

УДК 537.638: 546.664

©1995

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ НА ТЕМПЕРАТУРНУЮ ЗАВИСИМОСТЬ НАМАГНИЧЕННОСТИ ДИСПРОЗИЯ

Х.Я.Мулюков, Г.Ф.Корзникова, С.А.Никитин

Институт проблем сверхпластичности металлов Российской академии наук,
450001, Уфа, Россия

(Поступила в Редакцию 6 декабря 1994 г.)

(В окончательной редакции 20 марта 1995 г.)

Проведено исследование температурной зависимости намагниченности диспрозия (Dy) в различных структурных состояниях. Показано, что в субмикроструктурном состоянии в Dy антиферромагнитное (АФМ) состояние не возникает и до температуры θ_2 сохраняется ферромагнитное состояние. АФМ-порядок, сформированный после отжига при 373 и 473 К, оказывается более устойчивым к воздействию магнитного поля, чем АФМ в монокристалле Dy. Высокотемпературный отжиг образца полностью восстанавливает его магнитные свойства.

Усилившийся в последние годы интерес к изучению микрокристаллических материалов обусловлен значительным отличием физических свойств этих объектов от свойств их крупнокристаллических аналогов [1,2]. Наблюдаемое отличие свойств, очевидно, объясняется как высокой дисперсностью структуры (малые размеры кристаллитов, большая объемная доля границ кристаллитов), так и значительными искажениями кристаллической структуры самих кристаллитов. Особый интерес для изучения представляют материалы с субмикроструктурной (СМК) структурой, получаемые методом интенсивной пластической деформации при комнатной температуре. Образующаяся в объеме кристаллитов высокая плотность дефектов должна приводить к существенному изменению физических свойств кристалла. Так, например, именно дефекты, содержащиеся в объеме кристаллитов, по-видимому, являются ответственными за изменение таких фундаментальных величин, как намагниченность насыщения и точка Кюри, обнаруженные в никеле и сплаве Ni-Cu с СМК-структурой [3-5].

Влияние дефектов кристаллической структуры на магнитные свойства должно быть еще значительнее в редкоземельных (РЗ) ферромагнетиках с СМК-структурой, поскольку в них ферромагнетизм обусловлен косвенным обменным взаимодействием, которое, как показано в [6], в РЗ-ферромагнетиках резко зависит от межатомного расстояния.

В целях проверки этого предположения нами проведены исследования влияния структурного состояния Dy на его магнитные свойства. В этой работе производятся результаты изучения температурной зависимости намагниченности Dy после интенсивной пластической деформации и отжига при различных температурах.

1. Материал и методика исследований

Исследования были проведены на образцах, изготовленных из Dy чистотой 99.9%. Этот элемент интересен тем, что в нем при температурах выше 77 К наблюдаются два магнитных перехода: при 85 К происходит переход ферромагнетизм–антиферромагнетизм с геликоидальной магнитной структурой, а при 179 К — антиферромагнетизм–парамагнетизм [6]. Следовательно, в одном и том же образце можно наблюдать влияние СМК-структуры как на ферромагнитное, так и на геликоидальное антиферромагнитное (ГАФМ) упорядочение. СМК-состояние структуры исследуемых образцов получалось методом интенсивной пластической деформации, описанным в [7]. Изменение структурного состояния образца и получение крупнозернистой структуры производились отжигом при различных температурах в вакууме $1.3 \cdot 10^{-3}$ Pa в течение 30 min.

Измерение температурной зависимости намагниченности ($\sigma(T)$) проводилось на одном и том же образце в различных структурных состояниях на вибрационном магнитометре в интервале температур от 77 до 290 К в магнитном поле напряженностью 320 и 1000 кА/м.

Фазовый состав образца проверялся на дифрактометре ДРОН-4 на $\text{Cu-K}\alpha$ -излучении. Микроструктура образцов исследовалась на электронном микроскопе JEM-2000EX.

2. Результаты

На рис. 1,а приведены кривые $\sigma(T)$ для состояния с СМК-структурой. Из этих данных можно выделить три очень важных особенности. Во-первых, величина намагниченности, измеренная как в слабом, так и в сильном магнитном поле, имеет малые значения ($15.2 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ при 320 кА/м и $31.0 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ при 1000 кА/м). Во-вторых, как в слабом, так и в сильном магнитном поле кривые $\sigma(T)$ имеют вид, характерный для 3d-ферромагнетиков, причем резкое уменьшение намагниченности происходит в области температур 180 К. В-третьих, повышение напряженности намагничивающего поля приводит к сильному росту намагниченности.

Отжиг образца при 373 К приводит не только к радикальному изменению хода кривых $\sigma(T)$ (рис. 1,б), но и к резкому росту величины намагниченности. Так, в поле 320 кА/м она стала равной $128 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$, что примерно в 8 раз больше ее величины, соответствующей сильнодеформированному состоянию. При этом ход кривой $\sigma(T)$, измеренной при 320 кА/м, приобрел вид, характерный для монокристаллов Dy [8]. Как видно, резкое уменьшение намагниченности здесь наблюдается в области 140 К и при 179 К на кривой возникает излом. Повышение напряженности намагничивающего поля до 1000 кА/м на этот раз не

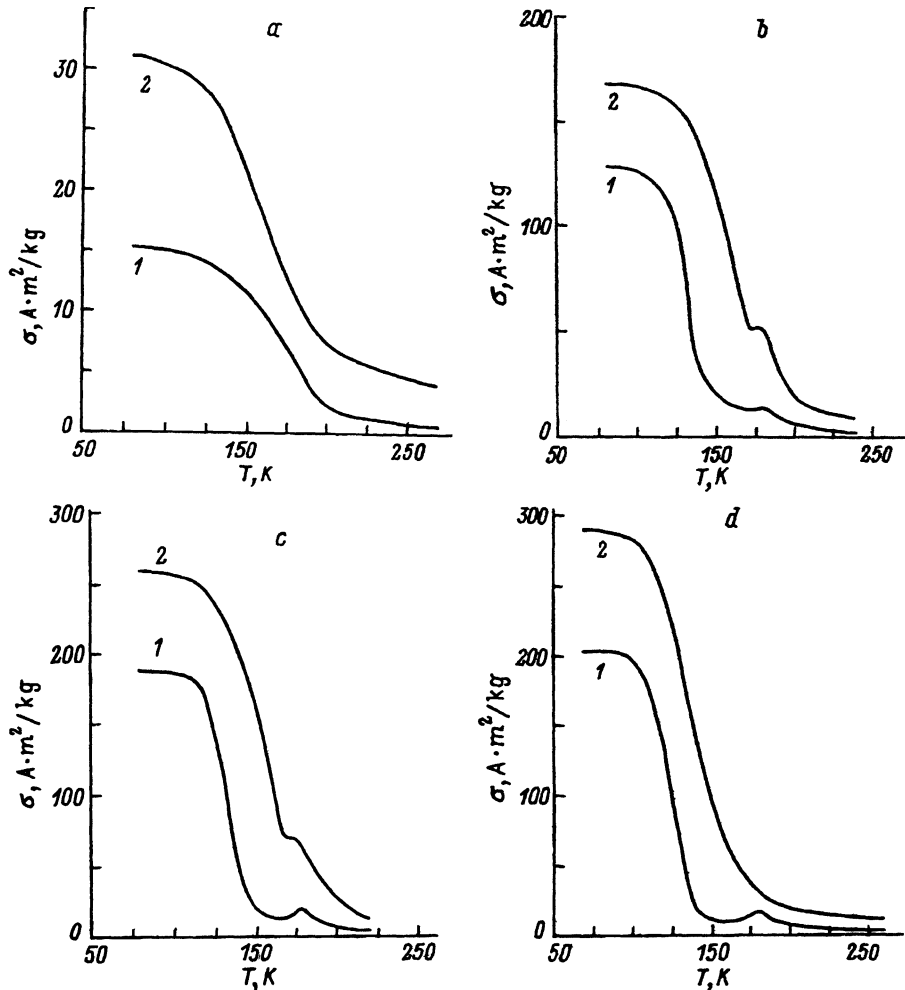


Рис. 1. Температурная зависимость удельной намагниченности Dy. H (кА/м): 1 — 320, 2 — 1000. а — сильнодеформированное состояние, б, с, d — после отжига при 373, 473, 1023 К соответственно.

вызывает столь сильного роста величины σ , как в исходном деформированном состоянии. Между тем на кривой $\sigma(T)$, измеренной в сильном магнитном поле, в области температуры Нееля образуется ступенька, хотя напряженность намагничивающего поля была выбрана выше критической.

Повышение температуры отжига до 473 К приводит к еще большему увеличению σ (рис. 1, с). Так, в поле 320 кА/м она стала равной $187 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$. В этом состоянии образца характер кривых $\sigma(T)$ в целом совпадает с кривыми, полученными в предыдущем состоянии. Однако здесь на кривой, измеренной при 320 кА/м, вместо излома образовался четкий максимум. Ступенька на кривой $\sigma(T)$ в поле 1000 кА/м и на этот раз сохранилась, хотя она стала менее четкой и сдвинутой в область низких температур.

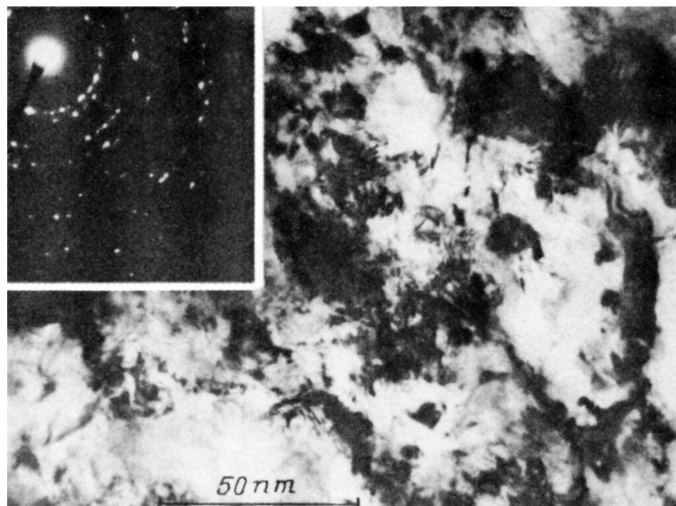


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение структуры сильнодеформированного Dy.

После отжига образца при 1023 К σ в поле 320 кА/м выросла до $203 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$, ход кривой $\sigma(T)$ при этом практически не изменился (рис. 1, *d*), если не считать некоторого сдвига участка резкого спада σ в область низких температур. Главной особенностью этого состояния является то, что на кривой $\sigma(T)$ в поле 1000 кА/м исчезла ступенька.

Рассмотрим структуру Dy, образованную в результате интенсивной пластической деформации (рис. 2). Электронно-микроскопический анализ показал, что после деформации структура сильно диспергирована и состоит из мелких фрагментов размером порядка 200 нм. Наблюдается высокая плотность дислокаций и напряжений в объеме самих кристаллитов. Средняя плотность дислокаций, оцененная по методу секущей, составляет не менее 10^{12} cm^{-2} . Хорошо видны картины муара, возникающие в результате наложения кристаллитов с различной ориентировкой. Наличие полос муара свидетельствует о сохранении кристалличности образца, а изгибы полос муара связаны с дефектами кристаллической решетки. Как видно из электронограммы, аморфизации структуры не произошло, а кольцевой характер электронограммы указывает на большие разориентировки между отдельными фрагментами.

Отжиг при 373 К приводит к некоторому снижению плотности дислокаций, но средний размер кристаллитов при этом не меняется. После отжига при 1023 К плотность дислокаций не превышает 10^8 cm^{-2} .

Рентгеноструктурный анализ показал, что в структуре деформированного образца выявляется лишь стабильная при нормальных условиях фаза с гексагональной плотноупакованной (ГПУ) решеткой. Дифрактограммы, полученные от деформированного и исходного литого образцов, практически совпадают и отличаются лишь шириной и интенсивностью линий, поэтому здесь они не приводятся. Значительное уширение пиков связано как с малым размером кристаллитов, так и с высоким уровнем внутренних напряжений, вызванных в свою очередь высокой плотностью дефектов решетки. Различное соотношение интенсивностей основных отражений на дифрактограммах свидетельствует о возникновении текстуры в результате сдвиговой деформации.

3. Обсуждение

Таким образом, полученные в этой работе результаты показывают сильное влияние структурного состояния Du на температурную зависимость намагниченности. Что может привести к столь радикальным изменениям его магнитного состояния?

Очевидно, причину наблюдаемого явления следует искать в изменении структуры исследуемого образца. Как видно из рис. 2, в процессе интенсивной пластической деформации сформировалась СМК-структура, в которой кристаллиты насыщены различного рода дефектами. Эти дефекты представляют собой локальные нарушения в дальнем порядке кристаллической решетки. Естественно, в местах нарушения регулярности кристаллической решетки будет нарушен и магнитный порядок, поскольку изменение межатомного расстояния приведет к ослаблению обменного взаимодействия. Такое объяснение сильного уменьшения σ кажется достаточно корректным, если вспомнить, что в образце после интенсивной пластической деформации ГПУ-фаза полностью сохраняется.

В пользу приведенной модели магнитного состояния деформированного образца можно привести еще один аргумент. Стабильность состояния сильнодеформированного образца чрезвычайно низка. Об этом говорят значительный рост σ и приобретение зависимостью $\sigma(T)$ вида, близкого к классическому уже после отжига при 373 К. Такие же изменения магнитных свойств происходят даже после пребывания образца при комнатной температуре в течение нескольких суток. При столь низких температурах могут релаксировать только легкоподвижные дефекты; разумеется, этому процессу должны способствовать и чрезвычайно малые размеры кристаллитов.

Второй интересной особенностью деформированного Du является то, что в нем выше температуры θ_1 не реализуется антиферромагнитный порядок. Дело, по-видимому, в том, что ГАФМ-порядок — довольно сложная система. Атомы, лежащие в одной базисной плоскости, взаимодействуя между собой, образуют ферромагнитный порядок в каждой плоскости. Взаимодействие же атомов, расположенных в ближайших базисных плоскостях, приводит к повороту магнитных моментов соседних плоскостей на некоторый угол α_0 , в результате чего возникает геликоидальная структура. Для Du α_0 изменяется от 26.5 до 43.2° в интервале температур от θ_1 до θ_2 [6]. Следовательно, для образования одного периода геликоида необходим совершенный кристалл толщиной порядка 7 нм. Из электронно-микроскопического изображения структуры (рис. 2) видно, что размеры неоднородностей имеют примерно такой же порядок. Отсюда вытекает, что в кристаллитах с размером в несколько нанометров ГАФМ-порядок не образуется. При этих же условиях образец будет ферромагнитным с точкой Кюри, равной θ_2 . Причем ферромагнетизм будет обусловлен взаимодействием атомов, расположенных в базисных плоскостях наиболее совершенной части кристаллитов.

Отжиг же образца при 373 и 473 К приводит к некоторому увеличению размеров бездефектных участков кристаллитов, в которых создаются условия для формирования геликоидального порядка. Тем не менее геликоидальный порядок, возникший в этой промежуточной структуре, оказывается более устойчивым, поскольку он не разрушается даже в поле, превышающем критическое ($H_{cr} = 880$ кА/м) [6]. Какова природа этой устойчивости, сказать пока невозможно.

Только после отжига при достаточно высокой температуре (1023 K) кривые $\sigma(T)$, измеренные как в слабом, так и в сильном магнитном поле, становятся похожими на соответствующие кривые для монокристаллов, поскольку структура образца при этом стала крупнозернистой и с низкой плотностью дефектов.

Список литературы

- [1] Gleiter H. *Nanocryst. Mater.* **33**, 223 (1989).
- [2] Abstract of 2nd Int. Conf. Nanostr. Mater. Stuttgart, Germany (Oct. 3–4, 1994). 335 p.
- [3] Mulyukov Kh.Ya., Khaphizov S.B., Valiev R.Z. *Phys. Stat. Sol. (a)* **133**, 447 (1992).
- [4] Королев А.В., Дерягин А.И., Завалишин В.А., Кузнецов Р.И. *ФММ* **68**, 672 (1989).
- [5] Королев А.В., Герасимов Е.Г., Тейтель Е.И., Шеголева Н.Н., Пилюгин В.П., Кузнецов Р.И. *ФММ* **11**, 98 (1990).
- [6] Никитин С.А. *Магнитные свойства редкоземельных металлов и сплавов*. М. (1989). 248 с.
- [7] Кузнецов Р.И., Быков В.И., Чернышов В.П. *Препринт ИФМ УНЦ АН СССР* № 4185. Свердловск (1985). 32 с.
- [8] Белов К.П., Белянчикова М.А., Левитин Р.З., Никитин С.А. *Редкоземельные ферро- и антиферромагнетики*. М. (1965). 319 с.