. 1692.
77. Oguchi, T. A theory of antiferromagnetism, II / T. Oguchi // Progress of Theoretical Physics. – 1955. – V. 13. – I. 2. – P. 148-159.
78. Callen, E.R. Anisotropic magnetization / E.R. Callen, H.B. Callen // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1960. – V. 16. – I. 3-4. – P. 310-328.
79. Callen, H.B. The present status of the temperature dependence of magnetocrystalline anisotropy, and the $l(l+1)/2$ power law / H.B. Callen, E.R. Callen // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1966. – V. 27. – I. 8. – P. 1271-1285.
80. Carr Jr, W. J. Temperature dependence of ferromagnetic anisotropy / W.J. Carr Jr // Physical Review. – 1958. – V. 109. – I. 6. – P. 1971.
81. Turov, E.A. On the theory of the temperature dependence of ferromagnetic anisotropy / E.A. Turov, A.I. Mitsek // Soviet Physics JETP. – 1960. – V. 37. – I. 4. – P. 801-806.
82. Cadogan, J.M. Analysis of the unusual temperature dependence of the anisotropy constant K_1 of $Y_2Fe_{14}B$ / J.M. Cadogan, H.S. Li // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1992. – V. 110. – I. 1-2. – P. L15-L19.
83. Hughes, R.S. Temperature dependence of the first-and-second-order cubic anisotropy constants in EuO / R.S. Hughes, G.E. Everett, A.W. Lawson // Physical Review B. – 1974. – V. 9. – I. 5. – P. 2394.
84. Inoue, K. Temperature dependence of magnetocrystalline anisotropy constants in the single variant state of $L1_0$ -type FePt bulk single crystals / K. Inoue, H. Shima, A. Fujita, K. Ishida, K. Oikawa, K. Fukamichi // Applied Physics Letters. – 2006. – V. 88. – I. 10.

85. Szymczak, R. Origin of magnetic anisotropy of $Gd_5Si_2Ge_2$ compounds / R. Szymczak, R. Kolano, A. Kolano-Burian, L. Hawelek, B. Krzymanska, P. Aleshkevich, ..., H. Szymczak // *Acta Physica Polonica A*. – 2012. – V. 121. – I. 5-6. – P. 1261-1262.
86. Birss, R.R. *Symmetry and Magnetism* / R.R. Birss // Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1966. – 252 p.
87. Мушников, Н.В. Магнетизм и магнитные фазовые переходы: Учебное пособие / Н.В. Мушников // Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2017. – 168 с.
88. Белов, К.П. Ориентационные переходы в редкоземельных магнетиках / К.П. Белов, А.К. Звездин, А.М. Кадомцева, Р.З. Левитин // М.: Наука, Главная редакция физико-математической литературы, 1979. – 317 с.
89. Ландау, Л.Д. К теории дисперсии магнитной проницаемости ферромагнитных тел. Сб. трудов Л.Д.Ландау. Т. 1. / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц // М.: Наука, 1969.
90. Lilley, B.A. Energies and widths of domain boundaries in ferromagnetics / B.A. Lilley // *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*. – 1950. – V. 41. – I. 319. – P. 792-813.
91. Kaczér, J. On the domain structure of thin ferromagnetic films / J. Kaczér // *Czechoslovak Journal of Physics*. – 1957. – V.7. – I. 5. – P.557–567.
92. Wysocki, J.J. Magnetic domain structure and domain-wall energy in $Y_2Fe_{13}MnB$ and $Y_2Fe_{12}Mn_3B$ compounds / J.J. Wysocki, F. Bolzoni // *Journal of magnetism and magnetic materials*. – 1990. – V. 83. I. 1-3. – P. 239-240.
93. Givord, D. Introduction to magnetism and magnetic materials / D. Givord // *Magnetism and Synchrotron Radiation*. – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2001. – P. 3-23.
94. Livingston, J.D. Domain-wall energy in cobalt-rare-earth compounds / J.D. Livingston, M.D. McConnell // *Journal of Applied Physics*. – 1972. – V. 43. – I. 11. – P. 4756-4762.
95. Szmaja, W. Studies of the domain structure of anisotropic sintered $SmCo_5$ permanent magnets / W. Szmaja // *Journal of magnetism and magnetic materials*. – 2007. – V. 311. – I. 2. – P. 469-480.

96. Trauble, H Ferromagnetic investigation of hexagonal cobalt single crystals / H. Trauble // *Physica Status Solidi*. – 1965. – V. 10. – P. 283-302.
97. Hubert, A. Magnetic domains: the analysis of magnetic microstructures / A. Hubert, R. Schäfer // Springer Science & Business Media, 2008.
98. Ivanova, T.I. The magnetization processes, spin reorientation transitions and magnetic domain structure in DyFe₁₀CoTi single crystal / T.I. Ivanova, S.A. Nikitin, D.V. Tokareva, I.V. Telegina, Y.G. Pastushenkov, K.P. Skokov, ..., Y. Skourski // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2002. – V. 238. – I. 2-3. – P. 215-220.
99. Pastushenkov, Y.G. Temperature dependence of the domain structure in Fe₁₄Nd₂B single crystals during the spin-reorientation transition / Y.G. Pastushenkov, A. Forkl, H. Kronmüller // *Journal of magnetism and magnetic materials*. – 1997. – V. 174. – I. 3. – P. 278-288.
100. Pastushenkov, Yu.G. Low-temperature magnetization distribution and magnetization reversal in Fe-Nd-B permanent magnets / Yu.G. Pastushenkov, K.P. Skokov, N.P. Suponev, D. Stakhovski // *Journal of magnetism and magnetic materials*. – 2005. – V. 290. – P. 644-646.
101. Ivanova, T.I. Spin-reorientation transition and magnetic anisotropy in TbFe_{11-x}Co_xTi compounds / T.I. Ivanova, Y.G. Pastushenkov, K.P. Skokov, I.V. Telegina, I.A. Tskhadadze // *Journal of alloys and compounds*. – 1998. – V. 280. – I. 1-2. – P. 20-25.
102. Пастушенков, Ю.Г. Магнитокристаллическая анизотропия, доменная структура и ориентационные фазовые переходы в интерметаллидах Nd₂Fe₁₄B и R(Fe,Co)₁₁Ti (R = Tb, Dy, Er, Ho) / Ю.Г. Пастушенков, Н.П. Супонев, К.П. Скоков, М.Б. Ляхова, Л.В. Семенова // *Вестник Тверского государственного университета. Серия: Физика*. – 2004. – № 1. – С. 25-32.
103. Pastushenkov, Y.G. The magnetic domain structure of Fe₁₄Nd₂B single crystals between 135 and 4K and the low-temperature magnetization reversal process in Fe-Nd-B permanent magnets / Y.G. Pastushenkov, N.P. Suponev, T. Dragon, H. Kronmüller // *Journal of magnetism and magnetic materials*. – 1999. – V. 196. – P. 856-858.
104. Скоков, К.П. Магнитокристаллическая анизотропия и доменная структура соединения TbFe_{11-x}Co_xTi и Tb_{1.1}Fe_{11-x}Co_xTi / К.П. Скоков // *Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук*. – Тверь, 1998.

105. Медведева, О.Н. Магнитная фазовая диаграмма и доменная структура интерметаллического соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ / О.Н. Медведева // Диссертация на соискания ученой степени кандидата физико-математических наук. – Тверь, 2003.
106. Pastushenkov, Y.G. Domain structure transformation and magnetic susceptibility of $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$ single crystals / Y.G. Pastushenkov, K.P. Skokov, E.S. Antonova, T.I. Ivanova, J.S. Bartolomé // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – V. 689. – P. 894-898.
107. Pastushenkov, Y.G. Domain structure of R_2Fe_{17} intermetallic compounds with planar-type anisotropy / Y.G. Pastushenkov, K.P. Skokov, M.B. Lyakhova, E.S. Antonova // *Metal Science and Heat Treatment*. – 2017. – V. 58. – P. 594-598.
108. Alekseev, A. Effect of horizontal magnetization reversal of the tips on magnetic force microscopy images / A. Alekseev, A. Popkov, A. Shubin, F. Pudonin, N. Djuzhev // *Ultramicroscopy*. – 2014. – V. 136. – P. 91-95.
109. Obara, G. Magnetic domain observation of ferrite sintered magnets using MFM images observed from multiple distances and image processing / G. Obara, T. Sakurai, O. Ono // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 2019. – V. 55. – I. 4. P. 1-4.
110. Vaka, M. Finite image size effects on the characterization of magnetic domain patterns via magnetic force microscopy / M. Vaka, J. Ray, M. Campos, K. Chesnel // *AIP Advances*. – 2023. – V. 13. – I. 2.
111. Kittel, C. Theory of the structure of ferromagnetic domains in films and small particles / C. Kittel // *Physical Review*. – 1946. – V. 70. – I. 11-12. – P. 965.
112. Teodorescu, C.M. Kittel's model for ferromagnetic domains, revised and completed, including the derivation of the magnetic hysteresis / C.M. Teodorescu // *Results in Physics*. – 2023. – V. 46. – P. 106287.
113. Пастушенков, Ю.Г. Магнитная доменная структура. Количественный анализ микромагнитных параметров: Монография / Ю.Г. Пастушенков // Тверь: Тверской государственный университет, 2007. – 151 с.
114. Szymczak, R. Observation of internal domain structure of barium ferrite in infrared / R. Szymczak // *Acta Phys. Polon. A*. – 1973. – V. 43. – P. 571-578.
115. Кандаурова, Г.С. Модель сложной доменной структуры магнитоодноосного кристалла / Г.С. Кандаурова, В.Н. Бекетов // *ФТТ*. – 1974. – Т. 16. – С. 1857-1862.
116. Кандаурова, Г.С. Доменная структура и магнитный гистерезис одноосных ферромагнетиков / Г.С. Кандаурова // Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. – Свердловск, 1973.

117. Bodenberger, R. Zur Bestimmung der Blochwandenergie von einachsigen Ferromagneten / R. Bodenberger, A. Hubert // *physica status solidi (a)*. – 1977. – V. 44. – I. 1. – P. K7-K11.
118. Szmaja, W. Magnetic force microscopy investigation of the domain structure of nanocomposite $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}_3\text{B}$ magnets / W. Szmaja, J. Grobelny, M. Cichomski, S. Hirosawa, Y. Shigemoto // *Acta Materialia*. – 2011. – V. 59. – I. 2. – P. 531-536.
119. Corner, W. D. Magnetic domains and domain wall energies in rare earth-iron-boron intermetallics / W.D. Corner, M.J. Hawton // *Journal of magnetism and magnetic materials*. – 1988. – V. 72. – I. 1. – P. 59-66.
120. Pastushenkov, J. Magnetic domain structure of sintered Fe-Nd-B type permanent magnets and magnetostatic grain interaction / J. Pastushenkov, A. Forkl, H. Kronmüller // *Journal of magnetism and magnetic materials*. – 1991. – V. 101. – I. 1-3. – P. 363-366.
121. Celotta, R.J. Techniques to measure magnetic domain structures / R.J. Celotta, J. Unguris, M.H. Kelley, D.T. Pierce // *Methods in Materials Research: Current Protocols*, 1999.
122. Otsu, N. A threshold selection method from gray-level histograms / N. Otsu // *Automatica*. – 1975. – V. 11. – I. 285-296. – P. 23-27.
123. Mainsah, E. Metrology and properties of engineering surfaces / E. Mainsah, J.A. Greenwood, D.G. Chetwynd // Springer Science & Business Media, 2001.
124. Vergara, J. Moment determination of magnetic force microscope tips by imaging superparamagnetic films / J. Vergara, P. Eames, C. Merton, V. Madurga, E.D. Dahlberg // *Applied physics letters*. – 2004. – V. 84. – I. 7. – P. 1156-1158.
125. Schulz, T. Magnetic response versus lift height of thin ferromagnetic films / T. Schulz, G. Burch, A. Kunz, E.D. Dahlberg // *IEEE transactions on magnetics*. – 2010. – V. 46. – I. 6. – P. 1752-1754.
126. Passeri, D. Magnetic force microscopy: Quantitative issues in biomaterials / D. Passeri, C. Dong, M. Reggente, L. Angeloni, M. Barteri, F.A. Scaramuzzo, ..., M. Rossi // *Biomatter*. – 2014. – V. 4. – I. 1. – P. e29507.
127. Bramowicz, M. Application of the autocorrelation function and fractal geometry methods for analysis of MFM images / M. Bramowicz, S. Kulesza, P. Czaja, W. Maziarz // *Archives of Metallurgy and Materials*. – 2014. – V. 59. – I. 2. – P. 451-457.
128. Nenadović, M. Quantification of the lift height for magnetic force microscopy using 3D surface parameters / M. Nenadović, S. Štrbac, Z. Rakočević // *Applied surface science*. – 2010. – V. 256. – I. 6. – P. 1652-1656.