

538.248:669.851..86

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ МАГНИТОЖЕСТКИЕ МАТЕРИАЛЫ

А. В. Дерягин

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	393
2. Доменная структура и магнитный гистерезис. Общие представления	395
а) Существование доменов и однодоменное состояние (395). б) Причины магнитного гистерезиса (397). 1) Необратимые процессы вращения намагниченности (397). 2) Необратимые процессы смещения доменных границ (398). 3) Гистерезис зародышеобразования (398). 4) Гистерезис, связанный с задержкой роста зародышей (399).	
3. Материалы для постоянных магнитов	399
а) «Доредкоземельные» магнитомягкие материалы и возможности улучшения их свойств (399). б) Материалы для редкоземельных постоянных магнитов (401). 1) Диаграмма состояния ($R-T$)-сплавов и кристаллическая структура RT -соединений (401). 2) Магнитная структура и обменные взаимодействия (404). 3) Магнитокристаллическая анизотропия (407). 4) Магнитные свойства редкоземельных соединений как материалов для постоянных магнитов (408). 4. 1) Соединения RT_5 (408); 4.2) Соединения R_2T_{17} (410); 4.3) Соединения R_2T_7 (410); 4.4) Соединения RT_2 (фазы Лавеса) (411).	
4. Магнитомягкие монокристаллы и редкоземельные постоянные магниты	411
а) Вводные замечания (411). б) Коэрцитивная сила и фазовые превращения (412). в) Влияние субструктуры на коэрцитивную силу монокристаллов (414). г) Влияние намагничивающего поля на стабильность однодоменного состояния монокристаллов (415). д) Особенности температурной зависимости коэрцитивной силы монокристаллов (416).	
5. Температурная стабильность магнитных свойств редкоземельных постоянных магнитов	418
а) Температурная стабильность однодоменного состояния (418). б) Структурное старение и проблема термостойкости магнитов (421). в) Редкоземельные постоянные магниты с высокой температурной стабильностью (422).	
6. Высококоэрцитивные дисперсионно-твердеющие сплавы РЗМ с $3d$ -металлами	423
а) Магнитные свойства (423). б) Микроструктура и природа высокой коэрцитивной силы (424).	
7. Высокоанизотропные магнитомногоосные соединения на основе РЗМ для постоянных магнитов	426
а) Магнитные свойства и особенности доменной структуры (426). б) Гистерезисные свойства в аморфном состоянии (427).	
8. Соединения РЗМ с $3d$ -металлами со сверхвысокой магнитной энергией при низких температурах	428
а) Узкие доменные границы и низкотемпературные постоянные магниты (428). б) Редкоземельные метамагнетики и магнитный гистерезис (430).	
9. Заключение	431
Цитированная литература	432

1. ВВЕДЕНИЕ

Постоянные магниты были обнаружены в природе еще до нашей эры и стоят у истоков развития учения о магнетизме. Они уже в древности нашли себе практическое применение в качестве «плавающих ведущих камней» — морских компасов («югоуказателей») и сыграли важнейшую роль в развитии мореплавания, с которым в свою очередь связано открытие

новых стран. История развития и применения постоянных магнитов изложена, например, в книгах ¹. В наше время постоянные магниты играют чрезвычайно важную роль в технике, и сейчас трудно назвать какую-либо ее отрасль, где бы они не использовались. Большинство людей знают о применении постоянных магнитов в громкоговорителях. Однако немногие из них осведомлены, что существуют области техники, где использование магнитов несравненно более важно. Это прежде всего электрические двигатели и генераторы, магнитные системы для фокусировки электронного пучка, электроизмерительные приборы, безфрикционные магнитные подшипники, магнитные муфты для передачи движения через непроницаемую перегородку, магнитные сепараторы для очистки сыпучих и жидких сред от ферромагнитных примесей, различного рода переключающие устройства (реле). Постоянные магниты используются в адапторных головках, спидометрах, телевизорах, радиоприемниках, телефонах, электродинамических микрофонах и дверных защелках. На базе их разработаны подмагничивающие устройства в блоках магнитной записи информации, миниатюрные слуховые аппараты и забавные детские игрушки. Потребность в постоянных магнитах возрастает с каждым годом, и, пожалуй, не будет сильным преувеличением сказать, что уровень развития современной техники, включая и бытовую, в значительной мере зависит от уровня развития постоянных магнитов.

В какой бы магнитной системе ни использовались постоянные магниты, они прежде всего являются «бесплатными» источниками магнитного поля. В случае простейшей магнитной цепи — кольцевого магнита с зазором — поле в зазоре $|H_z| = q \sqrt{BH V_m / V_z}$. Здесь величина коэффициента q целиком определяется геометрией магнитной системы. Из этого выражения следует, что данный объем постоянного магнита (V_m) создает в воздушном зазоре объема V_z наиболее сильное поле, если индукции магнита (B) соответствует максимальное произведение ¹ (BH). Поэтому величина максимального энергетического произведения $(BH)_m$ является одной из важнейших характеристик постоянных магнитов. Она пропорциональна магнитной энергии, запасенной при намагничивании единицы объема магнита $(BH)_m / 8\pi$, а также магнитной энергии единицы объема зазора $(H_z^2 / 8\pi)$. Методика экспериментального определения $(BH)_m$ заключается в том, что для каждого значения внутреннего поля магнита H во втором квадранте петли гистерезиса находится произведение величины этого поля на соответствующее ему значение индукции ($B = 4\pi I - H$), строится кривая энергетического произведения $(BH) = f(H)$, а из нее определяется максимальное значение $(BH)_m$, как показано на рис. 1.

Для того чтобы магнитный материал был постоянным магнитом, он должен обладать остаточной индукцией ($B_r = 4\pi I_r$) после намагничивания в магнитном поле и сохранять такое состояние возможно дольше (магниты не должны «стареть»). Наличие остаточной намагниченности в магнитном материале вообще и в постоянном магните в частности обусловлено магнитным гистерезисом, т. е. отставанием изменения магнитной индукции ($B = H + 4\pi I$) от изменения напряженности магнитного поля (H) при намагничивании и перемагничивании магнитного материала.

В последние годы интерес физиков и инженеров к постоянным магнитам особенно возрос в связи с обнаружением среди сплавов редкоземельных металлов с переходными $3d$ -металлами (T) интерметаллических соединений, обладающих уникальным (для целей получения постоянных магнитов) сочетанием величин константы магнитокристаллической анизотропии (K), намагниченности насыщения ($4\pi I_s$) и температуры Кюри (T_c). Это прежде всего соединения RT_5 и R_2T_{17} , дисперсионно-твердеющие сплавы $R(T, Cu)_5$, магнитомногоосные соединения RFe_2 , материалы с чрезвы-

чайню узкими (моноатомными) доменными стенками для постоянных магнитов, работающих при низких температурах в криогенной технике, и др. Полученные на их основе постоянные магниты, обладающие огромной величиной коэрцитивной силы (H_c), высокой температурной стабильностью магнитных характеристик и величиной $(BH)_m$, более чем в два раза превосходящей $(BH)_m$ лучших магнитов на основе металлов группы железа или платины, дали мощный толчок в направлении разработки новых, улучшения и удешевления имеющихся приборов и устройств в различных областях техники.

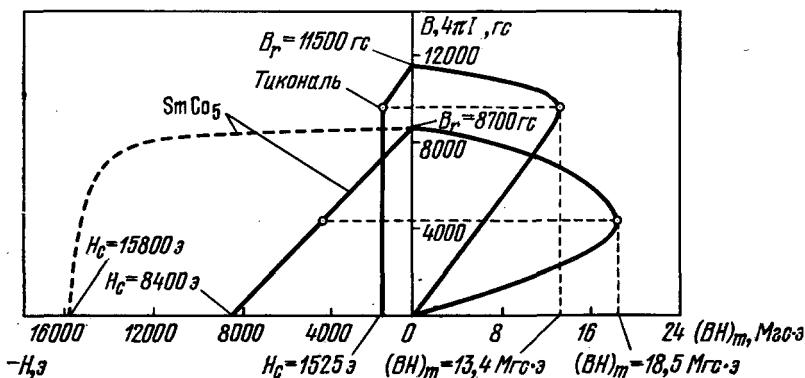


Рис. 1. Определение магнитных характеристик постоянных магнитов.

В качестве примера и для сравнения приведены наилучшие результаты для сплава тикональ (35,0% Fe, 34,8% Co, 14,9% Ni, 7,5% Al, 2,4% Cu, 5,4% Ti) ² и результаты первого сообщения для магнитов из сплава $SmCo_5$ (на рисунке $bH_c = 8400$ э, $bH_c = 1525$ э).

В данной статье дан обзор экспериментальных и теоретических работ, выполненных за последние 10—15 лет в области редкоземельных магнито-жестких материалов. При этом основное внимание сосредоточено на тех работах, в которых наиболее просто и ясно продемонстрирована физическая сторона рассматриваемых вопросов (методики получения постоянных магнитов, природы их высококоэрцитивного состояния и процессов перемагничивания, температурной стабильности магнитных свойств, их связи с кристаллической и доменной структурами, природы магнитной анизотропии и магнитного момента и др.) и из которых наиболее четко вытекают перспективы дальнейшего развития редкоземельных постоянных магнитов. Для того чтобы показать научную и практическую значимость достигнутых в этом разделе физики магнитных материалов успехов, в начале статьи кратко изложено состояние разработок в области «доре-редкоземельных» постоянных магнитов, а также рассмотрены основные представления в области теории магнитного гистерезиса и доменной структуры магнетиков, часто самым непосредственным образом связанной с гистерезисными свойствами магнито-жестких материалов.

2. ДОМЕННАЯ СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЙ ГИСТЕРЕЗИС. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

а) Существование доменов и однодоменное состояние

После охлаждения от температуры магнитного упорядочения (T_c) с целью снижения собственной магнитостатической энергии E_0 магнетик с размером выше некоторого критического (d_k) разбивается на домены ⁴. — области, спонтанно намагниченные до насыщения под действием обменных

сил электростатического происхождения (рис. 2). Разные домены намагничены в различных направлениях, но всегда вдоль оси легкого намагничивания (ОЛН) так, что кристалл не имеет суммарного магнитного момента. Термодинамическая теория, оправдывающая существование самих доменов и предсказавшая вид доменной структуры (размер и форму доменов, ориентацию спонтанной намагниченности в них) для магнитоодноосных кристаллов типа кобальта и магнитотрехосных типа железа, была впервые разработана Ландау и Лифшицем в 1935 г.⁵

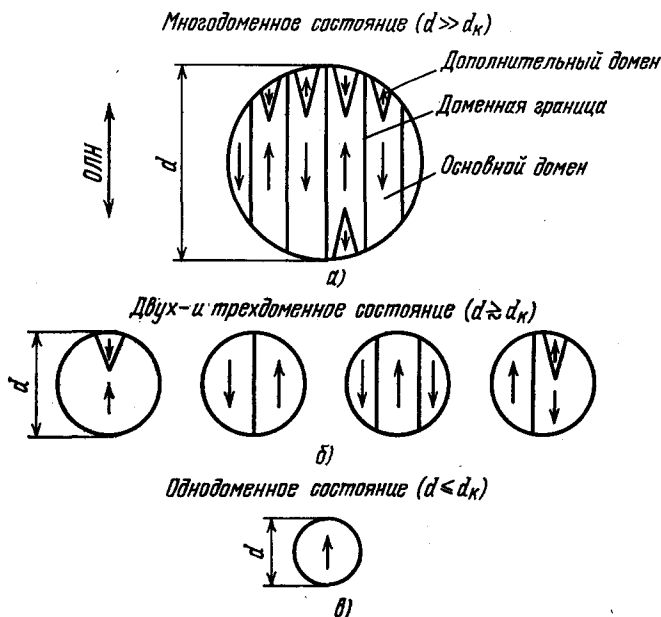


Рис. 2. Схема доменной структуры (ДС) магнитоодноосных монокристаллов разного размера.

Стрелками показано направление спонтанной намагниченности в доменах.

При переходе от одного домена к другому изменение ориентации намагниченности I_s в большинстве случаев происходит путем постепенного поворота элементарных магнитных моментов (спинов) в некотором переходном слое (доменной границе — ДГ). При этом обменная энергия, ответственная за параллельную ориентацию спинов, стремится увеличить ширину границы (δ), т. е. более плавно изменить ориентацию I_s в ней. В обратном направлении действует энергия магнитной анизотропии, поскольку всякое отклонение I_s от ОЛН увеличивает ее. В результате конкуренции этих двух энергий устанавливается равновесная ширина границы $\delta = \pi \sqrt{A/K}$ при $K \gg 2\pi I_s^2$ и соответствующая ей плотность поверхностной граничной энергии $\gamma = 4 \sqrt{AK}$, где $A \approx kT_c/a$ — параметр обменного взаимодействия, $k = 1,38 \cdot 10^{-16}$ эрг/град, a — расстояние между магнитоактивными ионами в решетке, K — константа магнитной анизотропии.

При уменьшении размера магнетика (d) его магнитостатическая энергия E_0 убывает скорее, чем поверхностная энергия ДГ E_γ . Поэтому в магнетике при d ниже некоторого критического d_k ДС при $H = 0$ не возникает, и он находится в термодинамически равновесном однодоменном состоянии (рис. 2)⁶. Для высокоанизотропных магнетиков ($K \gg 2\pi I_s^2$) размер однодоменности $d_k = 0,7\gamma/I_s^2$. Однако в магнитном поле (H_0) даже

при $d \leq d_k$ возникает многодоменное состояние. Величина этого поля повышается при уменьшении d и в сущности определяет минимальное значение коэрцитивной силы, обусловленное при данных значениях K и I_s чисто влиянием геометрического размера кристалла (рис. 3)⁷.

б) Причины магнитного гистерезиса

Намагничивание многодоменного магнетика при увеличении поля, приложенного вдоль ОЛН, происходит благодаря увеличению объема доменов с направлением I_s , ближайшим к H , за счет других, смещением ДГ. Перемагничивание может происходить как необратимым смещением ДГ, так и необратимым вращением I_s (однородным или неоднородным) во всем объеме образца. Эта необратимость и проявляется в магнитном гистерезисе, энергетической характеристикой которого является площадь петли гистерезиса, которая в свою очередь характеризуется коэрцитивной силой (H_c) и остаточной намагниченностью ($4\pi I_r$).

Можно указать четыре наиболее существенные причины магнитного гистерезиса в реальных ферромагнетиках^{8,9}:

1) Необратимые процессы вращения намагниченности. Этот тип гистерезиса реализуется в чистом виде, когда возникновение зародышей обратной магнитной фазы при перемагничивании чрезвычайно затруднено или когда размер магнетика настолько мал ($d = d_c \leq \delta$), что существование зародышей с локализованными ДГ энергетически невыгодно вследствие сильного возрастания энергии кристалла за счет энергии граничного слоя. Он приводит к остаточной намагниченности, равной намагниченности насыщения $4\pi I_s$, и H_c , изменяющейся в пределах^{10, 11}.

$$\frac{2K}{I_s} \leq |H_c| \leq \frac{2K}{I_s} - NI_s. \quad (1)$$

Верхний предел, равный полю анизотропии ($H_a = 2K/I_s$), соответствует однородному вращению I_s , нижний — минимально возможному значению H_c при неоднородном перемагничивании совершенного кристалла с размагничивающим форм-фактором N . Промежуточные H_c соответствуют также перемагничиванию кристалла неоднородным вращением I_s , но ее величина дополнительно зависит от формы и размера магнетика. Для высокоанизотропных магнетиков ($H_a \gg NI_s$) отношение ($H_c^{\max} - H_c^{\min}$)/ $H_c^{\max}$ чрезвычайно мало, например для SmCo_5 ($H_a \approx 400$ кэ, $4\pi I_s \approx 10$ кэс), оно составляет всего лишь 2,5%. Отсюда следует важнейший в практическом плане вывод: в высокоанизотропных магнетиках независимо от их формы и размеров имеется принципиальная возможность получить величину коэрцитивной силы, близкую по величине к полю анизотропии при остаточной намагниченности, равной намагниченности насыщения. В этом случае магнетик представляет собой постоянный магнит с величиной максимального энергетического произведения $(BH)_m$, равной максимальному теоретическому пределу: $(BH)_{mi} = (4\pi I_s)^2/4$.

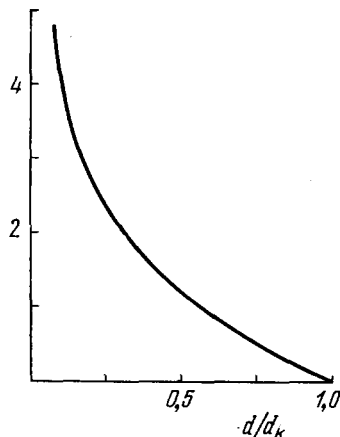


Рис. 3. Зависимость величины поля H'_0 , в котором возникает двухдоменное состояние, в однодоменной при $H = 0$ частице от ее размера⁷ (по оси ординат H'_0/I_s).

2) Н е о б р а т и м ы е п р о ц е с с ы с м е щ е н и я д о м е н - н ы х г р а н и ц. Если при снижении намагничивающего поля (при перемагничивании) зародыши обратной магнитной фазы возникают легко в полях ниже поля коэрцитивной силы (по абсолютной величине), то перемагничивание магнетика с $d > d_c$ происходит необратимым смещением ДГ, которые могут задерживаться на различного рода препятствиях — дефектах кристалла. Это связано с тем, что в окрестности дефектов, эффективные значения фундаментальных магнитных характеристик, таких, как константа магнитокристаллической анизотропии (K'), спонтанная намагниченность (I_s'), обменный параметр (A') и др., отличаются от соответствующих величин в совершенной части кристалла (K, I_s, A). Такое отличие приводит к тому, что плотность поверхностной граничной энергии ($\gamma = 4\sqrt{AK}$) становится различной по величине в совершенной и дефектной частях кристалла. Критическая величина поля H_k , необходимая для «отрыва» 180-градусной ДГ в направлении по нормали (n) к ней, определяется величиной максимального градиента граничной энергии ⁴

$$H_k = \frac{1}{2I_s} \frac{d\gamma}{dn} \quad (2)$$

и в сущности обуславливает величину коэрцитивной силы. Таким образом, вычисление H_c реальных магнетиков сводится к расчету $d\gamma/dn = f(K, K', A, A', d')$ на дефектах (порах и немагнитных включениях ¹², дислокациях ¹³, антифазных границах ¹⁴, дефектах упаковки ¹⁵, точечных дефектах ¹⁶, субграницах и т. п.) с учетом плотности (N_0), распределения в образце дефектов, а также их структуры, характеризующей иногда в простейших моделях магнитоактивным размером дефекта (d'), так что $H_c = H_{af}(K, K', A, A', I_s, I', N_0, d')$. Расчеты показывают, что $H_c^{\min}$ ограничено собственной коэрцитивностью (H_0) ДГ, а $H_c^{\max}$, как и в случае перемагничивания необратимым вращением I_s , может достигать значений порядка величины поля анизотропии (H_a) ^{12, 14, 17}.

3) Г и с т е р е з и с з а р о д ы ш е о б р а з о в а н и я. К настоящему времени экспериментально установлено, что при намагничивании магнетика ДС исчезает в поле $H_s \approx NI_s$, а при перемагничивании зародыши обратной магнитной фазы возникают, как правило, в поле $H_n < H_s$, т. е. имеет место гистерезис, связанный с затруднением возникновения зародышей ⁹. Этот тип гистерезиса особенно важен при перемагничивании высокоанизотропных магнетиков, хотя иногда $\Delta h = [(H_s - H_n)/H_s] < 1$ не оказывает влияния на H_c . Минимальное абсолютное значение H_n , а следовательно, и H_c , для совершенного кристалла ^{11, 18}

$$|H_{cl}^{\min}| = H_n = H_a - NI_s. \quad (3)$$

Следовательно, для таких магнетиков имеется принципиальная возможность и за счет этого типа гистерезиса получать значения $H_c \approx H_a$. На практике это достигается лишь для очень совершенных кристаллов, например итневидных кристаллов железа ¹⁹, совершенных пластинок бариевого феррита ²⁰, пленочных кристаллов сплава MnBi ²¹ и других. В большинстве же экспериментальные значения H_c существенно (иногда на несколько порядков) ниже H_a . Это обусловлено тем, что зародышеобразование происходит относительно легко в области дефектов кристалла, где, как уже отмечалось выше, понижено локальное поле анизотропии ¹⁸, ($H_a' = 2K'/I_s'$). Влияние различного типа дефектов на величину поля зародышеобразования теоретически рассматривалось в ряде работ ²²⁻²⁶.

4) Гистерезис, связанный с задержкой роста зародышей. Этот тип гистерезиса в сущности связан с тем, что, только начиная с некоторого критического размера r_k зародышей, они способны необратимо увеличивать свои размеры в поле старта H_{0s} , приводя к перемагничиванию кристалла. Теория этого гистерезиса²⁷⁻³⁰ дает, что

$$H_c < H_{0s} = - \left(H_k + \frac{b\gamma}{I_s r} \right), \quad (4)$$

где H_k определяется формулой (2), а $b \approx 1$. Следует отметить, что она предсказывает качественно правильное изменение $H_{0s} = f(r)$, однако лишь при специально подобранных условиях⁴.

Таким образом, из краткого анализа основных типов магнитного гистерезиса следует, что каждый из них для высокоанизотропных магнетиков при подходящих условиях может приводить к значениям H_c , равным приблизительно полю анизотропии, т. е. дает возможность запастись после намагничивания такого материала величиной плотности магнитной энергии, равную теоретическому пределу, если $H_a \geq 2\pi I_s$. Вот почему магнетики с высокой магнитной анизотропией являются наиболее подходящими материалами для постоянных магнитов. Конечно, важно, чтобы такой магнетик имел высокую величину $4\pi I_s$, являющуюся верхним пределом для остаточной намагниченности и определяющую верхний предел максимального энергетического произведения, и T_c , определяющую температурный интервал применения магнитов и параметры температурной стабильности их магнитных свойств. С этой точки зрения ниже будут рассмотрены имеющиеся магнитомягкие материалы, возможности дальнейшего улучшения их магнитных свойств. При этом особое внимание будет уделено состоянию физических исследований и перспективам разработки материалов для постоянных магнитов из сплавов на основе редкоземельных металлов (РЗМ).

3. МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПОСТОЯННЫХ МАГНИТОВ

а) «Редкоземельные» магнитомягкие материалы и возможности улучшения их свойств

До 1968 г. магнитомягким материалом с наивысшим значением максимального энергетического произведения $(BH)_m = 13,4 \text{ Мгс} \cdot \text{э}$ был сплав на основе Fe — Co — Ni — Al, легированный Cu и Ti (тикональ)^{2, 31}. «Рекордная» спинка его петли гистерезиса приведена на рис. 1. Величина $(BH)_m$ серийно выпускаемых магнитов лишь незначительно ниже ($\sim 10 \text{ Мгс} \cdot \text{э}$). Столь выдающихся результатов физики и технологии добились ценой больших усилий в течение последних почти 40 лет. Дальнейшее повышение $(BH)_m$ этих сплавов (до 16—18 Мгс·э) хотя и возможно, но сопряжено с большими трудностями как принципиального, так и технологического характера. Действительно, это может быть достигнуто только за счет повышения H_c или $4\pi I_r$. Однако H_c в сплаве типа альнико определяется величиной магнитной анизотропии формы удлиненных однодоменных частиц сильномагнитной фазы ($H_c \sim \Delta N I_s$), находящихся в слабомагнитной матрице, и магнитостатическим взаимодействием между ними, и для ее увеличения необходимо снизить плотность упаковки частиц, а это снижает $4\pi I_r$. Для увеличения $4\pi I_r$ надо увеличить количество сильномагнитной фазы, т. е. уменьшить расстояние между частицами или увеличить их размеры. Уменьшение расстояния приводит к усилению магнитостатического взаимодействия, возникновению ДС взаимодействия³²

и, как следствие, снижению H_c . К аналогичному результату приводит увеличение размера частиц вследствие сильной размерной зависимости H_c для удлиненных частиц слабоанизотропных материалов ($K \ll 2\pi I_s^2$)¹⁰. Дальнейшее повышение $(BH)_m$ сплавов возможно, если будут разработаны (скорее подобраны) такие условия получения и термообработки сплавов, при которых возникали бы частицы, совершенные по форме, правильно расположенные, однородные по размеру и с более высокими значениями $4\pi I_s$ *). Однако все это связано с большими трудностями, и небольшое увеличение $(BH)_m$ приводит к сильному возрастанию стоимости магнитов из сплавов типа альнико.

Одним из существенных недостатков альнико-магнитов является низкая H_c (до 2 кэ), что ограничивает их применение в условиях сильных размагничивающих полей (собственных или созданных внешними источниками). Поэтому большой интерес представляют постоянные магниты из высокоанизотропных ферритов (бариевого, стронциевого, кобальтового; табл. I)^{18, 34-36}. Однако их $(BH)_m$ и $(BH)_m$ невелики, и широкое применение они находят также из-за низкой стоимости.

Таблица I

Магнитные свойства некоторых магнитожестьких материалов ($T = 20^\circ \text{C}$)

Материал	$T_c, ^\circ\text{C}$	$I_s, \text{эс}$	$K \cdot 10^{-6}, \text{эрг/см}^3$	Максимальные теоретические значения			Экспериментально *) полученные значения			Литература
				$H_c = H_a$ кэ	$H_c = 4\pi I_s$ кэ	$(BH)_m$ Мгс·э	H_c кэ	H_c кэ	$(BH)_m$ Мгс·э	
Альнико-8	—	950	—	—	—	—	1,55	1,53	13,4	2, 31
BaO $\cdot$ 6Fe $_2$ O $_3$	450	335	3,0	17	4,8	5,7	2,5	2,3	3,7	18, 34, 35
SrO $\cdot$ 6Fe $_2$ O $_3$	—	380	3,4	19	4,8	5,7	2,8	2,5	4,3	35
Co $_{0,8}$ Fe $_{2,2}$ O $_4$	520	425	2,9	14	5,3	7,0	1,7	—	1,8	34, 36
MnBi	360	620	11,6	40	7,7	14,8	13,0	3,4	4,4	37-39
MnAl	380	560	10,4	37	7,1	12,6	6,5	2,4	4,0	40-45
MnAlGe	250	310	6,7	43	3,9	3,8	6,4	—	—	46, 47
MnGa (ε')	420	320	6,0	38	4,0	4,0	8,6	2,6	1,8	48-52
MnGa (η)	370	550	9,9	39	6,9	12,0	5,9	2,0	4,0	48-52
FePd	460	1100	26-17	47	13,8	47,5	3,6	—	—	53-56
FePt	470	—	10	—	—	—	13,0	—	10,5	56-58
CoPt	540	800	49	120	10,1	25,5	9,0	3,9	12,5	56, 59
Co—Pt—Fe	—	—	—	—	—	—	—	5,0	15,0	60

*) Приведены наиболее высокие значения для лабораторных образцов.

Большой интерес представляют магнитоодноосные сплавы на основе марганца, имеющие высокие значения H_a и H_c (табл. I)³⁷⁻⁵². Магнитная жесткость в них достигается специальным режимом термообработки и пластическим деформированием^{41, 49}. Однако высокие $(BH)_m$ получить пока не удалось вследствие сложностей создания совершенной магнитной текстуры, связанной с кристаллографической. Это семейство сплавов пока не нашло достаточно широкого практического использования.

Огромным прогрессом в области постоянных магнитов была разработка магнитожестьких сплавов на основе платины: CaPt, FePt, Co—Fe—Pt. Они имеют высокие значения K , $4\pi I_s$, T_c и вследствие этого высокие H_c , $4\pi I_r$ и $(BH)_m$. Однако возможности этих сплавов исчерпываются. Несмотря на огромную стоимость и дефицит благородных ме-

*) В работе³³ со ссылкой на частное сообщение указывалось о получении магнитов из сплавов титаналь с $(BH)_m \approx 15 \text{ Мгс·э}$.

таллов, они достаточно широко используются в ответственных магнитных системах, когда нужны высокие значения H_c и $(BH)_m$. Кроме того, эти сплавы пластичны, хорошо подвергаются механической обработке, что важно при изготовлении магнитов сложных профилей. Несомненно представляют интерес исследования магнитных свойств сплава Fe — Pd, имеющего самый высокий из этой серии сплавов предел по $(BH)_{mt}$ ⁵³⁻⁵⁵. К сожалению, в нем не удается пока получить H_c более 3,6 кэ.

Из вышеизложенного краткого обзора магнитомягких материалов легко видеть, что прогресс в области дальнейшего улучшения их свойств хотя и мог быть ожидаем, но он не был бы значительным. В этой ситуации поистине сенсационным было сообщение Бушоу с сотрудниками^{3, 61, 62}, которые в 1968—1969 гг. из порошков сплава SmCo_5 получили постоянные магниты с $(BH)_m$ около 20 Мгс·э (см. рис. 1). Эта работа стимулировала собой новый шаг в интенсивном исследовании физических свойств магнитных материалов на базе интерметаллических соединений РЗМ с переходными 3d-металлами группы железа (Т) во многих магнитных лабораториях мира.

б) Материалы для редкоземельных постоянных магнитов

1) Диаграмма состояния (R — Т)-сплавов и кристаллическая структура RT-соединений. Диаграммы состояния сплавов РЗМ с 3d-металлами содержат большое количество интерметаллических соединений⁶³⁻⁶⁶. Для иллюстрации на рис. 4 приведена диаграмма состояния сплавов системы Sm — Co, так как сплавы именно этой системы в настоящее время наиболее интересны для высокоэнергетических постоянных магнитов. Как видно, большинство соединений образуется в результате перитектической реакции (RT_5 , R_2T_7 , RT_3 , RT_2 , R_9T_4) или конгруэнтно (R_3T , R_2T_{17}). Все они имеют достаточно сложную кристаллическую структуру. Поэтому ниже остановимся только на тех из них, которые интересны для постоянных магнитов или являются сопутствующими при получении магнитов.

Основополагающей структурой для большинства RT-соединений является структура соединения RT_5 , относящаяся к гексагональному типу CaCu_5 пространственной группы $P6/mmm$ (рис. 5). Она состоит из двух типов плоскостей, чередующихся между собой вдоль с-оси. В одной из них атомы Co выстраиваются в гексагональную сетку (положение 3g), в центрах которой находятся R-атомы. В другой расположены только атомы Co (2c), образующие менее плотно упакованную (нецентрированную) сетку Кагеме, которая, вообще говоря, является общим строительным элементом для большинства структур RT-соединений.

Структура соединения R_2T_{17} получается из структуры RT_5 путем упорядоченной замены вдоль с-оси каждого третьего R-атома парой («ган-

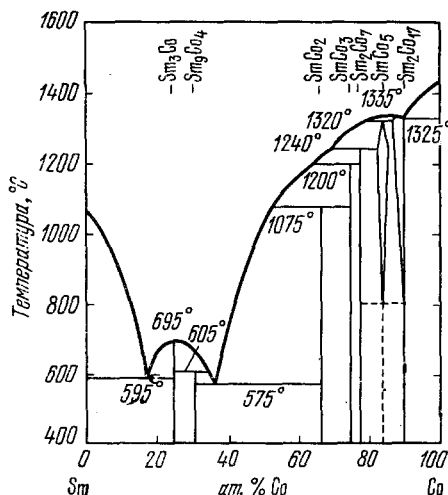


Рис. 4. Диаграмма состояния сплавов системы Sm — Co.

телью) Со-атомов ($3RT_5 - R + 2Co = R_2T_{17}$). Эта пара Со-атомов располагается вдоль c -оси по обе стороны от RT -слоя (см. рис. 5). Существует две модификации фазы R_2T_{17} : гексагональная (с тяжелыми РЗМ) типа Th_2Ni_{17} ($P6_3/mmc$) и ромбоэдрическая (с легкими РЗМ) типа Th_2Zn_{17} ($P\bar{3}m$), которые различаются характером чередования гантелей

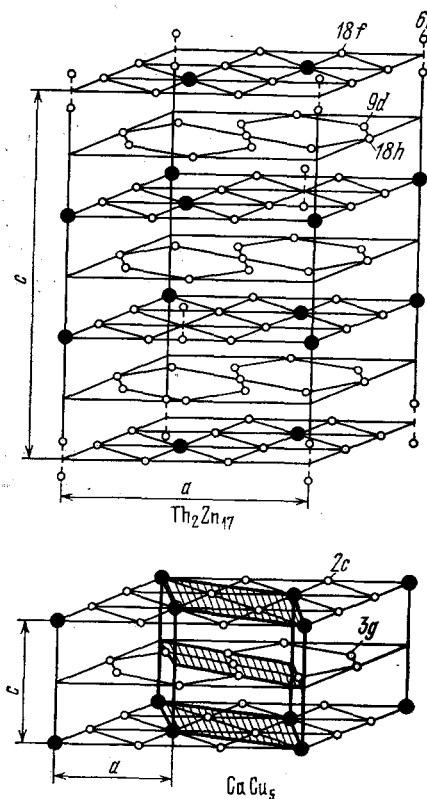


Рис. 5. Структура типа Th_2Zn_{17} и $CaCu_5$.

Жирными линиями показана элементарная ячейка $CaCu_5$. Здесь же показаны различные позиции, занимаемые атомами Со; число перед буквой показывает количество таких позиций в элементарной ячейке.

и R -атомов вдоль c -оси. Следует отметить, что некоторые соединения с легкими РЗМ (например, с самарием) типа R_2T_{17} при высоких температурах имеют и гексагональную модификацию.

Структура соединений R_2T_7 (или RT_3) получается путем упорядоченной замены одного из Со-атомов в RT -слое R -атомом в каждой третьей (или второй) ячейке структуры RT_5 , расположенных вдоль c -оси, по формуле: $3RT_5 - T + R = 2R_2T_7$ (или $2RT_5 - T + R = 3RT_3$). Однако замещающий R -атом находится неточно на месте замещенного Со-атома, а вследствие геометрических требований располагается и выше и ниже гексагональных плоскостей. Таким образом, первоначальная ячейка претерпевает поперечные ромбоэдрические перемещения, приводящие к структуре R_2T_7 (или RT_3). Для соединений R_2T_7 с легкими РЗМ и гадолинием существуют как ромбоэдрическая модификация типа Gd_2Co_7 пространственной группы $P6_3$, так и гексагональная типа Ce_2Ni_7 ($P6_3/mmc$), с тяжелыми РЗМ только ромбоэдрическая модификация. Соединения RT_3 для всех РЗМ имеют ромбоэдрическую решетку типа $PuNi_3$ ($P\bar{3}m$). Параметр решетки a всех рассмотренных выше структур (кроме R_2T_{17} , где $a_{R_2T_{17}} = \sqrt{3}a_{RT_5}$) близок по величине к параметру a структуры RT_5 , а параметр c приблизительно кратен параметру c решетки RT_5 .

Большой интерес для постоянных магнитов и особенно для высокомагнитострикционных материалов, представляют соединения RT_2 ($RT_5 - T + R = 2RT_2$), имеющие кубическую решетку типа $MgCu_2$ ($Fd\bar{3}m$) — фаза Лавеса. Кристаллическая структура фаз Лавеса хорошо известна, и мы на ней останавливаться не будем. Отметим только, что интерметаллические соединения РЗМ с $3d$ -металлами с этой структурой являются самыми распространенными среди RT -соединений и играют важнейшую роль в различного рода физических исследованиях.

В заключение следует сказать, что к настоящему времени кристаллические структуры большинства RT -соединений хорошо аттестованы, а данные для параметров решеток можно найти в соответствующей литературе (см., например, ^{87, 89}). Установлено, что параметры решеток для одного и того же типа соединений с различными РЗМ, как правило, умень-

шаются по мере увеличения номера РЗМ вследствие уменьшения при этом ионного радиуса РЗМ (закон «лантаноидного сжатия»). Исключением являются соединения с церием, параметры решеток которых меньше ожидаемых величин. Такая аномалия связана с тем, что церий в этих соединениях имеет валентность между 3^+ и 4^+ , в отличие от валентности 3^+ для остальных РЗМ, что, по мнению некоторых авторов, связано с частичным или полным переходом одного $4f$ -электрона в полосу проводимости.

Родственность кристаллических структур интерметаллических РТ-соединений и возникновение соединений в результате перитектической реакции приводят к тому, что получаемые сплавы, как правило, не однофазны, содержат микронеоднородности по химсоставу, и требуется длительный (иногда в течение нескольких месяцев) высокотемпературный отжиг, чтобы уничтожить эти неоднородности и получить сплавы не только рентгеновски и металлографически, но и при более высоких разрешениях химически однородными и однофазными.

Экспериментально установлено^{63, 67, 68, 229}, что соединения RT_5 и R_2T_{17} ($R = Y, Ce, Sm, Gd$) при температурах ниже некоторой T_r (например, $\sim 800^\circ C$ для $SmCo_5$ и Sm_2Co_{17}) имеют относительно широкие области гомогенности (например, от $SmCo_{4,8}$ до $SmCo_{5,7}$), которые при еще более высоких температурах ($\sim 1250^\circ C$ для $SmCo_5$ и Sm_2Co_{17}) практически смыкаются (см. рис. 4). Можно полагать, что такие области гомогенности имеют соединения этого типа и с другими РЗМ. В областях гомогенности параметры решеток изменяются линейно при изменении концентрации компонент. Это обстоятельство может быть использовано для определения точного химического состава соединений из рентгенографических измерений параметров решеток. В зависимости от химсостава в области гомогенности изменяются K , $4\pi I_s$, T_c , и как будет показано ниже, она играет важную роль при формировании высококоэрцитивного состояния в постоянных магнитных на основе сплавов RCO_5 ^{69, 70}.

Имея в виду условия эксплуатации постоянных магнитов, особенно важным является вопрос о стабильности при комнатной температуре соединений, поскольку получаемые из них магниты должны быть нестареющими со временем, термостабильными, в определенном интервале температур, который задается условиями эксплуатации магнитной системы. (По существующим нормам допускается изменение величины остаточной индукции постоянных магнитов лишь на несколько процентов, а иногда существенно меньше, в течение 11 лет!) Решению этого вопроса посвящен целый ряд публикаций⁷¹⁻⁸². В большинстве из них отмечается, что, например, соединения RCO_5 термодинамически неравновесны при температуре ниже температуры эвтектоидного распада (T_r) и распадаются на R_2Co_7 и R_2Co_{17} . Однако распад при температуре T даже незначительно ниже T_r протекает крайне медленно. Температура распада по величине совпадает с температурой начала области гомогенности и повышается при увеличении номера РЗМ⁷¹ или легировании RCO_5 -соединений $Cr, Pt, Mn, Fe, Au, Pd, Ag, C, Pb$, и уменьшается при добавлении Ni, Si, Ge, Ga, Cu, Al (рис. 6)⁸¹. Следует отметить, однако, что если в случае ТРЗМ распад не вызывает особых сомнений, то для соединений с ЛРЗМ, например Sm , до сих пор, несмотря на большие усилия, так и не удалось рентгеновски обнаружить фазу Sm_2Co_7 , которая наряду с Sm_2Co_{17} должна была бы присутствовать в заметных количествах при эвтектоидном распаде. В тех случаях, когда распад, казалось, имеет место, не была исключена возможность изменения химического состава соединения вследствие окисления или испарения в процессе длительной выдержки при достаточно высоких температурах РЗМ. Правда, «неудачная» попытка получить соединение $SmCo_5$ путем диффузионного насыщения при температуре $775^\circ C$ и

его возникновение в области температур 820—1130 °С, с другой стороны, указывает на наличие эвтектоидного распада с T_e около 800 °С для этого соединения ⁷⁶. Однозначное решение этого вопроса крайне важно как для

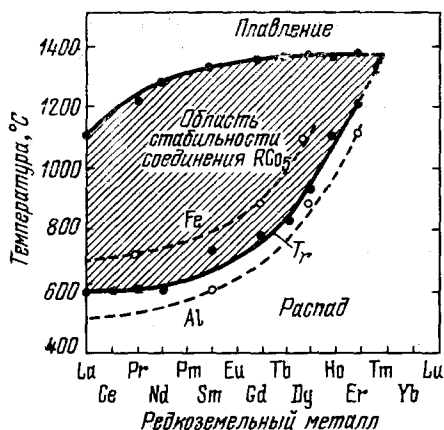


Рис. 6. Температуры плавления и эвтектоидного распада соединений RCo_5 со структурой $CaCu_5$.

Штриховыми кривыми показана температура распада соединений RCo_5 , легированных железом и алюминием ⁸¹.

РЗМ с переходными 3d-металлами являются коллинеарными магнетиками ^{83,84}. Их магнитная структура состоит из двух магнитных подрешеток. Одна из них образована ионами РЗМ (R-подрешетка), другая — ионами 3d-металла (Т-подрешетка). Характер магнитного упорядочения внутри и между подрешетками определяется тремя типами обменных взаимодействий: $R - R$, $R - T$, $T - T$. Наиболее слабым в этой группе является $(R - R)$ -взаимодействие, т. е. взаимодействие между магнитными моментами ионов РЗМ. Вследствие сильной локализации 4f-электронов в ионах РЗМ это взаимодействие является косвенным и осуществляется через спиновую поляризацию электронов проводимости ^{87, 89}. Такой характер обменного $(R - R)$ -взаимодействия подтверждается тем обстоятельством, что в RT-соединениях с немагнитными Т-ионами, а также с Co и Ni при высоких концентрациях РЗМ (RNi_2 , RCo_2 , R_3Co и др.), так же как и в чистых РЗМ, температура магнитного упорядочения соединений с различными РЗМ линейно зависит от функции де Женна $G = (g - 1)^2 J(J + 1)$ как это требует теория РККИ косвенного обмена, причем, если $G = 0$, то и $T_c = 0$ (рис. 7).

Наиболее сильным обменным взаимодействием, как это видно, например, из сравнения величин T_c соединений $GdFe_2$ (785 °К), YFe_2 (545 °К) и $GdNi_2$ (85 °К), дающих соответственно оценку суммарного взаимодействия $R - R$, $R - T$ и $T - T$, взаимодействие $T - T$ и взаимодействие $R - R$, является $(T - T)$ -взаимодействие. Обычно полагают, что это взаимодействие прямое, как в чистых металлах группы железа. Магнитный момент Т-ионов связан с расщеплением 3d-полосы под действием молекулярного поля и различной заселенностью 3d-подполос электронами. Обобщение зонной модели магнетизма допускает также существование «локализованных» моментов на Т-ионах, которое можно связать с пространственной неоднородностью поляризации спинов ²²⁸.

Как видно из рис. 7 (см. также ниже рис. 11), величина T_c соединений $R - Co$ тем слабее зависит от сорта R-ионов, чем выше концентрация

понимания физики высококоэрцитивного состояния редкоземельных постоянных магнитов, так и для дальнейших разработок в этой области. В частности, забегая вперед, заметим, что если действительно легирование изменяет температурный интервал стабильности соединений RCo_5 , то оно должно видоизменять и область гомогенности. Эти два фактора оказывают существенное влияние на изменение магнитных свойств постоянных магнитов, связанное со структурным старением и, следовательно, могут быть использованы при разработке термостойких магнитов из сплавов на основе РЗМ.

2) Магнитная структура и обменные взаимодействия. В большинстве своем интерметаллические соединения

Со в нем, и для соединений $R\text{Co}_5$ и $R_2\text{Co}_{17}$ она практически постоянна, а по величине близка к $T_c = (\sim 1400^\circ\text{K})$ чистого кобальта даже для соединений с немагнитными Y и Lu. Это показывает, что в богатокобальтовых соединениях определяющим механизмом обмена действительно является прямое обменное взаимодействие между ионами Со. Магнитный момент этих соединений удовлетворительно описывается двухподрешеточной моделью магнитной структуры ($\mu_{R_n\text{Co}_m} = n\mu_R \pm m\mu_{\text{Co}}$, знак (+) для соединений с легкими и (—) — с тяжелыми РЗМ), если принять, что магнитный момент, приходящийся на ион Со (μ_{Co}) в них, равен таковому в YCo_5 (Y^{3+} — немагнитный ион), т. е. $1,66 \mu_B^{229}$, что близко по величине к моменту для металлического кобальта ($1,71 \mu_B$)¹. Однако в RT-соединениях ($T = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) со все более высокой концентрацией РЗМ магнитный момент Т-иона становится все меньше. Такое снижение μ_T некоторыми авторами объясняется частичным или полным (например, в RNi_5) заполнением $3d$ -полосы валентными электронами от R-атомов²³⁰. Уменьшение момента Т-иона приводит к ослаблению ($T-T$)-взаимодействия, что вызывает снижение T_c . Эта корреляция между величинами μ_T и T_c особенно хорошо просматривается в ряду (Y — Ni)-соединений⁸⁹. К аналогичным эффектам приводит увеличение электронной концентрации в ряду соединений $R_{1-x}\text{Th}_x\text{Co}_5$ ($R = \text{Gd}, \text{Er}, \text{Ho}, \text{Y}$) при замещении трехвалентного R-иона четырехвалентным торием^{89, 231}. При этом экспериментально наблюдаемые значения $\mu_{\text{Co}} = 0,92 \mu_B$ для ThCo_5 близки к расчетным значениям ($0,86 \mu_B$) в модели жесткой полосы. Однако ситуация прямо противоположна для соединений РЗМ с железом. Действительно^{88, 232}, при увеличении электронной концентрации в ряду соединений $R_2\text{Fe}_{17}$, RFe_3 , RFe_2 ($R = \text{Y}, \text{Er}$) магнитный момент, приходящийся на атом железа или изменяется слабо (от ~ 2 до $\sim 1,5 \mu_B$), как в случае иттрия, или остается постоянным, как в случае эрбия, тем не менее T_c сильно растет (примерно в 2 раза). Аналогичный результат достигается, если в соединениях $\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_2$ проводить замещение немагнитного трехвалентного иттрия на немагнитный же, но четырехвалентный церий: T_c уменьшается от 545°K для YFe_2 до 230°K для CeFe_2 , хотя магнитный момент иона железа до $x = 0,8$ остается постоянным ($1,45 \mu_B$), а далее лишь незначительно уменьшается (до $1,3 \mu_B$ при $x = 1,0$). Причины вышеизложенного аномального поведения магнитных свойств соединений с железом пока не ясны, хотя в работе²³² и высказано предположение, что таковыми могут быть изменение координационного числа, межатомного расстояния или степени локализации $3d$ -электронов при замещении в квазибинарных соединениях одного РЗМ другим. Мы не имеем возможности в рамках

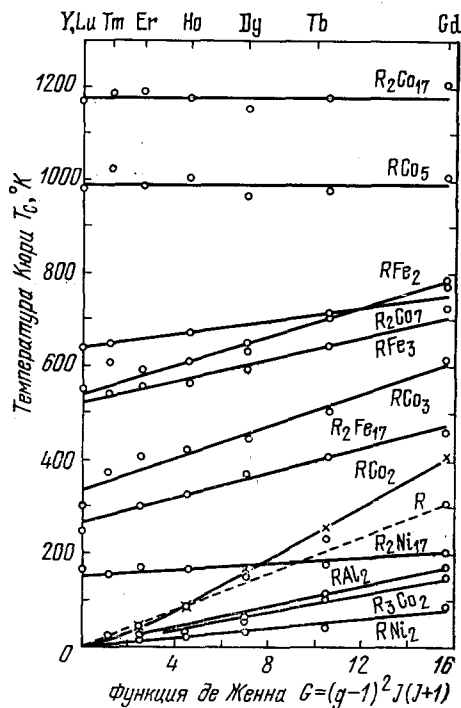


Рис. 7. Зависимость температуры Кюри РЗМ и их соединений с металлами группы железа от функции де Женна $G = (g - 1)^2 J(J + 1)$.

данного обзора останавливаться более подробно на этих и других экспериментах, касающихся (Т — Т)-обменного взаимодействия. Но уже и приведенные результаты иллюстрируют те большие трудности, с которыми приходится встречаться при интерпретации магнитных свойств RT-соединений, и похоже, что пройдет еще немало времени, прежде чем они будут разрешены.

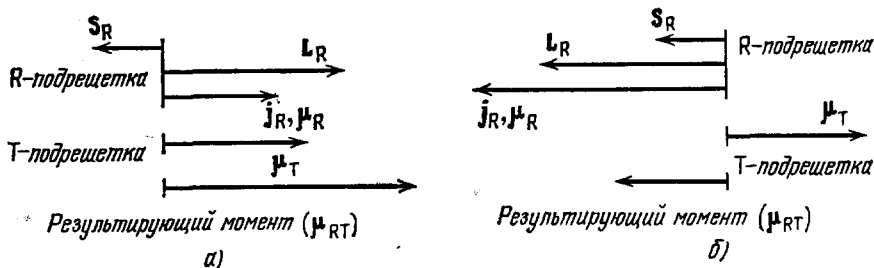


Рис. 8. Схема магнитной структуры соединений легких (а) и тяжелых (б) РЗМ с металлами группы железа типа RT_5 и R_2T_{17} .

Природа обменных взаимодействий для пары (R — Т) еще более сложна, поскольку в нем принимают участие два сорта ионов: с локализованными и делокализованными магнитоактивными электронами. По-

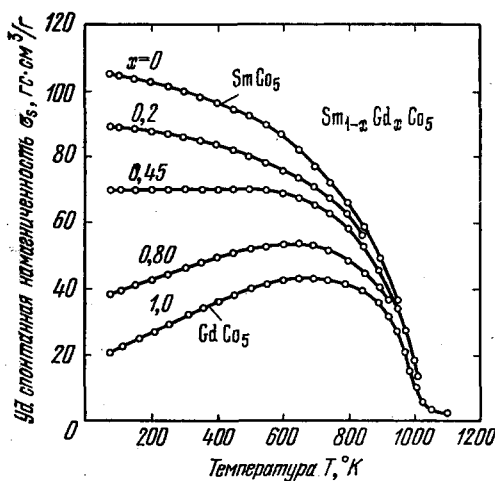


Рис. 9. Температурная зависимость удельной спонтанной намагниченности монокристаллов соединений $Sm_{1-x}Gd_xCo_5$ вдоль ОЛН 85 .

этому обмен можно связывать либо с прямым взаимодействием между 4f- и 3d-электронами, либо с поляризацией электронов в 3d-полосе или электронов проводимости. Однако, учитывая, что для всех соединений РЗМ с железом, кобальтом и никелем величина T_c зависит от сорта редкоземельной компоненты и растет относительно T_c иттриевых соединений прямо пропорционально функции де Жювона (см. рис. 7), можно заключить, что более предпочтительным (R — Т)-обменным взаимодействием является косвенное.

Эксперимент показывает, что (R — Т)-взаимодействие приводит к антипараллельному выстраиванию результирующих спиновых моментов R- и Т-подрешеток между собой. Как известно ⁴, в соответствии с правилом Хунда

при заполнении электронных слоев атомов ЛРЗМ (от La до Gd) полный магнитный момент (J) иона R^{3+} равен разности орбитального (L) и спинового (S) моментов, т. е. $J = L - S$, а для ионов ТРЗМ (от Gd до Lu), наоборот, $J = L + S$ (рис. 8). Отсюда для RT-соединений с ЛРЗМ результирующие моменты R- (J_R) и Т-подрешетки (J_T) параллельны между собой, и эти соединения имеют высокие значения намагниченности насыщения $4\pi I_s$. В соединениях с ТРЗМ, наоборот, и их $4\pi I_s$ ниже по абсолютной величине. Разумеется, все это справедливо при $T = 0^\circ K$ и при комнатной температуре менее ярко выражено.

Различный характер (ферромагнитный или ферримагнитный) взаимного упорядочения результирующего магнитного момента R-подрешетки относительно Т-подрешетки для RT-соединений с ЛРЗМ и ТРЗМ приводит к качественно различным температурным зависимостям спонтанной намагниченности (рис. 9). Это обстоятельство, как будет показано ниже, оказалось крайне благоприятным при разработке материалов для постоянных магнитов с различной величиной температурного коэффициента обратимых изменений остаточной индукции и, в частности, магнитов с высокой температурной стабильностью магнитных характеристик⁸⁵.

3) Магнитокристаллическая анизотропия. Первые же исследования магнитной анизотропии монокристаллов соединений YCo_5 и Y_2Co_{17} показали, что соединения РЗМ с Со могут обладать также чрезвычайно высокой магнитокристаллической анизотропией и, следовательно, коэрцитивной силой, и этот класс материалов представляет интерес для постоянных магнитов⁹⁰. В настоящее время большинство исследователей считает, что, как и в случае чистых РЗМ⁹¹⁻⁹³, магнитная анизотропия RT-соединений обусловлена взаимодействием орбитального момента 4f-электронной оболочки иона R^{3+} с кристаллическим полем решетки (одноионная анизотропия⁹⁴)^{86, 95-110}. Для одноионного механизма анизотропии характерна линейная зависимость K от концентрации магнитоактивных ионов, в данном случае R^{3+} . Действительно, для соединений $\text{Nd}_{1-x}\text{Y}_x\text{Co}_5$ такая линейность имеет место (рис. 10). Стало быть, изменяя величину кристаллического поля путем изменения окружения РЗМ, можно целенаправленно изменять⁹⁷ и величину K, как это оказалось возможным для соединений $\text{R}_2(\text{T}_{1-x}\text{T}'_x)_{17}$ ⁹⁶, и $\text{Sm}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_5$ ¹⁰⁹ при замене одного Т-иона другим, если разность между их электрическими зарядами не равна нулю.

Следует однако заметить, что при таком рассмотрении полностью игнорируется собственный вклад Т-ионов в анизотропию, что едва ли можно считать обоснованным. Действительно, величина K_1 сплава YCo_5 (Y^{3+} — немагнитный ион) всего лишь в 3,8 (при 4,2 °K) или в 3,2 (при 300 °K) раза меньше K_1 одного из самых высокоанизотропных интерметаллидов серии RCo_5 , SmCo_5 ^{98, 104}. Кажется, что одной из причин высокой магнитокристаллической анизотропии RCo_5 -соединений является большой вклад в анизотропию от ионов Со вследствие особого его расположения в кристаллической решетке типа CaCu_5 . Это наводит на мысль о возможности получения других (новых) соединений (и даже без РЗМ, подобно CoPt) с высокими значениями K и усиливает необходимость экспериментального и теоретического выяснения природы магнитной анизотропии в RT-соединениях (в частности, соединениях RCo_5), где R — немагнитный ион, например, Y, Ce, Lu, Th, и учета вклада в полную анизотропию RT-соединения от Т-ионов. Для более полного понимания механизма анизотропии, так же как и для ее правильного определения, очевидно, необходим также учет магнестрикционного вклада в анизотропию и влияния магнитного поля на магнитную структуру¹⁰⁸.

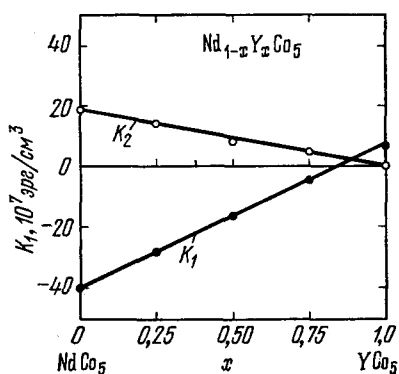


Рис. 10. Концентрационная зависимость констант (K_1 и K_2) магнитокристаллической анизотропии соединений $\text{Nd}_{1-x}\text{Y}_x\text{Co}_5$ ¹⁰⁷.

4) Магнитные свойства редкоземельных соединений как материалов для постоянных магнитов. 4. 1) Соединения RT_5 . Такие соединения с кристаллической решеткой типа $CaCu_5$ (см. рис. 5) образуются только с Co и Ni и не образуются с Fe. Соединения RNi_5 имеют низкие значения T_c (до 30 °K)^{87, 89} и не представляют особого интереса для постоянных магнитов, по крайней мере работающих вблизи комнатных температур. Все соединения с кобальтом типа RCo_5 , за исключением $TbCo_{5,1}$ и $DyCo_{5,2}$, при комнатной температуре являются магнитоодноосными^{98, 104, 107} с высокими значениями поля магнитокристаллической анизотропии H_a , температуры Кюри T_c и намагниченности насыщения $4\pi I_s$ и, следовательно, могут быть, по крайней мере, в принципе использованы для постоянных магнитов

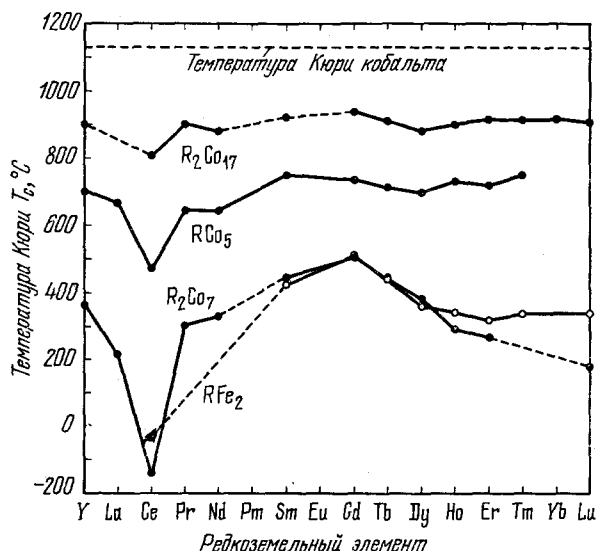


Рис. 11. Температуры Кюри (T_c) RT -соединений для постоянных магнитов с рабочей температурой вблизи комнатной⁸⁷.

(рис. 11, 12). Наибольшими значениями H_a и $4\pi I_s$ обладают YCo_5 , $NdCo_5$, $PrCo_5$ и $SmCo_5$. Соединение $NdCo_5$ имеет самую низкую величину поля H_a (~ 30 кэ) и к тому же его K_1 при понижении температуры уменьшается и лишь немного ниже комнатной температуры становится отрицательной^{98, 104, 107, 110}. Аналогичная ситуация наблюдается и для $PrCo_5$, однако вблизи 100 °K^{98, 107}. Это обстоятельство затрудняет применение $NdCo_5$ и ограничивает применение $PrCo_5$ для постоянных магнитов, работающих в широком интервале температур вблизи комнатной. Соединения YCo_5 и $SmCo_5$ имеют приблизительно одинаковые величины $4\pi I_s$ и теоретического предела максимального энергетического произведения $(BH)_{mt}$; однако для YCo_5 поле анизотропии в 3 раза ниже, чем для $SmCo_5$ ¹⁰⁴, но зато $(BH)_{mt}$, приходящееся на единицу веса, больше. Сплавы $CeCo_5$, $(CeMM)Co_5$ и $(CeMM, Sm)Co_5$ хотя и обладают не столь высокими потенциальными возможностями (по сравнению с $SmCo_5$), как материалы для постоянных магнитов, зато экономические их преимущества очевидны из-за относительно низкой стоимости церия и цериевого мишметалла.

Применение двойных сплавов Co с ТРЗМ вследствие их низких значений теоретического предела максимального энергетического произведения $(BH)_{mt}$ будет, по-видимому, связано лишь с необходимостью получения

4. 2) Соединения R_2T_{17} . Соединения этого типа образуются со всеми металлами группы железа. Однако соединения R_2Fe_{17} наряду с низкой T_c (менее 200°C) имеют анизотропию типа «легкая плоскость»¹¹⁵⁻¹¹⁷ и очень низкую анизотропию в этой плоскости, что делает невозможным получение достаточно высоких H_c и, следовательно, постоянных магнитов с высоким $(BH)_m$.

Соединения R_2Ni_{17} , как и RNi_5 , имеют значения T_c ниже комнатной температуры^{87, 89} и по этой причине непригодны для постоянных магнитов, работающих вблизи комнатной температуры.

Из всех сплавов R_2Co_{17} три являются магнитоодноосными (Sm_2Co_{17} , Tm_2Co_{17} и Er_2Co_{17}), Yb_2Co_{17} имеет конус легких осей, остальные —

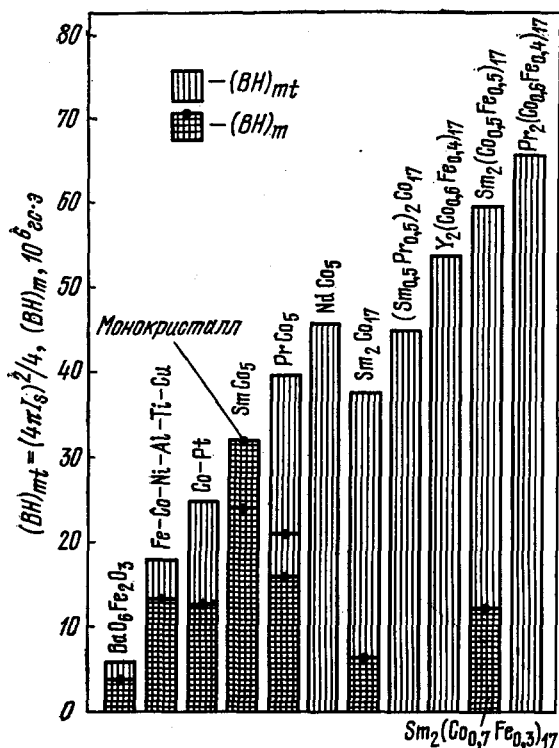


Рис. 13. Максимальный теоретический предел $(BH)_{mt}$ и экспериментальные значения $(BH)_m$ на лучших лабораторных образцах постоянных магнитов из различных редкоземельных соединений. Здесь же для сравнения приведены данные для других магнито жестких материалов, используемых в настоящее время.

тально, снижаются возможности реализации высоких $(BH)_m$. Однако применение специальных приемов получения высококоэрцитивного состояния, например через аморфное¹¹⁹, кажется заманчивым для реализации столь высоких значений $(BH)_{mt}$.

4.3) Соединения R_2T_7 . Таких соединений с Fe не существует. Соединения с Ni имеют T_c ниже 120°K ^{87, 89, 120}. Что касается соединений с Co, то их $4\pi I_s$, T_c существенно ниже, чем для RCo_5 и R_2Co_{17} . Несмотря на возможность достижения высоких H_c (~ 40 кэ)¹²¹, в R_2Co_7 они были бы интересными для постоянных магнитов, если бы не было соединений RCo_5 и R_2Co_{17} .

анизотропию типа «легкая» плоскость (рис. 12)^{85, 102, 106}. Вследствие более низкого содержания РЗМ они дешевле RCo_5 . Однако только соединение Sm_2Co_{17} имеет достаточно высокое значение H_a (~ 80 кэ) и, следовательно, реальные возможности получения высоких H_c . Между тем $(BH)_{mt}$ этого соединения хоть и выше $(BH)_{mt}$ $SmCo_5$, но оно ниже $(BH)_{mt}$ $PrCo_5$, на котором к тому же экспериментально удается получить более высокие H_c , чем на Sm_2Co_{17} (рис. 13)^{96, 111}. Наибольший интерес среди этого типа соединений представляют квазибинарные сплавы $(Sm_{1-x}Pr_x)_2Co_{17}$ ^{96, 116, 117}, $Y_2(Co_{1-x}Fe_x)_{17}$ ¹¹⁸, $Pr_2(Co_{1-x}Fe_x)_{17}$ ¹¹⁸, $Tm_2(Co_{1-x}Fe_x)_{17}$ ¹⁰³. Вследствие замены одного РЗМ или T-металла другим с большим значением атомного магнитного момента удается повысить значение $4\pi I_s$ до 16 кэс и $(BH)_{mt}$ до 60 Мэс·э (см. рис. 13). К сожалению, при такой замене уменьшается константа K_1 и, следова-

4.4) Соединения RT_2 (фазы Лавеса). Наибольший интерес представляют соединения с железом, которые являются магнито-многоосными (трех- или четырехосными), обладают высоким значением $4\pi I_s$, громадными величинами магнитокристаллической анизотропии ($\sim 10^9$ эрг/см³ при 4,2 °К) и магнитострикции (10^{-2} — 10^{-3})¹²². В случае получения высоких H_c даже в поликристаллическом состоянии они могут иметь величины остаточной намагниченности, равные 0,83—0,87 от $4\pi I_s$.

Как будет показано ниже, уже в настоящее время некоторые из них имеют $(BH)_m \approx 9$ Мгс·э в поликристаллическом состоянии^{123, 124}.

4. МАГНИТОЖЕСТКИЕ МОНОКРИСТАЛЛЫ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ПОСТОЯННЫЕ МАГНИТЫ

а) Вводные замечания

Долгое время в литературе доминировало мнение, что необходимым условием достижения высокой H_c ферромагнетиков является уменьшение его размера до $d \leq d_k$ ¹²⁵. Между тем еще из работы Кондорского¹⁰, в которой теоретически строго анализировался механизм перемагничивания монокристаллов, вытекает, что размерный вклад в H_c не может превышать $4\pi I_s$ и для высокоанизотропных ферромагнетиков пренебрежимо мал. Качественный анализ причин наблюдаемого на опыте увеличения H_c при уменьшении d показывает, что оно связано не с уменьшением d как геометрическим фактором, а с изменением дефектной структуры частиц^{126–130}. На рис. 14 приведена $H_c (=H_0)$ большого числа отдельных изолированных монокристаллических частиц сплава $SmCo_5$ разного размера, имеющих прямоугольную петлю гистерезиса^{129, 130}. (Частицы брались из порошка, полученного механическим измельчением слитка.) Видно, что при понижении d в среднем H_0 увеличивается, вместе с этим приблизительно одинаковые по размеру частицы имеют H_0 , отличающиеся на один-два порядка. Следовательно, на практике могут быть созданы такие условия, когда большие по размеру монокристаллы будут иметь $H_0 \geq 2\pi I_s$ и величину $(BH)_m$, равную теоретическому пределу^{131–135}. Выяснение этих условий несомненно представляет большой интерес не только для теории высококоэрцитивного состояния высокоанизотропных материалов, но и для практического использования таких монокристаллов. Необходимо заметить, что «строительными кирпичиками» серийно выпускаемых редкоземельных магнитов являются именно такие монокристаллы, только размером 5—10 мкм. Следовательно, для понимания физической природы магнитных свойств редкоземельных постоянных магнитов и принципов их получения надо знать поведение этих «строительных кирпичиков» под влиянием различных физических воздействий.

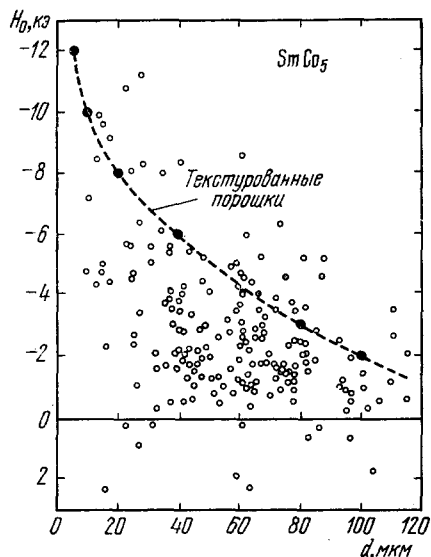


Рис. 14. Влияние «размера» монокристаллических частиц соединения $SmCo_5$ на величину поля H_0 , в котором происходит их скачкообразное перемагничивание^{129, 130}, и коэрцитивную силу (H_c) текстурованных порошков из этого же соединения.

б) Коэрцитивная сила и фазовые превращения

Одним из самых интересных физических результатов, лежащим в основе методики получения как монокристаллических, так и металлокерамических (спеченых) редкоземельных магнитов, является немонотонная

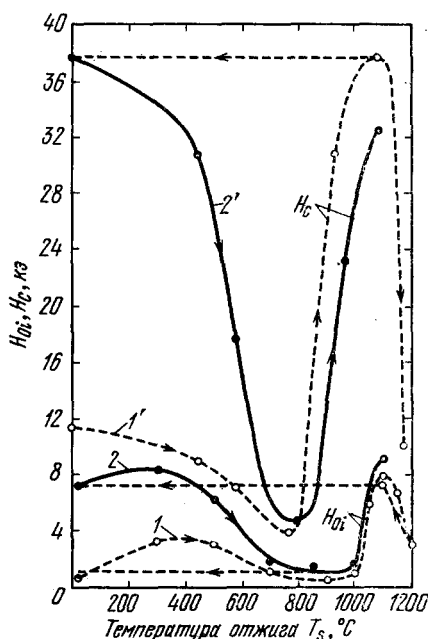


Рис. 15. Зависимость поля перемангничивания H_{oi} монокристаллов диаметром 3 мм и коэрцитивной силы H_c порошков сплава SmCo_5 от температуры отжига в течение 30 мин. при каждой температуре.

1, 1' — образцы получены из литого сплава (слитка), 2, 2' — те же образцы, но отожженные на максимум H_{oi} или H_c при $T = 1100$ и 1080°C соответственно и отжигаются повторно при указанных температурах. Свойства измерены при комнатной температуре^{69, 132}.

монокристалл снова отжигать при 1100°C , то H_0 вновь увеличивается (см. рис. 15).

При повторном отжиге монокристалла, находящегося уже в высококоэрцитивном состоянии, зависимость внутреннего поля $H_{oi} = H_0 - NI_s$ от температуры отжига имеет вид, показанный на рис. 15 (кривая 2). Характерной особенностью зависимостей $H_{oi}(T_s)$ является минимум поля перемангничивания H_{oi} в интервале $700\text{--}1000^\circ\text{C}$ и максимум вблизи 1100°C . Кривая $H_{oi}(T_s)$ обратима в области высоких температур и необратима в области низких (менее 800°C)¹⁴⁹. Ясно, что эти свойства невозможно объяснить изменением дефектной структуры при отжиге. Вероятнее всего такое поведение связано с фазовыми превращениями в монокристалле сплава SmCo_{5+x} . Единственным фазовым превращением, которое может происходить в соответствии с диаграммой состояния системы $\text{Sm} - \text{Co}$ в указанном интервале температур, является распад твердого

зависимость коэрцитивной силы монокристаллов RCO_5 от температуры отжига (рис. 15)^{69, 132}. Выяснению причин такой зависимости посвящено большое число работ^{16, 70, 71, 78, 136-148}. И это прежде всего связано с практической важностью вопроса, поскольку не для всех сплавов RCO_5 удается получить желаемые (высокие) значения H_c . Рассмотрим этот вопрос несколько подробнее на примере монокристалла SmCo_{5+x} , слегка обогащенного кобальтом относительно стехиометрического соотношения 1:5 (примерно 1:5,3)¹³². Такие монокристаллы сразу после вырезки из крупного зерна слитка, как правило, имеют низкие H_{cw} (~ 100 э). Как намагничивание, так и перемангничивание их происходит путем смещения ДГ. Петля гистерезиса является обычной (рис. 16). По мере увеличения температуры отжига происходит ее видоизменение: появляется гистерезис, обусловленный задержкой возникновения и/или роста зародышей обратной магнитной фазы. После отжига при температуре 1100°C петля гистерезиса становится прямоугольной. Перемангничивание происходит одним большим скачком во внешнем магнитном поле H_0 , которое численно равно коэрцитивной силе. При дальнейшем увеличении температуры отжига до 1200°C H_0 уменьшается. Однако если

раствора SmCo_{5+x} с выделением фазы $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ (см. рис. 4). Чтобы исключить неопределенность в микроструктуре исходного монокристалла, рассмотрим кривую 2 на рис. 15 (повторный отжиг). После отжига при 1100°C монокристалл представляет собой пересыщенный твердый раствор SmCo_{5+x} . При его нагревании до $T_s = 800^\circ\text{C}$ происходит выделение ромбоэдрической модификации фазы $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, поскольку пересыщенный твердый раствор не является термодинамически равновесным ниже 800°C (температура нижней части области гомогенности соединения 1—5). Если предположить, что эта фаза служит центром легкого зародышеобразования, то H_{0i} будет падать при нагревании, поскольку количество и размер выделений $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ при этом увеличивается. При отжиге выше 800°C происходит обратный процесс вследствие расширения области гомогенности, и H_{0i} должно увеличиваться, что и наблюдается на эксперименте. Максимум H_{0i} при 1100°C , по видимому, соответствует оптимальному структурно-фазовому состоянию. Описанные структурные превращения подтверждаются данными исследований параметров решетки твердого раствора SmCo_{5+x} и согласуются с данными измерения его T_c после термообработки^{137, 149}.

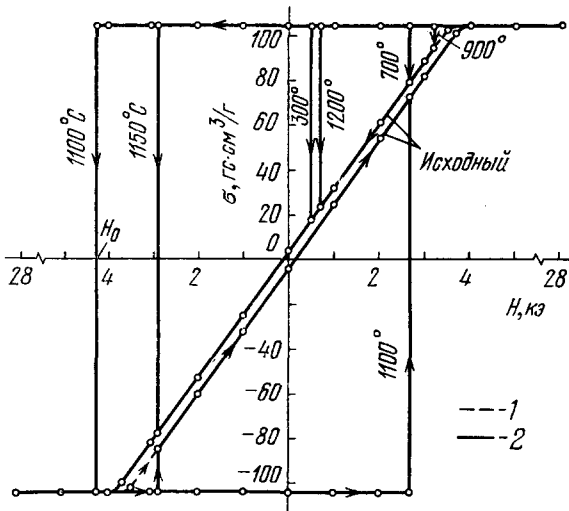


Рис. 16. Влияние температуры отжига в течение 30 мин. на вид петель гистерезиса и величину поля H_0 монокристалла $\text{SmCo}_{5,3}$.

1 — до и 2 — после химической полировки поверхности.

Уменьшение H_{0i} после отжига при 1200°C менее ясно. Возможно, что оно также обусловлено выделением фазы $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, поскольку область гомогенности выше этой температуры сужается. Однако не исключено, что здесь происходят более сложные структурно-фазовые превращения (изменение дефектной структуры, выделение гексагональной модификации $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$). Несмотря на относительно простые и довольно логичные объяснения зависимости $H_{0i}(T_s)$, возникает одно серьезное противоречие: фаза $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ имеет $(H_a - NI_s) \approx 70 \text{ кэ}^{86}$ и когерентно связана с SmCo_5 , так что направления их ОЛН совпадают (c -оси)^{150, 151}. Если фаза $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ действительно служит центром, из которого (или вблизи которого) образуются зародыши обратной магнитной фазы при перемагничивании, то возникает вопрос, почему максимально полученное значение H_{0i} монокристаллов почти на порядок ниже H_a фазы $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$. Оказывает ли влияние на H_{0i} межфазная граница и какова роль структурных дефектов (дислокаций, дефектов упаковки, малоугловых границ)? Как бы то ни было в настоящее время экспериментально установлено, что для достижения высококоэрцитивного состояния необходимо монокристалл подвергнуть высокотемпературной обработке при 1100°C . При этом они имеют значения $(BH)_m$, равные теоретическому пределу. Для SmCo_{5+x} $(BH)_m = 30\text{—}32 \text{ Мгс} \cdot \text{э}^{132\text{—}135, 149}$ для $\text{Sm}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Co}_5$ до $40 \text{ Мгс} \cdot \text{э}^{149, 152}$. Чтобы легче было представить силу такого магнита, укажем, что монокристаллический магнит в виде сферы диаметром 3 мм с $(BH)_m = 30 \text{ Мгс} \cdot \text{э}$ удерживает груз примерно в 1000 раз больше собственного

веса (рис. 17). Несомненно, такие магниты могут найти себе применение в миниатюрных магнитных системах, когда необходимо получать сильные

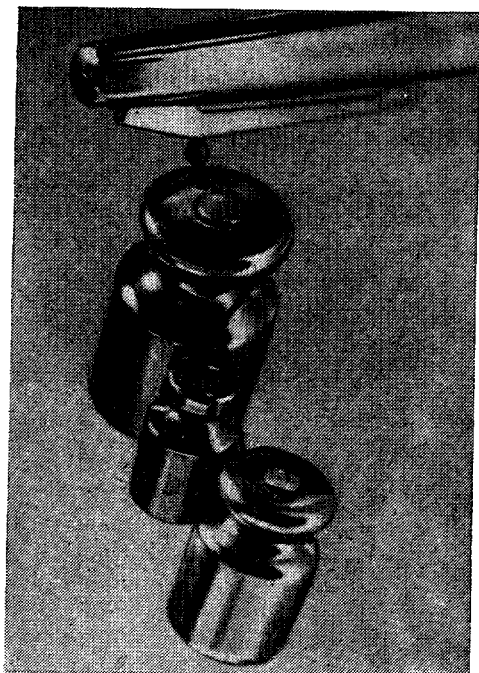


Рис. 17. Монокристаллический магнит в виде шара весом 78 мг из сплава SmCo_5 с $(BH)_m = 30 \text{ Мгс} \cdot \text{э}$ удерживает груз весом 80 г.

магнитные поля в малых объемах при жестких ограничениях по весу. Большим тормозом в этом направлении является то, что к настоящему времени недостаточно хорошо разработана методика получения совершенных монокристаллов соединений типа RCO_5 большого размера, хотя в литературе и имелось сообщение о получении таких монокристаллов: RCO_5 ¹⁵³⁻¹⁵⁵.

Из вышеизложенных результатов исследования магнитных свойств монокристаллов RCO_5 ясно просматривается физическая сторона другой, технически более простой методики получения редкоземельных постоянных магнитов — путем высокотемпературной термической обработки (спекания) псевдомонокристаллов, полученных прессованием текстурованного в магнитном поле порошка, состоящего из монокристаллических частиц размером 5—10 мкм. Их H_c подобно отдельным монокристаллам немонотонно зависит от температуры отжига (см. рис. 15). Именно таким образом впервые были

получены магниты из SmCo_5 с $(BH)_m \approx 20 \text{ Мгс} \cdot \text{э}$ ^{70, 156-160} и эта методика лежит в настоящее время в основе технологического процесса промышленного получения редкоземельных постоянных магнитов.

в) Влияние субструктуры на коэрцитивную силу монокристаллов

На рис. 18 показана зависимость поля H_{0i} от угла разориентации (ϕ_m) субзерен 17 кристаллов SmCo_{5+x} , прошедших оптимальную термообработку на высококоэрцитивное состояние ¹⁶¹. Видно, что чем больше угол разориентации, т. е. чем менее совершенный кристалл, тем ниже H_{0i} . При механическом воздействии (например, ударе) такие монокристаллы раскалываются по границам субзерен, как правило, с наибольшим ϕ_m . Полученные осколки, следовательно, имеют ϕ_m ниже и поэтому после химполировки поверхности и особенно после повторного высокотемпературного отжига имеют, как правило, более высокие H_{0i} . Поэтому нам кажется, что H_c постоянных магнитов, полученных спеканием порошка со средним размером монокристаллов 5—10 мкм, существенно больше H_{0i} отдельных монокристаллов размером в несколько миллиметров.

К настоящему времени не совсем ясен вопрос о механизме влияния субграниц, имеющих дислокационную природу, или отдельных дислокаций на величину поля H_{0i} высокоанизотропных магнетиков, хотя есть прямые доказательства того, что они могут, с одной стороны, облегчать

процесс возникновения зародышей, а с другой, затруднять их рост при намагничивании¹⁶²⁻¹⁶⁵. По существующим теоретическим представлениям это возможно, если в области вышеуказанных дефектов понижено поле анизотропии или существует магнитная неоднородность типа ДГ. Однако, чтобы объяснить экспериментально наблюдаемое значение H_{0i} (~ 10 кэ) для SmCo_5 , необходимо предположить, что в области размером около 10^{-6} см, что разумно для искаженной части около дефектов дислокационного типа, константа магнитокристаллической анизотропии равна нулю или по крайней мере на несколько порядков ниже K для SmCo_5 . Такое понижение едва ли может быть обусловлено магнитоупругим вкладом в анизотропию, поскольку величина его при магнитострикции порядка $10^{-3} - 10^{-4}$ ^{166, 167} и упругом напряжении порядка 10^{12} дин/см² составляет $10^{-2} - 10^{-4}$ от энергии магнитной анизотропии. Следовательно, понижение вызвано скорее изменением магнитной симметрии решетки вблизи дефектов¹⁶⁸, т. е. фактически микровыделениями других слабоанизотропных фаз. Это логично было бы связано с результатами исследований, изложенных в предыдущем разделе, если предположить, что такой фазой в данном случае является $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$. Однако к настоящему времени экспериментов, подтверждающих или опровергающих эту гипотезу, нет.

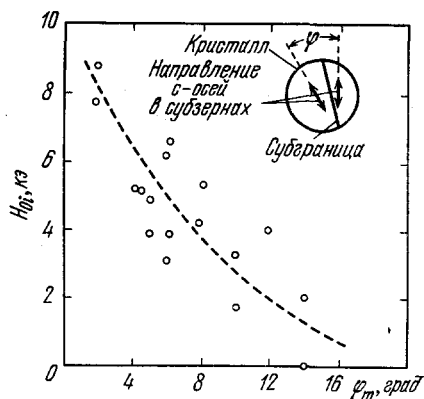


Рис. 18. Влияние максимального угла разориентации субзерен (φ_m) на величину поля перемангничивания H_{0i} семнадцати кристаллов SmCo_{5+x} диаметром 3 мм, прошедших оптимальную термообработку на высококоэрцитивное состояние¹⁶¹.

г) Влияние намагничивающего поля на стабильность однодоменного состояния монокристаллов

Одной из особенностей редкоземельных постоянных магнитов является сильная зависимость H_c в области полей выше H_s , т. е. когда уже достигнуто техническое насыщение, от величины намагничивающего поля (рис. 19)⁶⁹. Для индивидуальных монокристаллов она имеет ступенчатобразный вид¹⁶⁹ и различна как при разных температурах¹⁷⁰, так и для различных образцов монокристаллов, она неодинакова при приложении поля в различных направлениях относительно ОЛН^{129, 130}, сильно зависит от предыстории образца, часто количественно не повторяется при повторных измерениях (повторяется только качественно)⁹. Выяснению причин наблюдаемых эффектов в настоящее время придается большое значение^{129, 130, 169-178}, поскольку их понимание позволило бы глубже понять механизм формирования высококоэрцитивного состояния в высокоанизотропных ферромагнетиках и приблизиться к сознательному регулированию гистерезисных свойств в них. Следует отметить, что такая зависимость наблюдалась значительно ранее на кристаллах сплава MnBi ¹⁷¹, кристаллах ортоферритов¹⁷³⁻¹⁷⁵, сплава MnAlGe ⁹ и др. Вместе с тем эта зависимость далеко не универсальна: она отсутствует, если кристалл очень совершен или, напротив, очень дефектен¹²⁸. Это указывает, что зависимость $H_0(H_m)$ или $H_c(H_m)$ в той или иной мере связана с взаимодействием намагниченности с дефектами кристаллов.

К настоящему времени более или менее четко просматриваются, по нашему мнению, две альтернативные точки зрения на природу зависимости $H_0(H_m)$ ¹³⁰. Одна из них фактически вытекает из представления, что поле H_0 связано со степенью трудности роста зародышей перемагничивания, роль которых играют остатки ДС, сохранившиеся при намагничивании около различных структурных дефектов и имеющие поэтому различные значения полей старта H_{0s} (см. (4)). При увеличении H_m уничтожаются зародыши со все более отрицательными полями старта. Это приводит к дискретной зависимости $H_0(H_m)$: каждая ступенька соответствует своему магнитоактивному зародышу. Зависимость $H_0(H_m)$ также объясняется, если предположить, что в кристалле работает только один зародыш, но локализованный вблизи скопления дефектов. При намагничивании вследствие уменьшения его размера он попадает в места со все более высокой коэрцитивностью ДГ, и его поле старта возрастает. Только предельное значение H_0 в этих моделях может быть связано с затруднением процессов образования зародышей и определяется величиной поля H_n .

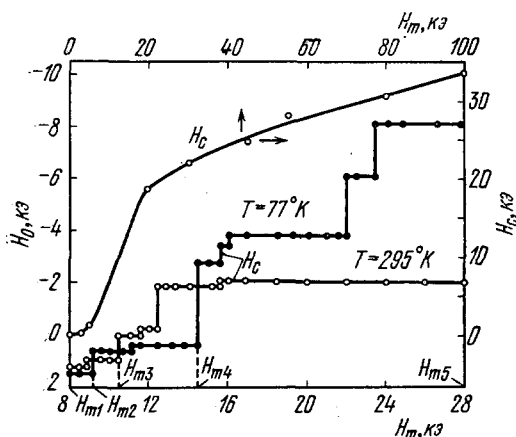


Рис. 19. Зависимость поля H_0 от величины намагничивающего поля (H_m) монокристалла $\text{SmCo}_{5,3}$ при температурах 77 и 300°K^{169,170}. Здесь же приведена зависимость $H_c(H_m)$ для постоянного магнита, полученного спеканием порошка SmCo_5 .

Другая точка зрения заключается в том, что величина поля H_0 и на частных циклах обусловлена процессами зародышеобразования вблизи дефектов кристаллической или магнитной структуры. В этом случае необходимо только предположить, что при увеличении H_m магнитная (спиновая) неоднородность переходит необратимо из одного конфигурационного (энергетического) состояния в другое, менее магнитоактивное в смысле облегчения процессов зародышеобразования, или что структуры дефектов изменяются под действием магнитного поля из-за магнитострикционных сил, например, благодаря диффузии в них точечных дефектов. Отдать предпочтение той или другой точке зрения из имеющихся в литературе экспериментальных данных не представляется возможности. Для этого еще нужны непосредственные наблюдения поведения намагниченности вблизи структурных дефектов, подобные тем, которые проводятся на некоторых прозрачных ферромагнетиках^{164, 165}.

д) Особенности температурной зависимости коэрцитивной силы монокристаллов

В окрестности структурных дефектов фундаментальные магнитные характеристики могут иметь не только иные значения, но и иную температурную зависимость. Поскольку поле H_{0i} монокристаллов RCO_5 определяется локальным взаимодействием намагниченности с дефектами, то следует ожидать, что зависимость $H_{0i}(T)$ будет определяться температурными изменениями не только средних, но и локальных магнитных констант^{14, 126}. Характер изменения последних будет зависеть от рода дефектов. На рис. 20 в качестве примера приведена зависимость $H_{0i}(T)$

для трех монокристаллов SmCo_{5+x} ¹⁷⁹. Объяснение наблюдаемому разнообразию $H_{oi}(T)$ может быть очень простое. Предположим, что в исследуемом температурном интервале «работают» только два магнитоактивных дефекта с полями зародышеобразования $H_n^{(1)}$ и $H_n^{(2)}$ и полями старта $H_{os}^{(1)}$ и $H_{os}^{(2)}$, и все эти величины имеют разную температурную зависимость, для простоты линейную (рис. 21). В процессе перемagnetничивания при $T > T_1$ в $H_n^{(1)}$ образуется первый зародыш. Однако $H_n^{(1)} < H_{os}^{(1)}$ и перемagnetничивание кристалла в этой области температур будет происходить в поле $H_{os}^{(1)}$. H_{oi} , следовательно, обусловлено трудностью роста первого зародыша. В интервале $T_1 - T_4$ $H_n^{(1)} > H_{os}^{(1)}$ перемagnetничивание происходит в $H_n^{(1)}$, H_{oi} определяется трудностью зародышеобразования. При $T < T_4$ H_{oi} зависит от $H_{os}^{(2)}$ второго зародыша, который существует в $T_3 - T_4$ одновременно с первым, но не оказывает влияния на H_{oi} ввиду высокого $H_{os}^{(2)}$. В итоге $H_{oi}(T)$ имеет вид сплошной линии, подобной той, которая

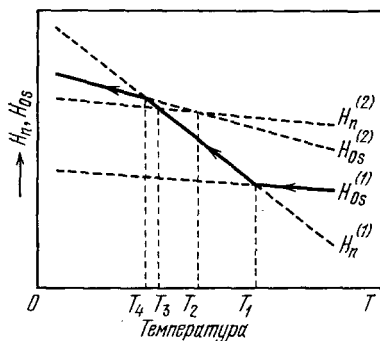


Рис. 21. Схема, поясняющая немонотонную температурную зависимость поля перемagnetничивания H_{oi} монокристаллов SmCo_5 (см. рис. 20).

монокристалла SmCo_5 , при $H_{m3} - H_{m4}$ поле H_{oi} будет падать, а в $H_{m2} - H_{m3}$, $H_{m4} - H_{m5}$ — расти, подобно как на рис. 20, 3'. Если намагничивание производится при постоянной температуре, соответствующей низкому H_a , и петля гистерезиса предельна, а образец охлаждается в намагниченном состоянии, то вероятнее всего $H_{oi}(T)$ будет возрастать при увеличении H_a функцией.

Наконец, отметим, что коэрцитивная сила смещения H_{cs} , измеренная на частных циклах петли гистерезиса ($H_m < NI_s$), изменяется с температурой во всех вышеуказанных случаях одинаково, потому что она

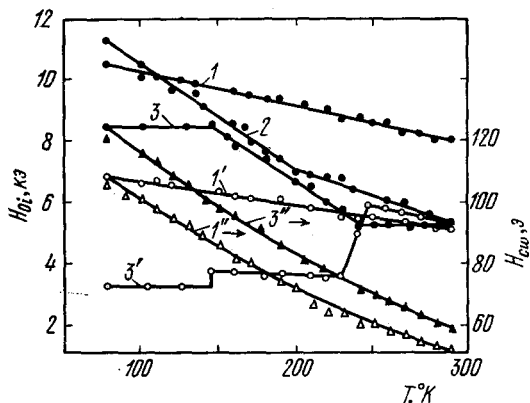


Рис. 20. Зависимость поля H_{oi} трех монокристаллов SmCo_{5+x} (ϕ 3 мм) после намагничивания их в поле $H_m = 28$ кэ (кривые 1—3), кристаллов 1 и 3 в $H_m = 11$ кэ (кривые 1', 3'), коэрцитивной силы смещения H_{cs} кристаллов 1 и 3 (кривые 1'', 3'') от температуры измерения¹⁷⁹.

В случае, если H_m мало, чтобы при всех температурах достичь предельного H_{oi} , наблюдается скачкообразное уменьшение H_{oi} при понижении T , даже если среднее значение K для всего кристалла при этом увеличивается. Это ясно из рис. 19, на котором изображена $H_0(H_m)$ 293 и 77 °К: в интервалах $0 - H_{m1}$, $H_{m3} - H_{m4}$ поле H_{oi} будет падать, а в $H_{m2} - H_{m3}$, $H_{m4} - H_{m5}$ — расти, подобно как на рис. 20, 3'. Если намагничивание производится при постоянной температуре, соответствующей низкому H_a , и петля гистерезиса предельна, а образец охлаждается в намагниченном состоянии, то вероятнее всего $H_{oi}(T)$ будет возрастать при увеличении H_a функцией.

определяется «кооперативным» взаимодействием ДГ с большим числом дефектов, распределенных по всему объему кристалла¹⁷⁹.

Таким образом, из вышеизложенных результатов следует, что невозможно теоретически описать температурную зависимость поля H_{oi} , если оно определяется локальным взаимодействием намагниченности с дефектами кристаллической решетки, без учета в этой теории температурных изменений фундаментальных магнитных констант в области конкретных магнитоактивных дефектов, как это делалось до сих пор. Вместе с этим открывается интересная возможность сознательного изменения $H_{oi}(T)$ кристаллов путем целенаправленного введения в материал определенных структурных дефектов или изменения микроструктуры существующих объемных или поверхностных дефектов. Например, изменением степени поверхностного окисления монокристаллических частиц в порошке PrCo_5 удастся изменять $H_c(T)$ в широких пределах и создавать такие условия, когда H_c становится температурно независимой в области 77—300 °C¹⁸⁰. По-видимому, нечто аналогичное можно осуществить декорированием магнитоактивных дефектов примесными атомами.

5. ТЕМПЕРАТУРНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ПОСТОЯННЫХ МАГНИТОВ

а) Температурная стабильность однодоменного состояния

Выше в основном обсуждались вопросы полевой стабильности гистерезисных свойств редкоземельных постоянных магнитов. Однако при

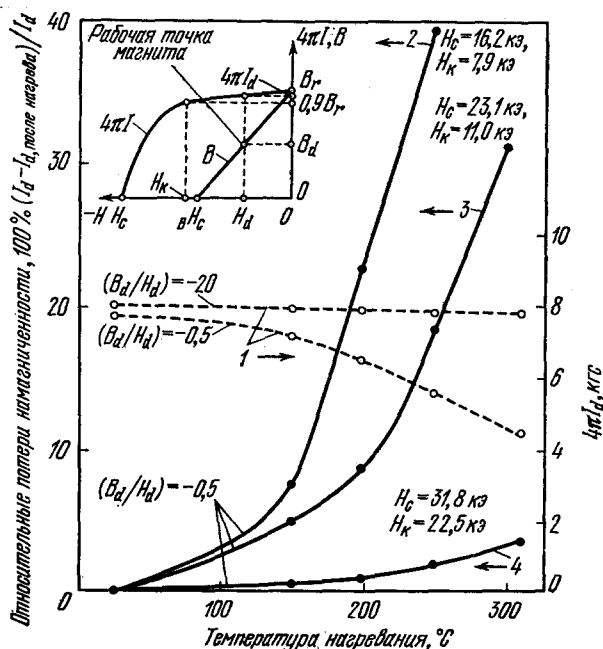


Рис. 22. Влияние нагрева на воздухе в течение 30 мин. при различных температурах на величины намагниченности в двух различных рабочих точках магнита 1 и относительных необратимых потерь намагниченности в рабочей точке $(B_d/H_d) = -0,5$ магнитов 2, 3 и 4 с различными значениями H_c и H_k .

Все магниты получены спеканием порошка сплава SmCo_5 . Все измерения магнитных свойств проведены при комнатной температуре¹⁸¹.

техническом использовании постоянных магнитов важен не только высокий уровень магнитных характеристик, но и их неизменяемость (ста-

бильность) при колебаниях температуры в определенном диапазоне, например, от -180 до $+250$ °C, или, напротив, их изменение по определенному закону. Для решения этих задач, очевидно, необходимо знать физические факторы, определяющие как обратимые, так и необратимые температурные изменения магнитных свойств.

Экспериментально установлено^{87, 181-183}, что после нагревания магнита величина его остаточной намагниченности, или намагниченности в рабочей точке ($4\pi I_d$) необратимо уменьшается, если не производить повторного намагничивания (рис. 22). Это уменьшение (магнитное старение) тем больше, чем меньше H_c (выше H_d) и чем хуже прямоугольность петли гистерезиса, т. е. чем ниже H_k ($H_k = H$, при котором $4\pi I = 0,9 (4\pi I_r)$). Почему такая корреляция наблюдается? На рис. 23 с помощью эффекта Керра показано изменение ДС монокристаллических частиц (зерен) постоянного магнита с $(BH)_m \approx 18 \cdot 10^6$ гс·э, полученного изостатическим прессованием порошка SmCo_5 в магнитном поле^{129, 130}. Для исследования специально была выбрана группа зерен с отличающимися H_0 . При нагревании зерна поочередно скачком переходили из однодоменного состояния в многодоменное под действием только собственного размагничивающего поля ($H_d = NI_s \approx \approx 3,6$ кэ) каждая при своей температуре ($T_{ск}^{(i)}$). После снижения T от $T_{ск}^{(i)}$ до комнатной они оставались многодоменными, т. е. практически размагниченными, поскольку их $d > d_k$ и многодоменное состояние при $H = 0$ термодинамически равносильно. (Совершенно аналогичные результаты были получены и для спеченных магнитов.) Таким образом, после

нагревания величина остаточной намагниченности уменьшилась на величину $\Delta = 4\pi I_s V \beta$, где V — суммарный объем размагнитившихся ча-

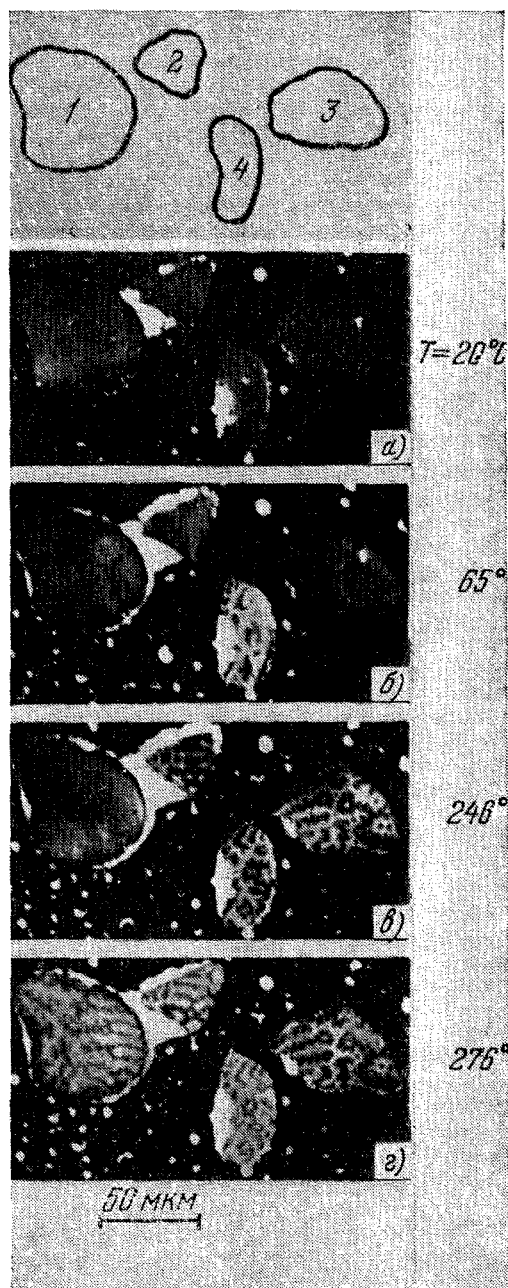


Рис. 23. Доменная структура отдельных частиц зерен с различной величиной поля H_0 (1—1740, 2—3300, 3—3600, 4—2600 э) при температурах магнита SmCo_5 (°C) 20° (а), 65° (б), 246° (в) и 276° (г) 130.

стиц при нагревании до некоторой температуры, а величина β характеризует степень магнитной текстуры. Следовательно, чтобы снизить необратимые потери Δ , необходимо уменьшить V . Из полученных данных не видно, как это можно сделать, поскольку нет однозначной связи между H_0 частицы и $T_{ск}$.

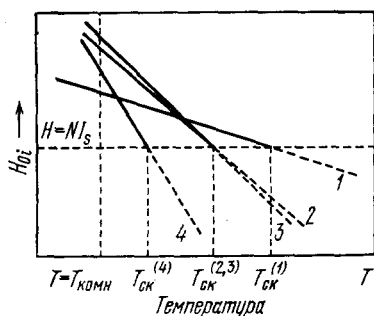


Рис. 24. Схема, поясняющая отсутствие однозначной связи между величинами $T_{ск}$ и H_{0i} отдельных монокристаллических частиц, а также механизм возникновения необратимых потерь намагниченности в спеченных редкоземельных магнитах поле их нагревания.

Отсутствие этой однозначности легко понять, если учесть, что температурная зависимость H_{0i} различна для разных образцов монокристаллов (см. рис. 20). Предположим для простоты, что она для всех вышеуказанных частиц линейная, но угол наклона прямой $H_{0i}(T)$ отличается для разных образцов (рис. 24). Тогда при повышении T для всех частиц поля H_{0i} уменьшаются. Когда их значения будут равны собственному размагничивающему полю, частицы скачком перейдут из однодоменного состояния в многодоменное. Это произойдет для разных частиц при различных $T_{ск}$. Хотя на самом деле $H_{0i}(T)$ может иметь более сложный вид, и значения

размагничивающего поля отличаются для разных частиц из-за различия их по форме и окружения другими частицами, эта схема на рис. 24 ясно иллюстрирует, почему нет однозначной связи между H_{0i} и $T_{ск}$. К счастью, неоднозначность имеет место, только когда рассматривается малое, как в данном случае, число частиц. При изучении большого числа частиц (рис. 25) ясно видна общая направленность в изменении свойств: чем выше по абсолютной величине поле H_{0i} , тем стабильнее однодоменное состояние к тепловым воздействиям, т. е. тем выше $T_{ск}^{129, 130}$. По отношению к магниту, состоящему из огромного числа зерен, это означает, что чем выше его H_c (ниже H_d), тем меньше число частиц, а следовательно, и их суммарный объем V при данной температуре размагнитится, т. е. тем меньше будут необратимые потери Δ (см. рис. 22).

Если нисходящая ветвь петли гистерезиса представляет собой до некоторого поля H'_K прямую линию, параллельную оси H , то это означает, что в магните нет частиц с $H_0 < H'_K$ и среднее $H_0 > H'_K$. Отсюда вытекает, что частиц, переходящих из однодоменного состояния в многодоменное при температурах T , меньше некоторой $T_K = f(H'_K)$, или может вовсе не быть или быть очень мало, а следовательно, будут малы и потери Δ . Поэтому для повышения рабочей температуры магнита T_K при заданной

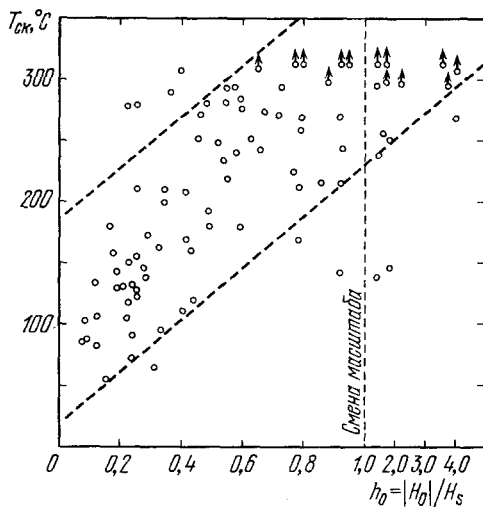


Рис. 25. Влияние величины поля перемagnetизации на температуру $T_{ск}$, при которой происходит переход частицы из однодоменного в многодоменное состояние.

Стрелкой вверх указаны частицы, которые еще не перешли в многодоменное состояние при указанных температурах $^{129, 130}$.

величине потерь Δ надо увеличивать H'_K , т. е. увеличивать прямоугольность петли гистерезиса, или рабочая точка магнита должна быть выбрана так, что $(H_d/H'_K) \ll 1$, поскольку увеличение H_d эффективно снижает H'_K и H_c (рис. 22). В связи с этим может оказаться, что в некотором интервале температур магниты с низкой H_c , но высокой H_K будут более температурно стабильными, чем магниты с высокой H_c , но низкой H_K . Из вышеизложенного анализа следует, что величина необратимых потерь намагниченности $4\pi I_d$ фактически определяется температурным ходом H_{0i} , и, следовательно, для ее изменения применимы все способы, которые видоизменяют зависимость $H_{0i}(T)$ (см. п. д) гл. 4).

б) Структурное старение и проблема термостойкости магнитов

В ряде важнейших устройств возникает острая необходимость в постоянных магнитах, которые имели бы высокие магнитные свойства и могли бы работать при повышенных температурах ($\sim 500^\circ\text{C}$) в вакууме, на воздухе или даже в агрессивных средах. Рассмотрим с физической стороны перспективы использования для этих случаев редкоземельных постоянных магнитов. Температурные изменения их магнитных свойств главным образом определяются температурным ходом $4\pi I_s$ и K , если при этом не происходит каких-либо структурных превращений, поскольку H_c является весьма структурно-чувствительной характеристикой. В случае магнитов, все стадии получения которых проведены на воздухе, максимальная рабочая температура не превышает 100°C ⁷⁰. Эта температура увеличивается до 150° ¹⁸⁴, если процесс получения магнитов осуществляется в инертной среде, и до 250°C для магнитов, полученных спеканием порошка $\text{Sm} - \text{Co}$, содержащего избыток Sm относительно стехиометрического состава 1—5⁷⁰. При температурах, выше указанных, происходит необратимое уменьшение свойств магнитов ($4\pi I_r$, H_c и $(BH)_m$). Оно может быть связано с двумя причинами: с окислением (более общо, с коррозией) и фазовыми превращениями в сплаве SmCo_5 , происходящими при нагревании.

Первая причина не является принципиальной и устраняется путем стерилизации исходных компонентов, процесса получения постоянных магнитов и рабочей среды от кислорода и других агрессивных компонент, созданием замкнутых пор, как в спеченных магнитах, или нанесением на поверхность магнита защитного покрытия¹³¹. Вторую причину устранить гораздо сложнее, поскольку она связана с природой самого материала магнита, а именно: с его нестабильностью при температурах ниже температуры эвтектидного распада ($\sim 800^\circ\text{C}$ для SmCo_5). Очевидно, для повышения термостойкости необходимо затормозить процессы распада. Поскольку эти процессы диффузионные, то для такого торможения надо увеличить энергию активации миграции атомов¹⁸⁵. По-видимому, это можно сделать легированием базового сплава SmCo_5 компонентами, изменяющими (скорее повышающими) температуру эвтектидного распада. Эта температура при легировании может быть изменена до 200°C ⁸¹ (см. рис. 6). Если при этом соответствующим образом сдвигается температура минимума H_c на кривой зависимости $H_c(T)$ (см. рис. 15), то имеются возможности затормозить структурные превращения до 500°C . Конечно, при этом надо стремиться, чтобы монокристаллы — «строительные кирпичики» постоянных магнитов — были возможно более совершенными, чтобы затруднить условия возникновения зародышей новых фаз. Таким образом, кажется, мы имеем возможность на базе RCO_5 создать постоянные магниты с рабочей температурой до 500°C и кратковременно выше.

Какие магнитные свойства можно ожидать при таких температурах? Удивительно, что и для этих целей наиболее подходящим базовым сплавом является SmCo_5 . Из всех RCO_5 он имеет при повышенных температурах более высокое значение поля анизотропии и одно из самых высоких $4\pi I_s$. Например, при 500°C $H_a \approx 100 \text{ кэ}$, $4\pi I_s = 6,2 \text{ кэс}^{104}$. Следовательно, из этого сплава имеется принципиальная возможность получать высококоэрцитивные магниты с $(BH)_m$ до $10 \text{ Мгс} \cdot \text{э}$. Такие магниты при комнатной температуре должны иметь H_c около 100 кэ . Конечно, это сложная задача. Но нельзя забывать, что исследования в области редкоземельных постоянных магнитов ведутся каких-нибудь 5—10 лет и возможности здесь еще далеко не исчерпаны, а вышеизложенные прогнозы базируются, в сущности, на имеющемся к настоящему времени экспериментальном материале, который нельзя считать обширным во всех отношениях.

в) Редкоземельные постоянные магниты с высокой температурной стабильностью

В предыдущем разделе были рассмотрены причины необратимого изменения индукции при повышении температуры (магнитное старение). Его величина определяется, как было видно, уровнем гистерезисных магнитных характеристик постоянного магнита. Однако если намагниченные магниты предварительно состарить путем изменения температуры в области более широкой, чем рабочий интервал температур, то в процессе эксплуатации магнитной системы мы более не заметим каких-либо необратимых изменений остаточной индукции, если, конечно, не учитывать изменение магнитных свойств со временем (временное магнитное старение). При этом могут быть только изменения индукции, обратимые с изменением температуры. Скорость изменения индукции с температурой

$$\alpha_d = \frac{dB_d}{B_d dT} = \frac{dI_d}{I_d dT} = \frac{d\sigma_d}{\sigma_d dT}$$

в рабочей точке магнита определяется температурными изменениями фундаментальных магнитных характеристик и в первую очередь намагниченности насыщения. В некоторых специальных случаях на величину обратимого изменения индукции будет оказывать влияние температурная зависимость эффективной магнитной анизотропии, ответственной за коэрцитивную силу.

Оказалось, что в случае редкоземельных постоянных магнитов задача получения очень низкого (вплоть до нуля) температурного коэффициента α_d , так же как и высокой его величины, решается очень просто при использовании в качестве материала многокомпонентных сплавов легких и тяжелых РЗМ с кобальтом^{85, 186}. Действительно, сплавы легких РЗМ с Co в области температур ниже T_c ($\sim 1000^\circ\text{K}$) являются типичными ферромагнетиками $\alpha_s < 0$, в то время как для сплавов с тяжелыми РЗМ вследствие ферримангнитного упорядочения магнитных подрешеток при низких температурах, но не ниже температуры компенсации, $\alpha_s > 0$ ^{86, 107, 137}. Следовательно, для квазибинарных соединений $(\text{R}_{1-x}^\text{Л} \text{R}_x^\text{Т})\text{Co}_5$ при изменении x величина α_s может изменяться в широких пределах. Учитывая также, что как соединения $\text{R}^\text{Л}\text{Co}_5$, так и соединения $\text{R}^\text{Т}\text{Co}_5$ имеют количественно разную зависимость $\sigma_s(T)$ для разных $\text{R}^\text{Л}$ и $\text{R}^\text{Т}$, то, изменяя величину x и сорт РЗМ в многокомпонентных сплавах, можно получить сплавы с $\alpha_s(T)$, изменяющейся от температуры по разному закону как в одном и том же, так и в разных интервалах температур. Таким образом, выбирая тот или иной сплав для изготовления постоянного магнита, содержащий

различные комбинации РЗМ, можно изменять величины магнитных характеристик постоянных магнитов в широких пределах и в нужном направлении.

Таблица II

Магнитные свойства редкоземельных постоянных магнитов с различной температурной стабильностью магнитных характеристик⁸⁵

Соединение	B_r , кэс	I_H , кэ	δH , кэ	$(BH)_m$, Мгс·э	α_d , %/град			
					От -100 до +20 °С	От +20 до +100 °С	От +100 до +200 °С	От -100 °С до +200 °С
Sm _{0,55} Gd _{0,45} Co ₅ (монокристалл)	7,5	4,8	4,8	14,0	<0,005	0,005	—	<0,005 *
Sm _{0,53} Gd _{0,47} Co ₅	6,5	25,0	6,5	10,6	<0,005	0,005	-0,012	<0,005
Sm _{0,7} Tb _{0,3} Co ₅	7,8	9,5	6,6	13,4	<0,005	-0,016	-0,022	-0,014
Sm _{0,85} Tb _{0,35} Co ₅	7,4	17,2	7,2	13,3	<0,005	-0,011	-0,019	-0,012
Sm _{0,7} Dy _{0,3} Co ₅	8,0	13,5	7,2	14,8	<0,005	-0,014	-0,022	-0,013
Sm _{0,85} Dy _{0,35} Co ₅	7,6	20,0	7,4	14,3	<0,005	-0,010	-0,018	-0,011
Sm _{0,8} Er _{0,2} Co ₅	8,2	23,5	7,6	16,0	-0,007	-0,013	-0,024	-0,014
SmCo ₅	9,2	25,0	9,2	21,0	-(0,020— -0,030)	-(0,025— 0,035)	-(0,030— 0,045)	-(0,026— 0,036)
SmCo ₅ (монокристалл)	11,3	9,8	9,8	31,9	-0,020	-0,025	—	-0,026

α_d измерен в собственном размагничивающем поле магнита (сферы диаметром ≈ 3 мм), равном $\sim 0,25$ В; звездочкой отмечено значение α_d , измеренное в области температур от -100 до +120 °С.

В качестве примера в табл. II приведены параметры постоянных магнитов из различных тройных сплавов с целью проиллюстрировать практические возможности получения высокоэнергоемких постоянных магнитов с высокой температурной стабильностью⁸⁵.

6. ВЫСОКОКОЭРЦИТИВНЫЕ ДИСПЕРСИОННО-ТВЕРДЕЮЩИЕ СПЛАВЫ РЗМ С 3d-МЕТАЛЛАМИ]

а) Магнитные свойства

В 1968 г. впервые было обнаружено, что сплавы типа RCo₅ (R = Sm, Ce), в которых часть кобальта замещена медью, никелем или алюминием, являются дисперсионно-твердеющими, и в них в литом состоянии получены высокие значения H_c ^{188, 189}. По мере такого замещения $4\pi I_s$ и T_c уменьшаются, поскольку магнитные атомы кобальта замещаются немагнитными^{109, 190}. (Никель в этих соединениях, как уже отмечалось выше, имеет электронную конфигурацию $3d^{10}$ и не несет магнитного момента.) В качестве примера на рис. 26 приведена концентрационная зависимость магнитных свойств сплава Sm(Co_{1-x}Cu_x)₅. Коэрцитивная сила образцов, закаленных от высоких температур, по мере замещения изменяется немонотонно: она имеет максимум вблизи состава Sm(Co_{0,6}Cu_{0,4})₅^{188, 190, 191, 192}. Ее значение существенно возрастает после отжига при 300—600 °С и достигает значения около 30 кэ^{188, 193}. Однако максимальное значение $(BH)_m$ невелико и составляет 7,7 Мгс·э для Sm(Co, Cu)₅¹⁹³ и 8,0 Мгс·э для Ce(Co, Cu)₅¹⁸⁹. Такие низкие $(BH)_m$ по сравнению с $(BH)_m$ магнитов из сплава SmCo₅ (~ 20 Мгс·э) обусловлены прежде всего низким значе-

нием $4\pi I_s$. С целью его увеличения часть атомов кобальта ($\sim 0,1$) замещается атомами железа, которые имеют более высокие значения магнитного момента^{186, 194, 195}. Магнитные свойства сплавов с Fe при различном содержании Cu показаны на рис. 27. Как видно, $(BH)_m$ достигает 12,3 Мгс·э. Использование ступенчатой термообработки¹⁸² или медленного охлаждения¹⁹⁶ позволяет поднять $(BH)_m$ до 13–13,5 Мгс·э, т. е.

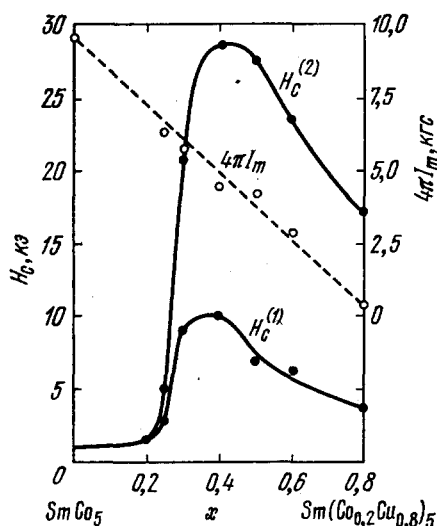


Рис. 26. Зависимость намагниченности $4\pi I_m$ ($H_m = 30,5$ кэ), коэрцитивной силы (H_c) сплава $\text{Sm}(\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x)_5$ после плавки в дуговой печи ($H_c^{(1)}$) и после низкотемпературного отпуска ($H_c^{(2)}$) от содержания в сплаве меди (x)¹⁹⁰.

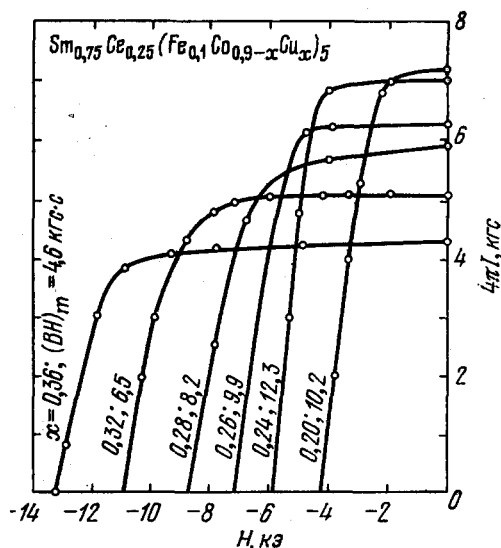


Рис. 27. Влияние содержания меди на магнитные свойства сплавов $\text{Sm}_{0,75}\text{Ce}_{0,25} \cdot (\text{Fe}_{0,1}\text{Co}_{0,9-x}\text{Cu}_x)_5$ ¹⁸⁶.

до значения $(BH)_m$ магнитов из сплавов на основе Co — Pt. С целью дальнейшего увеличения $4\pi I_s$ и $(BH)_m$ было повышено общее содержание 3d-металла в основном за счет увеличения содержания магнитных компонент Co и Fe и использована методика получения постоянных магнитов путем высокотемпературного спекания, подобная той, которая применяется при получении магнитов из сплавов SmCo_5 . Она заключается в следующем. Сплав требуемого состава после выплавки измельчался. Полученный порошок текстуровался и прессовался в магнитном поле и далее спекался при высоких температурах (1000–1200 °C). После закалки от этой температуры и последующего низкотемпературного отжига (300–700 °C) были получены образцы магнитов из сплава $\text{Ce}(\text{Co}_{0,72}\text{Fe}_{0,14}\text{Cu}_{0,14})_5$ с $(BH)_m = 12$ Мгс·э¹⁹⁷ и из $\text{Sm}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,05}\text{Cu}_{0,15})_7$ с $(BH)_m = 18,3$ Мгс·э¹⁹⁸. Это наивысшие значения $(BH)_m$, полученные для редкоземельных дисперсионно-твердеющих fd-сплавов.

б) Микроструктура и природа высокой коэрцитивной силы

Рентгенографическое, электронномикроскопическое исследование¹⁹¹ кристаллической структуры, микроструктуры сплавов $R(\text{Co}, \text{Cu})_5$ показало, что после высокотемпературной гомогенизации и быстрого охлаждения сплавы представляют собой наиболее однородный, но пересыщен-

ный твердый раствор. Коэрцитивная сила в этом состоянии, как правило, относительно низка. Однако она очень сильно зависит от скорости охлаждения. При отжиге закаленного сплава в интервале 300—600 °C происходит спинодальный распад (дисперсионное твердение) пересыщенного твердого раствора на две фазы, имеющие одинаковую кристаллическую решетку типа CaCu_5 , но различающиеся параметрами решеток вследствие их разного химического состава. Одна из них обогащена кобальтом, а другая — медью по сравнению с химсоставом пересыщенного твердого раствора. Состав фаз зависит от химсостава исходного сплава (рис. 28). Если сплав обогащен кобальтом, то в матрице, обогащенной кобальтом, выпадают частицы, обогащенные медью. Если сплав обогащен медью, то наоборот. Частицы имеют удлиненную форму с размером около 100 Å в диаметре и 1000 Å в длину и когерентны с матрицей. Магнитные характеристики фаз в настоящее время не установлены.

В термически размагниченном состоянии дисперсионно-твердеющие сплавы имеют многодоменную структуру¹⁹⁹. Смещение ДГ при намагничивании и перемагничивании сильно затруднено вследствие изменения их поверхностной энергии при переходе через выделения. Это затруднение смещения и приводит к высоким значениям H_c . Одной из особенностей литых дисперсионно-твердеющих сплавов на основе РЗМ является большое магнитное последствие, связанное с постепенным смещением ДГ в магнитном поле^{200, 201}. К сожалению, работ, посвященных выяснению природы высококоэрцитивного состояния и магнитного последствия в этих сплавах, очень мало, так же как и детальных исследований микроструктуры. В свете этого не ясно, происходит ли путем смещения ДГ полное намагничивание кристалла (до точки *b*) или только до точки *a*, и дальнейший рост $4\pi I$ происходит за счет перемагничивания частиц с невыгодно ориентированным I_s по отношению к H (рис. 29). Создается впечатление, что сначала намагничивается путем смещения ДГ одна фаза (матрица), а затем выделения другой фазы. Поскольку их размер близок к d_c , то они сами по себе могут иметь высокие значения H_c . Интересно отметить, что температурная зависимость $\sigma_s(T)$ при температурах выше комнатной, не испытывает заметных аномалий¹⁸². Возможно, это связано с очень широкой переходной (по химсоставу) зоной между фазами. Как видно из вышесказанного, дело здесь обстоит гораздо сложнее, чем может показаться на первый взгляд, и потребуются еще тонкие структурные и магнитные исследования, чтобы понять природу высококоэрцитивного состояния в этих сплавах.

В заключение отметим, что дисперсионно-твердеющие сплавы на основе РЗМ в настоящее время не нашли себе широкого применения. Это связано с относительно низким уровнем их магнитных свойств, низкими механическими характеристиками и относительно низкой температурной

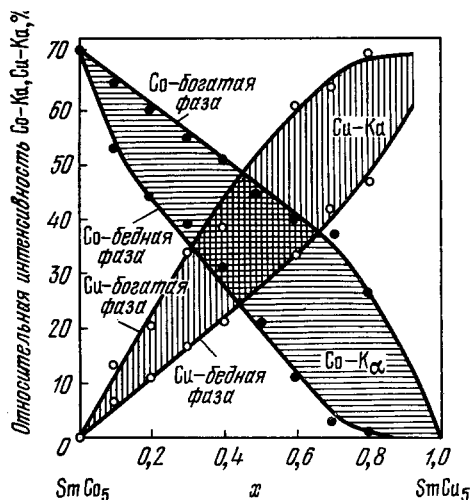


Рис. 28. Изменение относительного содержания кобальта и меди в Co- и Cu-богатых и в Co- и Cu-бедных фазах при увеличении содержания меди в сплавах $\text{Sm}(\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x)_5$, полученных плавкой в дуговой печи¹⁸⁶.

стабильностью. Вышеуказанные значения $(BH)_m$ были получены на образцах небольших размеров (~ 3 мм). Для получения магнитов большого размера еще необходимо разработать методику создания совершенной магнитной текстуры, которая обусловлена кристаллографической, т. е.

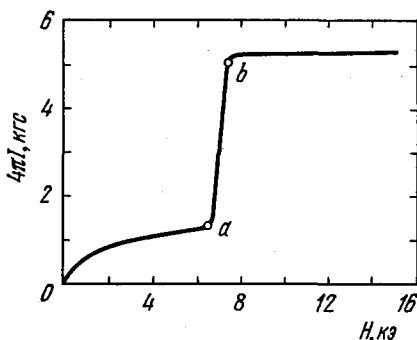


Рис. 29. Кривая намагничивания термически размагниченного монокристалла сплава $\text{Ce}_{1.09}(\text{Fe}_{0.1}\text{Co}_{0.7}\cdot\text{Cu}_{0.2})_5$ вдоль ОЛН $[0001]$ ¹⁹⁹.

методику направленной кристаллизации слитков большого размера и однородных по химсоставу. Образцы с величиной энергии $(BH)_m = 18,3 \text{ Мгс} \cdot \text{э}$ получены методами порошковой металлургии, и, следовательно, такие магниты в технологическом смысле не имеют выигрыша перед спеченными магнитами из сплавов RCo_5 , хотя и могут иметь более высокий выход годного. Кроме этого, указанные сплавы имеют значения T_c ниже T_c магнитов из RCo_5 , и температурный коэффициент их примерно в два раза выше. Тем не менее эти сплавы представляют большой интерес и не только как объекты для академических исследований кинетики формирования

высококоэрцитивного состояния в высокоанизотропных дисперсионно-твердеющих сплавах или как объекты для изучения механизма спинодального распада. Автор надеется, что путем легирования сплавов $\text{R} - \text{Co} - \text{Cu}$ различными компонентами удастся улучшить их механические свойства и поднять уровень магнитных характеристик. Возможно, это будет способствовать получению совершенной текстуры в крупных слитках. Кажется, что эти сплавы заслуживают к себе более пристального внимания, чем это имеет место в настоящее время.

7. ВЫСОКОАНИЗОТРОПНЫЕ МАГНИТОМНОГООСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ РЗМ ДЛЯ ПОСТОЯННЫХ МАГНИТОВ

а) Магнитные свойства и особенности доменной структуры

До недавнего времени считалось ²⁰², что наиболее подходящими материалами для постоянных магнитов являются высокоанизотропные магнитоодноосные магнетики, поскольку имеющиеся многоосные (трех- или четырехосные) имели низкие значения константы магнитной анизотропии. Однако последние исследования ¹²²⁻¹²⁴ показали, что интерметаллические соединения РЗМ с Fe типа RFe_2 с кристаллической решеткой MgCu_2 (фазы Лавеса) обладают огромными величинами K и магнитострикции (λ) при достаточно высокой намагниченности насыщения ($K(0^\circ\text{K}) = -7 \cdot 10^8$ и $-5 \cdot 10^8 \text{ эрг/см}^3$ для TbFe_2 и ErFe_2 ; $K(300^\circ\text{K}) = 2 \cdot 10^7$ и $-3,3 \cdot 10^6 \text{ эрг/см}^3$ для DyFe_2 и ErFe_2 ; $\lambda_{111}(0^\circ\text{K}) = 5 \cdot 10^{-3}$ и $\lambda_{111}(300^\circ\text{K}) = 3 \cdot 10^{-3}$ для TbFe_2 и $\lambda_{111}(300^\circ\text{K}) = 0,3 \cdot 10^{-3}$ для ErFe_2 ; $4\pi I_s(0^\circ\text{K}) = 10,9 \text{ кэс}$ для TbFe_2). Они имеют самые высокие значения T_c ($600-700^\circ\text{K}$) из всех РТ-соединений с Fe благодаря поляризующему влиянию R-подрешетки. Их поле анизотропии достигает 10^6 э при 0°K . Столь высокая магнитокристаллическая анизотропия, впервые обнаруженная в интерметаллических соединениях с кубической симметрией *), обусловлена сильным

*) Такого же порядка величины магнитокристаллическая анизотропия была обнаружена ранее в некоторых магнитомногоосных редкоземельных ферритах-гранатах ^{23, 233}.

взаимодействием $4f$ -оболочки иона РЗМ с кристаллическим полем решетки ¹²². Температурная зависимость K на основе модели одноионной анизотропии теоретически рассмотрена в работах ^{105, 122}.

Большая величина K , точнее, отношения K/I_s^2 , приводит к тому, что в кристаллах $DyFe_2$ и $ErFe_2$ наблюдается ДС с открытыми полюсами и незамкнутым магнитным потоком, подобно как для высокоанизотропных магнитоодноосных магнетиков ²⁰³. Высокая же магнитострикция является причиной того, что вид ДС в этих сплавах очень чувствителен к напряжениям. В частности, после механической полировки поверхности кристалла $ErFe_2$ и его намагничивания поверхностный деформированный слой находится в однодоменном состоянии даже в отрицательных полях, в то время как сердцевина кристалла разбивается на домены еще в положительных. Предварительные исследования магнитных свойств порошков этого сплава, проведенные в нашей лаборатории, показали, что поверхностный слой является своего рода «пружиной», сдерживающей необратимую перестройку внутренней ДС в процессе перемагничивания частиц порошка и приводящий к несимметричному, иногда почти безгистерезисным, частным циклам петли гистерезиса *).

б) Гистерезисные свойства в аморфном состоянии

Сплавы RFe_2 ($R = Sm, Gd, Tb, Dy, Er, Y$) после быстрой закалки из жидкого состояния являются аморфными с размером зерен около $100 \text{ \AA}$ ¹²³. В этом состоянии для $TbFe_2$ и $GdFe_2$ T_c примерно на 40% ниже, чем в кристаллическом. Величина магнитного момента $GdFe_2$ в обоих состояниях при $0^\circ K$ одинакова, в то время как $TbFe_2$ она ниже на 20%. Однозначное объяснение наблюдаемых эффектов в настоящее время неизвестно, однако некоторые соображения по этому поводу приведены в работе ¹²⁴.

Коэрцитивная сила в аморфном состоянии очень высока при $T = 4,2^\circ K$ и составляет, например, для $TbFe_2$ около 30 кэ при $\sigma_r \approx 100 \text{ гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$ и $(BH)_m = 29 \text{ Мгс} \cdot \text{э}$ ¹²³. Однако эти значения быстро уменьшаются при повышении температуры, так что $H_c(300^\circ K) \approx 100 \text{ э}$. Качественно подобные результаты были получены для $DyFe_2$ ($H_c(4,2^\circ K) = 32 \text{ кэ}$) и $SmFe_2$ ($H_c(4,2^\circ K) = 21 \text{ кэ}$). Такие высокие значения гистерезисных характеристик и их резкие изменения при повышении температуры объясняются, если предположить, что в аморфном состоянии имеются слабовзаимодействующие между собой магнитоупорядоченные области (кластеры) объемом $100-1000 (\text{ \AA})^3$, которые при перемагничивании ведут себя подобно псевдосуперпарамагнитным частицам ¹²⁴. Следовательно, если увеличить время релаксации, например, путем увеличения объема кластеров, то можно ожидать более высоких значений H_c и при комнатной температуре. Возможно, что именно с этим связан рост H_c от $0,1$ до $\sim 4 \text{ кэ}$ после рекристаллизационного отжига аморфного $TbFe_2$ (рис. 30), когда размер зерна увеличивается в 1,5 раза. $(BH)_m$ после отжига составляет $8,7 \text{ Мгс} \cdot \text{э}$. Это самое высокое значение $(BH)_m$, полученное когда-либо на магнетиках с кубической решеткой, если не считать экспериментально полученного $(BH)_m \approx 10 \text{ Мгс} \cdot \text{э}$ для нитевидных кристаллов («усов») железа очень малого размера ¹⁹.

Чтобы подчеркнуть важность изложенных выше результатов, отметим следующее. Во-первых, они продемонстрировали практическую

*) Эти исследования проведены автором совместно с Г. С. Кандауровой и А. Е. Лагутиным.

возможность получения в кристаллах с кубической симметрией на базе РЗМ огромной магнитной анизотропии ($K(0^\circ\text{K}) \approx 10^9 \text{ эрг/см}^3$) и использования их для постоянных магнитов. Во-вторых, они показали еще одну технологическую возможность достижения высоких значений H_c в высокоанизотропных редкоземельных соединениях через аморфное состояние. В-третьих, полученные на TbFe_2 $(BH)_m = 30 \text{ Мгс} \cdot \text{э}$ при $4,2^\circ\text{K}$ и $8,7 \text{ Мгс} \cdot \text{э}$ при комнатной температуре достаточно высоки, что позволяет рассчитывать на успешное практическое использование их как при комнатной,

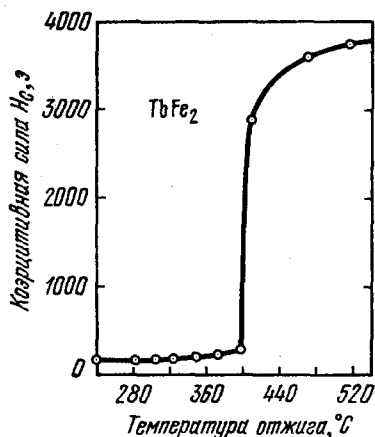


Рис. 30. Влияние температуры отжига на коэрцитивную силу аморфного TbFe_2 .

Время отжига — 2 часа всех образцов, кроме двух, отожженных в течение 17 часов при двух самых высоких температурах ¹²⁸.

так и при криогенных температурах. Есть еще одно выгодное для RFe_2 обстоятельство. Это, в сущности, поликристаллические магниты, но вследствие магнитной многоосности они имеют высокие значения остаточной намагниченности ($(0,83 - 0,87) 4\pi I_s$) по сравнению с $0,5 (4\pi I_s)$ для поликристаллов магнитоодноосных магнетиков. Чтобы получить $4\pi I_r = (0,83 - 0,87) \cdot 4\pi I_s$ в последнем случае, необходимо применять специальные методы создания магнитной текстуры (прессование в магнитном поле, пластическое деформирование и др.).

Кажется, что методика получения высоких H_c через мелкокристаллическое или аморфное состояние может оказаться весьма перспективной для получения высокоэнергетичных постоянных магнитов из других РТ-соединений с высоким $(BH)_m$ ($\sim 60 \text{ Мгс} \cdot \text{э}$) и не слишком высокой величиной H_a ($\sim 20 \text{ кэ}$), каковыми являются, например, квазибинарные соединения ти-

па $(R_1, R_2)_2 T_{17}$ или $R_2 (T_1, T_2)_{17}$. Первые эксперименты ¹¹⁹ в этом направлении на $\text{Sm}_2 (\text{Co}_{0,7}\text{Fe}_{0,3})_{17}$ позволили получить $(BH)_m = 12 \text{ Мгс} \cdot \text{э}$ в изотропном состоянии, что не удавалось достичь другими способами (см. рис. 1). Усовершенствование этой методики с целью получения текстурованных высококоэрцитивных поликристаллов представляет большой интерес для реализации огромных потенциальных возможностей по $(BH)_m$ этого типа редкоземельных интрметаллических соединений.

8. СОЕДИНЕНИЯ РЗМ С 3d-МЕТАЛЛАМИ СО СВЕРХВЫСОКОЙ МАГНИТНОЙ ЭНЕРГИЕЙ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

а) Узкие доменные границы и низкотемпературные постоянные магниты

При рассмотрении энергии доменных границ в ферромагнетиках обычно предполагается, что кристалл представляет собой непрерывный континуум спинов с постоянной плотностью вдоль любого направления, но с изменяющейся ориентацией. Если угол между соседними спинами мал, то наблюдается удовлетворительное совпадение между теоретической и экспериментальными величинами энергии ДГ ($\gamma = 4 \sqrt{AK}$). Такое рассмотрение фактически предполагает, что толщина ДГ очень велика, теоретически бесконечна. Однако отклонение спинов от ОЛН кристалла и углы их разориентации на расстояниях, больших $\delta/2 \approx \sqrt{A/K}$, очень малы, и эти участки не дают существенного вклада в энергию ДГ. Такое приближение

достаточно справедливо, если ширина ДГ много больше межатомного расстояния (a). Если это условие не выполняется, например, в магнитных материалах с величиной K , сравнимой или превосходящей величину плотности обменной энергии, то рассмотрение ДГ как континуальной не оправдано. В этом случае необходимо учитывать дискретность в ориентации магнитных моментов^{17, 204-208}. В узких ДГ угол разориентации между спинами может быть большой. В равновесии центр ДГ находится между двумя спинами, и ДГ обладает энергией γ_1 . При переходе центральный спин перпендикулярен ОЛН, и энергия ДГ равна γ_2 . Следовательно, при смещении стенки в совершенном кристалле происходит изменение ее энергии, равное $\Delta\gamma = \gamma_2 - \gamma_1$, и собственная коэрцитивная сила будет равна¹⁷

$$H_w = \frac{1}{2I_s} \left(\frac{d\gamma}{dn} \right)_{\max} = \frac{\pi}{2aI_s} \Delta\gamma, \text{ или } h_w = \frac{H_w}{H_a} = \frac{\pi}{4aK} \Delta\gamma. \quad (5)$$

Поскольку угол между соседними спинами тем больше, чем уже стенка, $\delta \sim \sqrt{A/K}$, то величина H_w будет зависеть от отношения K/A . Когда это отношение велико, значение $H_w \approx H_a$. Таким образом, имеется возможность в совершенных кристаллах получать за счет задержки смещения ДГ очень высокие значения коэрцитивных сил, т. е. получать высококоэрцитивные постоянные магниты. К настоящему времени имеется ряд соединений, в которых, кажется, описанный эффект имеет место: Dy_3Al_2 ²⁰⁷, $\text{TbNi}_{1-x}\text{Cu}_x$ ($x < 0,4$)²⁰⁷, $\text{Sm}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_5$ ²⁰⁹, $\text{Sm}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_5$ ¹⁰⁹, DyNiCo ^{210, 211}, $\text{Dy}^{211, 212}$, R_3Co ^{213, 214} и др. В качестве примера на рис. 31 приведены петли гистерезиса соединений Dy_3Al_2 ²⁰⁷ и $(\text{Tb}_{0,8}\text{Gd}_{0,2})_3\text{Co}$ *) при $T = 4,2^\circ\text{K}$. Величина $(BH)_m \approx 100 \text{ Мгс} \cdot \text{э}$ является рекордным значением к настоящему времени.

При перемагничивании кристаллов с узкими ДГ, как правило, имеет место большее последствие²¹¹, и значения H_c , например, в импульсных и статических магнитных полях могут существенно отличаться²¹⁴. Возможно ли с помощью этого механизма получить постоянный магнит, работающий при комнатной температуре? Оценки показывают, что для магнита с $T_c \approx 1000^\circ\text{K}$ необходимо, чтобы $K(300^\circ\text{K}) \approx 10^9 \text{ эрг/см}^3$. Конечно, получение таких материалов — довольно сложная задача, однако принципиально возможная.

Вместе с тем следует отметить, что к настоящему времени в этой области еще много нерешенных проблем. В частности, хотелось бы иметь более

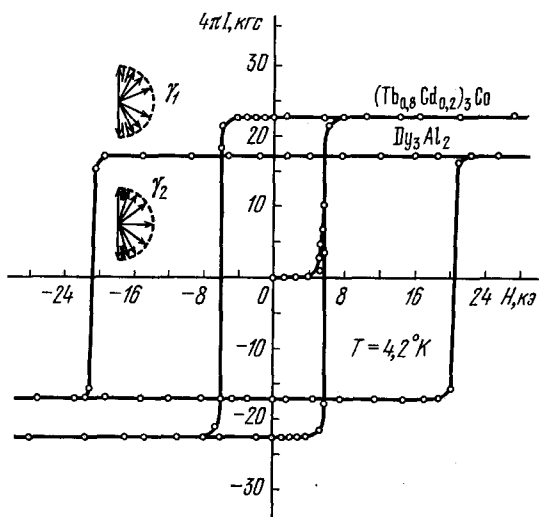


Рис. 31. Петли гистерезиса монокристаллов Dy_3Al_2 ²⁰⁷ и $(\text{Tb}_{0,8}\text{Gd}_{0,2})_3\text{Co}$, имеющих $(BH)_m = 73$ и $102 \text{ Мгс} \cdot \text{э}$ соответственно.

Во втором случае введена поправка на размагничивающее поле образца, каждая точка по петле гистерезиса измерена по истечении 10 мин. после установления магнитного поля.

*) Исследования магнитных свойств монокристаллов системы $(\text{Tb}, \text{Gd})_3\text{Co}$ проведены автором совместно с Н. В. Барановым и А. Н. Масловым.

однозначные эксперименты, доказывающие сам факт существования узких ДГ и их высокую собственную коэрцитивность. Было бы интересно изучить влияние дефектов кристаллической решетки на H_w , поскольку такие дефекты, как дислокации, антифазные границы, дефекты упаковки, с одной стороны, могут снижать поле зарождения УДГ и величину H_w по сравнению с теоретическими значениями, так как они создают нерегулярности в магнитной структуре, а с другой, быть очень эффективными препятствиями для смещения УДГ вследствие того, что их магнито-активный размер $d' \approx \delta$. Не исключено также, что по крайней мере некоторые RT-соединения с УДГ, в сущности, можно рассматривать в процессе перемагничивания как магнитогетерогенные системы, состоящие вследствие различной величины обменных интегралов между различными соседствами из малых магнитоупорядоченных областей (кластеров), которые при перемагничивании ведут себя подобно однодоменным (скорее квазисуперпарамагнитным) частицам *), на что указывает, например, большое последствие в экспоненциальный характер температурной зависимости H_c . В этом случае, хотя ДС и может существовать в магнетиках, но УДГ при намагничивании и перемагничивании не будут смещаться в обычном понимании этого слова.

б) Редкоземельные метамангнетики и магнитный гистерезис

Метамангнетиками называют антиферромагнетики, в которых поле магнитной анизотропии (H_a) равно или больше эффективного поля обменного взаимодействия между подрешетками (H_{ex})⁴. Согласно этому условию в метамангнетиках под действием магнитного поля явление опрокидывания магнитных подрешеток не наблюдается. Как теоретически показано в работе²²⁷, переход из антиферро- в ферромагнитное состояние может происходить или однородным вращением намагниченности одной из подрешеток в поле $H_t = \sqrt{(H_a + H_{ex}) H_a}$ или путем возникновения и роста антиферромагнитной фазы при $H_t' \leq H_t$. Обратный переход может протекать также или вращением I_s в $H_{0t} = H_a - H_{ex}$ или путем возникновения и роста зародышей антиферромагнитной фазы в $H_{0t}' < H_{0t}$. Таким образом, согласно расчету, метамангнитный переход должен сопровождаться магнитным гистерезисом. Он экспериментально наблюдался в слоистом метамангнетике FeCl_2 , причем ширина петли гистерезиса в зависимости от скорости изменения магнитного поля уменьшалась от 4 кэ при $7,5 \cdot 10^7$ э/сек до нуля при измерении в статических полях²³⁵.

Среди RT-соединений к метамангнетикам относятся некоторые из R_3Co и R_3Ni ²¹⁴⁻²¹⁷, RAl ²¹⁸⁻²²³, RGe ²²⁴, R_5Ge_3 ($\text{R} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$)²²⁵, RCu_2 ²²⁶ и др. Вследствие высокой концентрации РЗЭ они имеют высокие значения $4\pi I_s$ в ферромагнитном состоянии (~ 20 кэс), константы анизотропии ($\sim 10^8$ эрг/см³) и критического поля H_t (до 70 кэ). Поскольку температура магнитного упорядочения в них ниже комнатной, то эти соединения представляют интерес для высокоэнергетических постоянных магнитов лишь при низких температурах. К сожалению, в большинстве из них метамангнитный гистерезис практически отсутствует, возможно, из-за того, что отношение H_a/H_{ex} недостаточно велико или размагничивание их происходит относительно легко путем смещения ДГ. В тех же случаях, когда он имеет существенную величину, не ясно (ввиду отсутствия нейтронографических исследований магнитной структуры), имеем

*) Подобные представления использовались ранее К. П. Беловым и др. для объяснения максимума H_c в Dy и Tb вблизи температуры магнитного фазового перехода^{33, 234}.

ли мы дело с метамангнетиком или с ферромагнетиком с высоким отношением K/A и, следовательно, узкими доменными границами.

Следует отметить, что экспериментальных работ, посвященных выяснению физических условий формирования метамангнитного гистерезиса, очень мало. Между тем такие вопросы, как выяснение влияния на его величину степени коллинеарности магнитной структуры, соотношения между H_a и H_{ex} , дефектов кристаллической решетки и размера метамангнетика, вероятно, являются важными, поскольку, например, при высоком отношении H_a/H_{ex} ДГ в метамангнетике должны быть очень узкими, а их возникновение и смещение в процессе метамангнитного перехода затруднено. Можно ожидать, что при малых размерах метамангнетика возникновение переходной метамангнитной ДС окажется энергетически невыгодно вследствие сильного возрастания вклада в энергию метамангнетика от энергии ДГ. В этом случае метамангнитный переход в таких «однодоменных» частицах будет происходить вращением намагниченности одной из подрешеток, что, как уже отмечалось, приводит к большой величине метамангнитного гистерезиса. Решение этих задач, вероятно, будет способствовать реализации высоких потенциальных возможностей редкоземельных метамангнетиков как материалов для низкотемпературных постоянных магнитов.

9. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализируя развитие исследований в области материалов для постоянных магнитов за последние годы, можно отметить, что наиболее бурный прогресс в этой области связан с обнаружением и интенсивным исследованием магнитных свойств нового класса высокоанизотропных магнетиков — интерметаллических соединений РЗМ с переходными $3d$ -металлами и в первую очередь с кобальтом. Большое разнообразие соединений, взаимозаменяемость РЗМ в них, позволяющая получать многокомпонентные сплавы с различным сочетанием фундаментальных магнитных констант (намагниченности насыщения, температуры Кюри и константы магнитокристаллической анизотропии) позволили разработать постоянные магниты с высокой магнитной энергией и температурной стабильностью, способные работать в условиях достаточно сильных размагничивающих полей в широком диапазоне температур. Уже к настоящему времени на их основе решен ряд важных технических задач, которые безнадежно было ставить ранее, радикально улучшены эксплуатационные параметры магнитных систем и приборов при существенном снижении их веса и размеров.

Вместе с этим в области редкоземельных магнито жестких материалов еще много фундаментальных и прикладных задач, от решения которых зависит их дальнейшее развитие и более широкое применение. Это прежде всего выяснение природы обменных взаимодействий и магнитной анизотропии $f d$ -соединений, что позволит более сознательно подходить к проблеме синтеза новых высокоанизотропных материалов с высокой температурой Кюри. Одной из важных задач является установление более точной связи между магнитной жесткостью и структурно-фазовым состоянием в редкоземельных постоянных магнитах, а также тех причин, которые снижают значение коэрцитивной силы по сравнению с максимальным теоретическим пределом. Это способствовало бы повышению уровня магнитных характеристик и расширению температурного интервала использования магнитов. Большой интерес представляют исследования возможности практического использования редкоземельных монокристаллических магнитов с величиной энергетического произведения 30—

40 *Мгс.э.* Коренной задачей здесь является разработка эффективной методики получения совершенных монокристаллов *fd*-соединений достаточно большого размера, достижение в них более высоких значений коэрцитивной силы и повышение устойчивости однодоменного состояния к различного рода физическим воздействиям (тепловым, химическим, механическим и др.), имеющим место при эксплуатации постоянных магнитов. Представляется исключительно важным как с академической, так и практической точек зрения исследование магнитных свойств магнетиков в аморфном состоянии, которые могут указать пути достижения высокой коэрцитивной силы в тех материалах, в которых не удастся сделать это традиционными методами. Кажется перспективным изучение магнитных свойств и поиск новых магнетиков, в которых плотность энергии магнитокристаллической анизотропии сравнима или превышает плотность обменной энергии, поскольку из этих материалов в некоторых случаях технически просто удастся получить высококоэрцитивные постоянные магниты со сверхвысокой магнитной энергией при низких температурах. В этом отношении представляют интерес и редкоземельные метамангнетики. Таким образом, можно полагать, что решение вышеупомянутых задач будет способствовать дальнейшему повышению магнитных свойств редкоземельных магнитожестких материалов и более широкому их применению в различных отраслях техники.

В заключение хотелось бы отметить, что автор преднамеренно не останавливался в обзоре на некоторых вопросах методического или технологического характера, которые хотя и являются важными, но находятся несколько вдали от выбранной для обзора темы. Поэтому приведенную библиографию не следует считать полной, однако в ней в достаточной мере отражены работы, вскрывающие физическую сущность рассмотренных вопросов.

Уральский государственный университет
им. А. М. Горького, Свердловск

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Permanent Magnets and Magnetism, Ed. D. Hadfield, N. Y., 1962.
Р. Бозорт, Ферромагнетизм, М., ИЛ, 1956.
2. K. J. de Vos, Proefschrift, Eindhoven, 1966.
3. K. H. J. Buschow, W. Luiten, P. A. Naastepad, F. F. Westendorp, Philips Techn. Rev. 29, 336 (1968).
4. С. В. Вонсовский, Магнетизм, М., «Наука», 1971.
5. Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц, Sow. Phys. 8, 153 (1935); Электродинамика сплошных сред, М., Гостехиздат, 1967, стр. 190.
6. Ch. Kittel, Phys. Rev. 70, 965 (1946).
7. D. J. Craik, D. O. McInture, Proc. Roy. Soc. A302, 99 (1967).
8. Е. И. Кондорский, ЖЭТФ 10, 420 (1940).
9. Г. С. Кандаурова, Я. С. Шур, А. В. Дерягин, Изв. АН СССР, сер. физ. 36, 1591 (1972).
10. Е. И. Кондорский, ДАН СССР 70, 215; 74, 213 (1950); 82, 365 (1952).
11. W. F. Brown, Micromagnetics, N. Y., 1963.
12. M. Kersten, Phys. Zs. 44, 63 (1938); Zs. Phys. 124, 714 (1948).
13. F. Vicens, Czech. J. Phys. 4, 421 (1954); 5, 11, 480 (1955).
14. А. И. Мицек, С. С. Семянников, УФЖ 14, 1657 (1969); ФТТ 11, 1103 (1969).
15. H. Zijlstra, Zs. angew. Phys. 21, 6 (1966).
16. H. Kronmuller, H. R. Hilzinger, Intern. J. Magnet. 5, 27 (1973).
17. Jan J. van den Broek, H. Zijlstra, IEEE Trans. Magnet. Mag-7, 226 (1971).
18. G. W. Rathenau, J. Smit, A. L. Stuyts, Zs. Phys. 133, 250 (1952).
19. R. W. De Blois, C. P. Bean, J. Appl. Phys. 30, 225S (1950).
20. B. T. Shirk, W. R. Buessem, J. Am. Cer. Soc. 53, 192 (1970).
21. Я. С. Шур, А. А. Глазер, Р. И. Тагиров, А. В. Потапов, В. Г. Гасс, ДАН СССР 210, 842 (1973).

22. A. Aharoni, J. Appl. Phys. **30**, 70S (1959); Phys. Rev. **119**, 127 (1960).
23. C. Abragam, A. Aharoni, *ibid.* **120**, 1576 (1960); **128**, 2496 (1962).
24. C. Abragam, *ibid.* **A135**, 1269 (1964).
25. Б. Н. Филиппов, ФММ **22**, 343 (1966).
26. А. И. Мицек, *ibid.*, стр. 481.
27. В. Деринг, УФН **22**, 78 (1939).
28. W. Doring, H. Naake, Phys. Zs. **39**, 865 (1938).
29. Б. Н. Филиппов, Ю. Г. Лебедев, ФММ **36**, 933 (1973).
30. И. А. Привороцкий, ЖЭТФ **62**, 1165 (1972).
31. Р. А. Naasterad, Zs. angew. Phys. **21**, 104 (1966).
32. а) Я. С. Шур, М. Г. Лужинская, Изв. АН СССР, сер. физ. **30**, 1022 (1966).
б) М. Г. Лужинская, Труды Международной конференции по магнетизму (Москва, 1973 г.), т. 2, М., «Наука», 1974, стр. 205.
33. H. Fahlenbrach, Elektrotechn. Zs., Ausg. A, **90**, 431 (1969).
34. Я. Смит, Х. Вейн, Ферриты, М., ИЛ, 1962.
35. K. Friess, Zs. angew. Phys. **21**, 90 (1966).
36. О. А. Иванов, Е. В. Штольц, Я. С. Шур, ФММ **22**, 455 (1966); ФТТ **9**, 1098 (1967).
37. E. Adams, W. Hubbard, A. Sieles, J. Appl. Phys. **23**, 1207 (1952).
38. H. J. Williams, R. C. Sherwood, O. L. Boothly, *ibid.* **38**, 1001 (1957).
39. Г. С. Кандаурова, Кандидатская диссертация (Свердловск, ИФМ АН СССР, 1957).
40. L. A. Elenkamp, H. Zijlstra, Zs. angew. Phys. **16**, 400 (1964).
41. M. A. Bohlman, J. Appl. Phys. **33**, 1315S (1962).
42. Н. Коно, J. Phys. Soc. Japan **13**, 12 (1958).
43. A. J. Koch, F. Hokkeling, M. G. Steeg, K. J. de Vos, J. Appl. Phys. **31**, 75S (1960).
44. N. Makino, Y. Kimura, M. Suzuki, J. Japan Inst. Metals **27**, 216 (1963).
45. K. Kamino, T. Kawaguchi, M. Nagakura, IEEE Trans. Magnet. Mag-2, 506 (1966).
46. J. H. Wernick, S. E. Haszko, W. J. Romanow, J. Appl. Phys. **32**, 2495 (1961).
47. W. A. J. J. Velge, K. J. J. de Vos, *ibid.* **34**, 3568 (1963).
48. А. В. Дерягин, Г. С. Кандаурова и Я. С. Шур, ФТТ **10**, 3113 (1968).
49. Я. С. Шур, А. В. Дерягин, Г. С. Кандаурова, К. П. Родионов, М. И. Олейник, А. В. Смирнов, ФММ **29**, 406 (1970).
50. Я. С. Шур, Г. С. Кандаурова, А. В. Дерягин, ФТТ **10**, 2449 (1968).
51. А. В. Дерягин, Г. С. Кандаурова, Я. С. Шур, ФММ **35**, 288 (1973).
52. А. В. Дерягин, Г. С. Кандаурова, Я. С. Шур, *ibid.*, стр. 427.
53. A. Kussman, K. Muller, Zs. angew. Phys. **17**, 509 (1964).
54. Я. С. Шур, В. С. Бойденко, Л. М. Магат, Г. С. Кандаурова, Г. В. Иванова, УФЖ **13**, 1662 (1969).
55. Л. М. Магат, А. С. Ермоленко, Г. В. Иванова, Г. М. Макарова, Я. С. Шур, ФММ **26**, 511 (1968).
56. W. A. J. J. Velge, K. J. J. de Vos, Zs. angew. Phys. **21**, 115 (1966).
57. Л. М. Магат, Г. В. Иванова, Л. В. Солина, Н. Н. Щеголева, Я. С. Шур, ФММ **29**, 400 (1970).
58. N. Lipson, D. Shoenberg, G. Stuppard, J. Inst. Met. **67**, 333 (1971).
59. Я. С. Шур, Л. М. Магат, Г. В. Иванова, А. И. Мицек, А. С. Ермоленко, О. А. Иванов, ФММ **26**, 241 (1968).
60. I. Kiyoshi, K. Hideo, патент США № 3689254 (см. РЖ Металлургия, № 7, И67411 (1973)).
61. F. F. Westendorp, K. H. J. Buschow, Sol. St. Comm. **7**, 639 (1969).
62. K. H. J. Buschow, P. A. Naasterad, F. F. Westendorp, J. Appl. Phys. **40**, 4029 (1969).
63. K. H. J. Buschow, Philips. Res. Rept. **26**, 49 (1971); J. Less-Common. Metals **14**, 323 (1968); **25**, 131 (1971).
64. A. S. van der Goot, K. H. J. Buschow, *ibid.* **21**, 151 (1970).
65. K. H. J. Buschow, J. S. van Wieringen, Phys. Stat. Sol. **42**, 231 (1970).
66. K. H. J. Buschow, A. S. van der Goot, J. Less-Common. Metals **17**, 249 (1969).
67. H. Umebayassi, Y. Fujimura, Japan J. Appl. Phys. **10**, 1585 (1971).
68. Y. Khan, Zs. Metallkunde **65**, 489 (1974); J. Phys. Chem. Sol. **35**, 1021 (1974).
69. F. F. Westendorp, Sol. State. Comm. **8**, 139 (1970).
70. А. В. Дерягин, Е. В. Щербаклова, В. И. Лагунова, Я. С. Шур, А. С. Ермоленко, Е. П. Романов, Л. М. Магат, Изв. АН СССР, сер. физ. **34**, 1606 (1972).
71. K. H. J. Buschow, J. Less-Common. Metals **29**, 283 (1972).

72. F. J. A. den Broeder, K. H. J. Buschow, *ibid.*, p. 65.
73. K. H. J. Buschow, F. J. A. den Broeder, *ibid.* 33, 191 (1973).
74. P. Rao, J. G. Smeggil, E. F. Koch, in: Proc. of 1973 Meeting on Electron Microscopy Soc. of America, Claitor's Publ. Div., Baton Rouge, 1973, p. 186.
75. J. G. Smeggil, P. Rao, J. Livingston, E. F. Koch, AIP Conf. Proc., Magnetism and Magnetic Materials 18, 1144 (1974).
76. D. L. Martin, J. G. Smeggil, IEEE Trans. Magnet. **Mag-10**, 704 (1974).
77. S. F. Bartram, J. G. Smeggil, A. M. Davis, R. P. Gochner, J. Less-Common. Metals 35, 355 (1974).
78. Л. М. Магат, Г. М. Макарова, Л. В. Солина, А. С. Ермоленко, Е. В. Щербак ова, Я. С. Шур, ФММ 39, 295 (1975).
79. Y. Khan, D. Feldmann, J. Less-Common. Metals 31, 211 (1973).
80. Y. Khan, A. H. Qureshi, Phys. Stat. Sol. 28, 169 (1975).
81. F. J. A. den Broeder, G. D. Westerhout, K. H. J. Buschow, Zs. Metallkunde 65, 501 (1974).
82. А. Е. Рау, Cobalt 1, 13 (1974).
83. К. П. Белов, М. А. Беляникова, Р. З. Левитин, С. А. Никитин, Редкоземельные ферро- и антиферромагнетики, М., «Наука», 1965.
84. R. Lemaire, Cobalt 32, 132; 33, 201 (1966).
85. А. В. Дерягин, Ю. Ф. Башков, А. В. Андреев, ДАН СССР 221, 584 (1975).
86. А. В. Дерягин, Н. В. Кудреватых, Ю. Ф. Башков, цит. в ³²⁶ сборник, т. 1, ч. 2, стр. 222.
87. К. Тейлор, Интерметаллические соединения редкоземельных металлов, М., «Мир», 1974.
88. K. H. J. Buschow, R. P. van Staple, J. de Phys. 32, C1-672 (1971).
89. К. Тейлор, М. Дарби, Физика редкоземельных соединений, М., «Мир», 1974.
90. G. Hoffer, K. Strnat, IEEE Trans. Magnet. **Mag-2**, 487 (1966); J. Appl. Phys. 38, 1377 (1967).
91. К. П. Белов, в кн. Проблемы магнетизма, М., «Наука», 1972, стр. 31.
92. Р. З. Левитин, Е. М. Савицкий, В. Ф. Терехова, О. Д. Чистяков, В. Л. Яковенко, ЖЭТФ 62, 1858 (1972).
93. А. А. Казаков, ФММ 28, 961 (1969).
94. E. R. Callen, H. B. Callen; J. Phys. and Chem. Sol. 16, 310(1960); Phys. Rev. 129, 578 (1963); A139, 455 (1965).
95. K. H. J. Buschow, A. M. Diepen, H. W. Wijn, Sol. St. Comm. 15, 903 (1974).
96. A. Deryagin, A. Ulyanov, N. Kudrevatykh, E. Varabanova, Yu. Bashkov, A. Andreev, E. Tarasov, Phys. Stat. Sol. a23, K15 (1974).
97. А. А. Казаков, А. В. Дерягин, Н. В. Кудреватых, В. А. Реймер, ФТТ 16, 3732 (1974).
98. А. С. Ермоленко, цит. в ³²⁶ сборник, т. 1, ч. 1, стр. 231.
99. Ю. П. Ирхин, Е. И. Заболоцкий, В. П. Карпенко, Е. В. Розенфельд, *ibid.* т. 5, стр. 39.
100. S. G. Sankar, V. U. S. Rao, E. Segal, W. E. Wallace, W. Frederick, H. Garrett, Phys. Rev. B11, 435 (1975).
101. J. E. Greedan, V. U. S. Rao, J. Sol. State Chem. 6, 387 (1973).
102. K. S. V. L. Narasimhan, W. E. Wallace, R. D. Hutchens, J. E. Greedan, AIP Conf. Proc., Magnetism and Magnetic Materials 18, 1212 (1974).
103. K. S. V. L. Narasimhan, W. E. Wallace, R. D. Hutchens, IEEE Trans. Magnet. **Mag-10**, 729 (1974).
104. H. P. Klein, A. Menth, AIP Conf. Proc., Magnetism and Magnetic Materials 18, 1177 (1974).
105. M. P. Dariel, U. Atzmony, Int. J. Magnet. 4, 213 (1973).
106. А. В. Дерягин, Н. В. Кудреватых, Phys. Stat. Sol. a30, K129 (1975).
107. E. Tatsumoto, T. Okamoto, H. Fujii, C. Inoue, J. de Phys. 32, C1-550 (1971).
108. А. А. Казаков, В. А. Реймер, А. В. Дерягин, Н. В. Кудреватых, ФТТ 18, 284 (1975).
109. Л. С. Ермоленко, А. В. Королёв, Письма ЖЭТФ 21, 34 (1975).
110. W. G. D. Frederick, C. W. Searle, M. Hoch, AIP Conf. Proc., Magnetism and Magnetic Materials 18, 1197 (1974).
111. J. Tsui, K. Strnat, Appl. Phys. Lett. 18, 107 (1971).
112. D. L. Martin, M. G. Benz, Cobalt 50, 11 (1971).
113. M. G. Benz, D. L. Martin, J. Appl. Phys. 42, 1534 (1971).

114. В. Я. Брянецев, В. В. Сергеев, в кн. Тезисы докладов ОНТС Минэлектротехпрома, Владимир, 1975.
115. K. Strnat, G. Hoffer, A. E. Ray, IEEE Trans, Magnet. Mag-2, 489 (1966).
116. A. E. Ray, K. J. Strnat, в кн. Редкоземельные металлы и соединения, М., «Наука», 1973, стр. 75.
117. K. J. Strnat, IEEE Trans. Magnet. Mag-8, 511 (1972).
118. C. W. Shanley, R. S. Harmer, AIP Conf. Proc., Magnetism and Magnetic Materials 18, 1217 (1974).
119. J. P. Meinrich, H. Garrett, J. Appl. Phys. 45, 1873 (1974).
120. K. H. J. Buschow, A. S. van der Goot, J. Less-Common. Metals 22, 419 (1970).
121. K. H. J. Buschow, ibid. 33, 311 (1973).
122. A. E. Clark, H. S. Belson, N. Tamagawa, E. Callen, цит. в ³²⁶ сборник, т. 4, стр. 335.
123. H. T. Savage, A. E. Clark, S. J. Pickart, J. J. Rhynne, H. A. Alperin, IEEE Trans. Magnet. Mag-10, 807 (1974).
124. J. J. Rhynne, J. H. Schelleng, N. C. Koon, Phys. Rev. B10, 4672 (1974).
125. Я. С. Шур, Труды ИФМ АН СССР 20, 111 (1958).
126. А. В. Дерягин, Кандидатская диссертация (Свердловск, ИФМ АН СССР, 1971).
127. Г. С. Кандаурова, А. В. Дерягин, Я. С. Шур, в кн. Материалы III Всесоюзной конференции по ферромагнитным сплавам, Львов, 1971, стр. 8.
128. Я. С. Шур, А. В. Дерягин, Т. В. Сысолина, Г. С. Кандаурова, ФММ 30, 908 (1970).
129. Г. С. Кандаурова, А. В. Дерягин, А. Е. Лагутин, В. Н. Бекетов, деп. ВИНТИ, № 1682-74 (1974).
130. G. S. Kandaurova, A. V. Deryagin, A. E. Lagutin, Phys. St. Sol. a27, 429 (1975).
131. J. J. Becker, J. Appl. Phys. 42, 1537 (1971).
132. A. V. Deryagin, A. I. Ulyanov, E. A. Barabanova, Yu. F. Baschkov, Phys. Stat. Sol. a23, K199 (1974).
133. А. С. Ермоленко, А. В. Королев, ФММ 36, 52 (1973).
134. Р. М. Гречишкин, Д. Д. Мишин, И. Г. Леонович, Н. В. Кудреватых, цит. в ¹¹⁶ сборник, стр. 112.
135. C. W. Searle, W. G. D. Frederick, H. J. Garrett, IEEE Trans. Magnet. Mag-9, 164 (1973).
136. H. Zijlstra, F. J. A. den Broeder, цит. в ³²⁶ сборник, т. 5, стр. 304.
137. А. В. Дерягин, Ю. Ф. Башков, Межвуз. сб. научн. тр. «Физика магнитных материалов» 1, 96 (1973); 2, 23 (1974).
138. J. Schweizer, K. Strnat, J. B. Tsui, IEEE Trans. Magnet. Mag-7, 429 (1974).
139. Y. Tawara, Japan J. Appl. Phys. 11, 1578 (1972).
140. M. G. Benz, D. L. Martin, J. Appl. Phys. 43, 4733 (1972); 43, 3165 (1972).
141. R. W. Lee, J. J. Croat, IEEE Trans, Magnet. Mag-10, 708 (1974).
142. Y. Khan, A. H. Qureshi, J. Less-Common. Metals 32, 307 (1973).
143. Е. В. Щербакowa, А. С. Ермоленко, Я. С. Шур, ФММ 35, 655 (1973).
144. Б. Г. Лившиц, Я. Л. Линецкий, А. Н. Савич, Межвуз. сб. научн. тр. «Физика магнитных материалов» 2, 48 (1974).
145. J. B. Y. Tsui, K. J. Strnat, J. Schweizer, Appl. Phys. Lett. 21, 446 (1972).
146. F. F. Westendorp, J. Appl. Phys. 42, 5727 (1971).
147. M. G. Benz, D. L. Martin, ibid. 43, 3165 (1972).
148. Б. Г. Лившиц, А. С. Лилеев, В. П. Менушенков, Изв. вузов, сер. «Черная металлургия» 11, 140 (1974).
149. A. V. Deryagin, E. A. Barabanova, A. I. Ulyanov, Phys. Stat. Sol. a31, 391 (1975).
150. А. И. Дисипри, А. В. Дерягин, А. И. Ульянов, Р. А. Агапов, С. В. Жидовинова, деп. ВИНТИ № 7570-73, Свердловск, 1973.
151. Л. М. Магат, Г. М. Макарова, М. Н. Короткова, Л. В. Солина, ФММ 37, 221 (1974).
152. А. В. Дерягин, Е. А. Барабанова, в кн. Тезисы докладов Всесоюзной конференции по физике магнитных явлений, Баку, 1975, стр. 43.
153. J. F. Nester, J. B. Schroeder, Trans. Met. Soc. AIME 233, 249 (1965).
154. J. F. Miller, A. E. Austin, J. Cryst. Growth 18, 7 (1973).
155. T. Katayama, T. Shibata, ibid, 24/25, 396 (1974).
156. D. K. Das, IEEE Trans. Magnet. Mag-5, 214 (1969).
157. M. G. Benz, D. L. Martin, Appl. Phys. Lett. 17, 176 (1970).
158. R. E. Cech, J. Appl. Phys. 41, 5247 (1970).

159. Я. С. Шур, Л. М. Магат, А. С. Ермоленко, Н. А. Решетников, В. С. Аверкиев, А. В. Дерягин, В. С. Бойденко, Е. В. Щербакова, ФММ 35, 422 (1973).
160. В. В. Сергеев, В. И. Ермолин, Т. И. Булыгина, В. П. Семян, Д. Д. Мишин, Р. М. Гречишкин, Ю. Ф. Башков, Электротехн. пром., сер. «Электротехн. матер.» 2 (19), 14 (1972).
161. A. V. Deryagin, A. I. Ulyanov, Phys. Stat. Sol. a25, K129 (1974).
162. H. J. Levinstein, H. J. Guggenheim, C. D. Capil, J. Appl. Phys. 40, 1080 (1969).
163. A. J. Kurtzing, IEEE Trans. Magnet, Mag-6, 497 (1970).
164. В. П. Никитенко, Л. М. Дедух и др., Письма ЖЭТФ 8, 470 (1968); Изв. АН СССР, сер. физ. 34, 1229, 1235 (1970); 35, 1210 (1971).
165. В. К. Власко-Власов, Л. М. Дедух, В. И. Никитенко, ЖЭТФ 65, 377 (1973).
166. D. A. Doane, C. D. Graham, AIP Proc. Conf., Magnetism and Magnet. Mat. 18, 1192 (1974).
167. В. И. Храбров, Я. С. Шур, Письма ЖЭТФ 20, 468 (1974).
168. D. V. Ratnam, W. R. Bussien, IEEE Trans. Magnet. Mag-6, 610 (1970).
169. A. I. Ulyanov, A. V. Deryagin, G. S. Kandaurova, Phys. Stat. Sol. a26, K167 (1974).
170. А. И. Ульянов, Канд. диссертация (Свердловск, УрГУ, 1975).
171. Е. В. Штольц, А. А. Глазер, Я. С. Шур, Изв. АН СССР, сер. физ. 12, 1445 (1961).
172. J. J. Becker, J. Appl. Phys. 39, 1270 (1968); 42, 1537 (1971); IEEE Trans. Magnet. Mag-7, 644 (1971).
173. D. J. Craik, Q. McInture, Phys. Lett. 21, 288 (1966).
174. Я. С. Шур, В. И. Храбров, ЖЭТФ 57, 1899 (1969).
175. В. И. Храбров, ФТТ 15, 148 (1973).
176. А. С. Ермоленко, А. В. Королев, В. И. Лагунова, Е. В. Щербакова, ФММ 38, 1001 (1974).
177. Я. С. Шур, А. А. Глазер, В. Г. Гасс, ДАН СССР 219, 67 (1974).
178. Б. Н. Филиппов, Ю. Г. Лебедев, ФММ 36, 933 (1973).
179. A. V. Deryagin, A. I. Ulyanov, Phys. Stat. Sol. a24, K11 (1971).
180. A. V. Deryagin, A. I. Ulyanov, ibid. a25, 413 (1972).
181. D. L. Martin, M. G. Benz, IEEE Trans. Magnet. Mag-8, 35 (1972).
182. А. В. Дерягин, Ю. Ф. Башков, С. В. Зуйков, Отчет по НИР, № гос. регистрации РОО8321, Свердловск, 1973.
183. D. L. Martin, цит. в ³²⁶ сборник, т. 1, ч. 2, стр. 211.
184. F. F. Westendorp, IEEE Trans. Magnet. Mag-6, 472 (1970).
185. Р. Кан, Физическое металловедение, фазовые превращения, металлография, М., «Мир», 1968.
186. E. A. Nesbitt, G. Y. Chin, P. K. Gallagher, R. C. Scherwood, J. H. Wernick, J. Appl. Phys. 42, 1530 (1971).
187. T. Okamoto, H. Fujii, C. Inoue, E. Tatsumoto, J. Phys. Soc. Japan 34, 835 (1973).
188. E. A. Nesbitt, R. H. Willens, R. C. Scherwood, E. Buchler, J. H. Wernick, Appl. Phys. Lett, 12, 361 (1968).
189. Y. Tawara, H. Sanno, Japan J. Appl. Phys. 7, 966 (1968).
190. E. A. Nesbitt, J. Appl. Phys. 40, 1259 (1969).
191. F. Hoffer, IEEE Trans. Magnet. Mag-6, 221 (1970).
192. Y. Kimura, K. Kamino, Trans. Japan Inst. Met. 11, 132 (1970).
193. H. C. Theuerer, E. A. Nesbitt, D. D. Bacon, J. Appl. Phys. 40, 2994 (1969).
194. E. A. Nesbitt, G. Y. Chin, P. K. Gabbagner, J. H. Wernick, R. C. Scherwood, ibid. 41, 1107 (1970).
195. E. A. Nesbitt, G. Y. Chin, R. C. Scherwood, J. H. Wernick, Appl. Phys. Lett. 16, 312 (1970).
196. T. Katayama, T. Shibata, Japan J. Appl. Phys. 12, 319 (1973).
197. Y. Tawara, H. Sanno, IEEE Trans. Magnet. Mag-8, 560 (1972).
198. Y. Tawara, H. Sanno, Japan J. Appl. Phys. 12, 761 (1973).
199. E. A. Nesbitt, G. Y. Chin, G. W. Hull, R. C. Scherwood, M. L. Green, J. H. Wernick, in: Magnetism and Magnetic Materials, 18th Annual (Conference Denver., Colo., 1972), pt. 1, N. Y., 1973, p. 593.
200. K. J. Strnat, IEEE Trans. Magnet. Mag-6, 182 (1970).
201. A. E. Ray, H. Mildrum, K. Strnat, R. Harmer, J. de Phys. 32, C1-554 (1971).
202. Я. С. Шур, Вестн. АН СССР, № 7, 87 (1971).
203. Г. С. Кандаурова, А. В. Дерягин, А. Е. Лагутин, ДАН СССР 219, 320 (1974).

204. J. J. V. D. Broek, H. Zilstra, IEEE Trans. Magnet. Mag-7, 226 (1970).
205. H. Zilstra, ibid. 6, 179.
206. H. R. Hilzinger, H. Kromüller, Phys. Stat. Sol. b54, 593 (1972).
207. B. Barbara, C. Beale, R. Lemaire, D. Paccard, IEEE Trans. Magnet. Mag-7, 654 (1971); J. de Phys. 32, C1-299 (1971).
208. G. T. Trammel, Phys. Rev. 131, 932 (1963).
209. H. Oesterreicher, Sol. State Comm. 14, 571 (1974); Phys. Stat. Sol. a26, K117 (1974).
210. B. Barbara, D. Gignoux, C. R. Acad. Sci. B274, 319 (1972).
211. B. Barbara, G. Fillon, D. Gignoux, R. Lemaire, Sol. State Comm. 10, 1149 (1972).
212. T. Agami, in: 17th Conference on Magnetism and Magnetic Materials, Chicago, 1971, pt. 2, 1972, p. 1457.
213. K. N. R. Taylor, G. J. Primavesi, J. Phys. F. 2, 202 (1972).
214. G. J. Primavesi, K. N. R. Taylor, ibid., p. 761.
215. K. N. R. Taylor, J. Hunter, C. A. Poldy, Редкоземельные металлы, сплавы и соединения, М., «Наука», 1973, стр. 50.
216. K. N. R. Taylor, G. J. Primavesi, J. Less-Common. Metals 29, 97 (1972).
217. K. N. R. Taylor, Phys. Lett. A35, 153 (1971).
218. J. L. Feron, R. Lemaire, D. Paccard, R. Pauthenet, C. R. Ac. Sci. B267, 371 (1966).
219. F. Kissel, W. E. Wallace, J. Less-Common. Metals 11, 417 (1966).
220. B. Barbara, C. Beale, R. Lemaire, R. Pauthenet, J. Appl. Phys. 39, 1084 (1968).
221. C. Beale, R. Lemaire, R. Pauthenet, C. R. Ac. Sci. 266, 994 (1968).
222. C. Beale, R. Lemaire, Phys. Lett. A27, 541 (1968).
223. C. Beale, R. Lemaire, D. Paccard, J. Appl. Phys. 41, 855 (1970).
224. K. H. J. Buschow, J. F. Fast, Phys. Stat. Sol. 16, 467 (1966).
225. K. H. J. Buschow, J. F. Fast, ibid. 21, 593 (1967).
226. R. S. Sherwood, H. J. Williams, J. H. Wernick, J. Appl. Phys. 35, 1049 (1964).
227. A. I. Mitsek, Phys. Stat. Sol. b59, 309 (1973); ЖЭТФ 62, 2252 (1972).
228. J. Friedel, G. Leman, S. Olszewski, J. Appl. Phys. 32, S325 (1961).
229. А. В. Королев, А. С. Ермоленко, А. Е. Ермаков, А. В. Антонов, Л. М. Марат, Г. М. Макарова, ФММ 39, 1107 (1975).
230. J. Laforest, R. Lemaire, D. Paccard, R. Pauthenet, C. R. Ac. Sci. 264, B676 (1967).
231. W. E. Wallace, J. T. Swearingen, J. Sol. State. Chem. 8, 37 (1973).
232. K. H. J. Buschow, A. S. van der Goot, Phys. Stat. Sol. 35, 515 (1969).
233. Р. П. Белов, Ферриты в сильных магнитных полях, М., «Наука», 1972.
234. С. А. Никитин, ФММ 15, 187 (1963).
235. I. S. Jacobs, P. E. Lawrence, Phys. Rev. 164, 866 (1967).