

05,01

Влияние стехиометрии Fe и Co на температурную стабильность магнитной анизотропии в сплавах Pr–Dy–Fe–Co–B

© Е.Н. Каблов¹, О.Г. Оспенникова¹, О.А. Баюков², О.Н. Плетнев², И.И. Резчикова¹, Р.А. Валеев¹, Д.В. Королев¹, Е.И. Куницына³, В.П. Пискорский¹, Р.Б. Моргунов^{1,3}

¹ Всероссийский институт авиационных материалов, Москва, Россия

² Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия

³ Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: morgunov2005@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 13 января 2015 г.)

Увеличение концентрации кобальта в сплавах Pr–Dy–Fe–Co–B приводит к замещению атомов Fe на атомы Co в тех атомных позициях, которые являются ближайшими соседями с редкоземельными металлами. С ростом концентрации кобальта в сплаве появляется значительное количество фаз, обогащенных бором. При самых высоких (предельных) концентрациях кобальта может происходить замещение переходных металлов бором. В результате обменное взаимодействие между магнитными подрешетками редкоземельных и переходных металлов ослабляется. Это, в свою очередь, приводит к уменьшению вклада редкоземельных ионов в магнитную анизотропию, температурная стабильность которой повышается.

1. Введение

Магнитные свойства сплавов группы RE–TM–B (RE (Rare Earth) — редкоземельные металлы, TM (Transition Metals) — переходные металлы) уникальны по величине достижимой энергии намагниченности и магнитной анизотропии [1]. Широкие возможности для замены типа редкоземельных и переходных металлов, а также вариаций их концентраций открыли в 1980-х годах новые возможности для понимания физических причин формирования магнитной анизотропии и обменного взаимодействия в металлах. Магнитотвердая фаза с тетрагональной структурой $A = \text{RE}_2(\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x})_{14}\text{B}$, изучаемая в данной работе, привлекает ее широким использованием для создания различных приборов. Температурная стабильность таких магнитов имеет большое значение для устойчивой работы измерительных и других устройств [2]. В данной работе показано, что легирование сплавов кобальтом или тяжелыми редкоземельными металлами, например, Dy может быть использовано для уменьшения чувствительности намагниченности соединений к температуре. Магнитный момент Dy^{3+} составляет $10 \mu_B$ (μ_B — магнетон Бора), и он упорядочен противоположно сонаправленным магнитным моментам Fe ($2.2 \mu_B$) и Co ($1.4 \mu_B$) [1], поэтому легирование Co оказывается предпочтительнее. Хотя интерметаллиды $\text{RE}_2(\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x})_{14}\text{B}$ (Nd–Fe–B и т.п.) исследованы достаточно подробно во всем диапазоне концентраций кобальта, магнитотвердые материалы на их основе являются достаточно новыми, резко отличаясь от существующих магнитов Nd–Fe–B уже тем, что попадают в фазовую диаграмму RE–Co–B [3]. Замена Fe на Co в них приводит к изменению температурных зависимостей намагниченности насыщения (I_S), как

материала в целом, так и его магнитных подрешеток [4]. Поэтому важно знать, в какие узлы элементарной ячейки $A = \text{RE}_2(\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x})_{14}\text{B}$ помещается Co. Ответ на этот вопрос в нашей работе дает ядерная гамма-резонансная спектроскопия.

Другим резким отличием системы $\text{RE}_2(\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x})_{14}\text{B}$ от системы Nd–Fe–B является большая доля фазы с высоким содержанием бора типа $\text{RE}(\text{Fe},\text{Co})_4\text{B}$, наличие которой приводит к диффузии бора между фазой $\text{RE}(\text{Fe},\text{Co})_4\text{B}$ и фазой A и объясняет уменьшение до нуля величины коэрцитивной силы H_c при высоком содержании Co [5]. Однако, исследования роли диффузии бора в системах типа $(\text{Pr},\text{Dy})_x - (\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x})_{1-x} - \text{B}$ в литературе не представлены, хотя о его аномальной диффузионной подвижности в сплавах FeCoB, используемых в спинтронике, достоверно известно [6,7]. В соответствии с литературными данными [1] можно ожидать, что высокие концентрации кобальта в нашей серии образцов будут способствовать присутствию в образце дополнительных фаз с высоким содержанием бора. Это, в свою очередь, приводит к межфазной диффузии бора и его встраиванию в узлы подрешетки TM основной магнитной фазы $(\text{Pr},\text{Dy})_2(\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x})_{14}\text{B}$ с ближайшими соседями редкоземельными ионами [1]. Описанный процесс может приводить к разрыву обмена между TM и RE-подрешетками ферритмагнетика и стабилизации магнитной анизотропии.

Цели настоящей работы заключались в исследовании заселенности узлов атомами железа в подрешетке переходных металлов сплавов Pr–Dy–Fe–Co–B в широком диапазоне концентраций кобальта вплоть до предельно высоких концентраций, а также в обнаружении сопутствующих изменений магнитной анизотропии и ее температурной стабильности.

Химический состав и заселенность атомных позиций ионами Fe в подрешетке ТМ

Номер образца	Состав спеченного материала, at.%	Состав фазы А $RE_2(Fe_xCo_{1-x})_{14}B$, at.%	Заселенность ионами Fe узлов соединения $RE_2(Fe_xCo_{1-x})_{14}B$, %					
			16k ₁	16k ₂	8j ₁	8j ₂	4e	4c
1	(Nd _{0.01} Pr _{0.99}) _{14.5} (Fe _{0.13} Co _{0.87}) _{80.0} B _{5.5}	Pr ₂ (Fe _{0.17} Co _{0.83}) ₁₄ B	19.6	16.1	4.8	32.1	14.9	12.5
2	(Pr _{0.70} Dy _{0.30}) _{15.3} (Fe _{0.48} Co _{0.52}) _{79.7} B _{14.0}	(Pr _{0.66} Dy _{0.34}) ₂ (Fe _{0.51} Co _{0.49}) ₁₄ B	25.9	27.5	13.0	17.8	1.6	14.2
3	(Pr _{0.72} Dy _{0.28}) _{14.5} (Fe _{0.5} Co _{0.5}) _{74.3} B _{11.2}	(Pr _{0.68} Dy _{0.32}) ₂ (Fe _{0.53} Co _{0.47}) ₁₄ B	30.6	27.7	9.7	15.3	11.0	5.6
4	(Pr _{0.76} Dy _{0.24}) _{12.9} (Fe _{0.53} Co _{0.47}) _{81.6} B _{5.5}	(Pr _{0.72} Dy _{0.28}) ₂ (Fe _{0.56} Co _{0.44}) ₁₄ B	26.8	28.1	13.4	18.3	4.9	8.5
5	(Nd _{0.03} Pr _{0.55} Dy _{0.26} Ce _{0.16}) _{12.8} (Fe _{0.55} Co _{0.45}) _{81.3} B _{6.0}	(Pr _{0.58} Dy _{0.30} Co _{0.12}) ₂ (Fe _{0.58} Co _{0.42}) ₁₄ B	33.7	23.2	16.9	11.5	7.3	7.3
6	(Nd _{0.22} Pr _{0.22} Dy _{0.38} Ce _{0.18}) _{15.1} (Fe _{0.68} Co _{0.32}) _{77.6} B _{7.3}	(Nd _{0.22} Pr _{0.22} Dy _{0.43} Ce _{0.13}) ₂ (Fe _{0.69} Co _{0.31}) ₁₄ B	35.4	27.0	10.3	16.0	9.1	2.2
7	(Pr _{0.42} Dy _{0.38} Gd _{0.2}) _{12.9} (Fe _{0.7} Co _{0.3}) _{81.3} B _{5.8}	(Pr _{0.39} Dy _{0.41} Gd _{0.20}) ₂ (Fe _{0.69} Co _{0.31}) ₁₄ B	33.0	24.8	13.4	13.4	9.2	6.3

2. Методика экспериментов и приготовление образцов

Исследования проводили на спеченных материалах (Pr,Dy)–(Fe_xCo_{1-x})–B, приготовленных по порошковой технологии. Технология изготовления представлена в работах [8,9]. Химические составы исследованных образцов даны в таблице. Мессбауэровские измерения проведены при комнатной температуре на спектрометре MC-1104Ем с источником Co⁵⁷(Cr) на порошковых образцах, распределенных в слое с плотностью ~ 10 mg/cm². Расшифровка спектра проводилась построением модельного спектра и его последующей подгонкой к экспериментальному спектру путем варьирования набора параметров сверхтонкого расщепления. Изомерный химический сдвиг (*IS*) дан относительно α-Fe. Магнитные измерения проводили на SQUID магнетометре PPMS-6000 (Quantum Design) в температурной области 4.2–300 К в полях до 90 кОе на спеченных образцах, имеющих сферическую форму.

3. Экспериментальные результаты

Мессбауэровские спектры, показанные на рис. 1, представляют собой наложение шести секстетов в соответствии с числом кристаллографических неэквивалентных узлов, характерных для интерметаллида RE₂Fe₁₄B [10]. Следует подчеркнуть, что шесть неэквивалентных узлов характерны для соединений RE₂Fe₁₄B независимо от вида RE и степени легирования кобальтом. При подгонке модельного спектра к экспериментальному спектру потребовалось введение дополнительного секстета с малой величиной сверхтонкого поля *H_n*, вероятно, соответствующего в примесной фазе RE(Fe,Co)₄B [9,11], а также квадрупольного дублета малой интенсивности, характеризующего парамагнитную примесь. Параметры, извлеченные из аппроксимации спектров, приведены в таблице. Отчетливо видно, что с ростом концентрации кобальта заметно падают заселенности узлов 16k₁, 16k₂, 8j₁ за счет роста заселенностей узлов 8j₂, 4e и 4c, соседствующих с редкоземельными ионами.

На рис. 2 приведены вариации сверхтонкого поля *H_n* на ядрах железа (в разных его шести позициях),

а также величины *H_n* в фазе RE(Fe,Co)₄B по мере увеличения концентрации железа и соответствующего уменьшения концентрации кобальта. Видна тенденция к росту сверхтонкого поля для всех типов узлов железа,

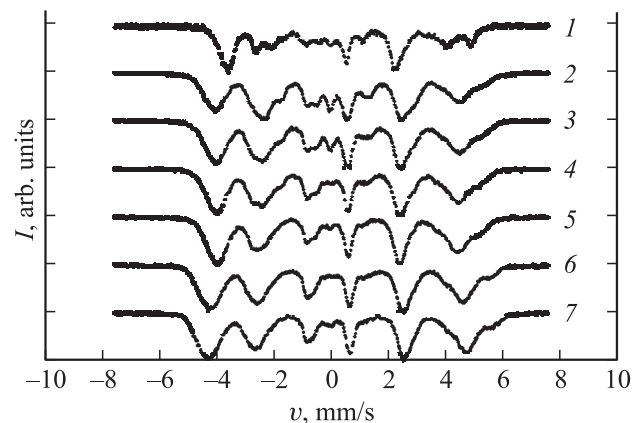


Рис. 1. Мессбауэровские спектры образцов 1–7 (см. номера образцов в таблице) при 300 К.

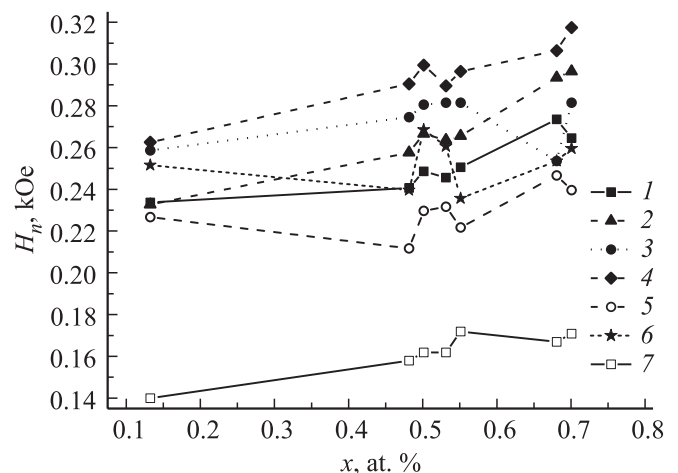


Рис. 2. Зависимости сверхтонкого поля на ядрах Fe в шести неэквивалентных позициях фазы RE₂(Fe_xCo_{1-x})₁₄B от содержания железа в спеченных материалах при T = 300 К: 1 – 16k₁, 2 – 16k₂, 3 – 8j₁, 4 – 8j₂, 5 – 4e, 6 – 4c. Сверхтонкое поле на ядре фазы (Pr,Dy)(Fe,Co)₄B – 7.

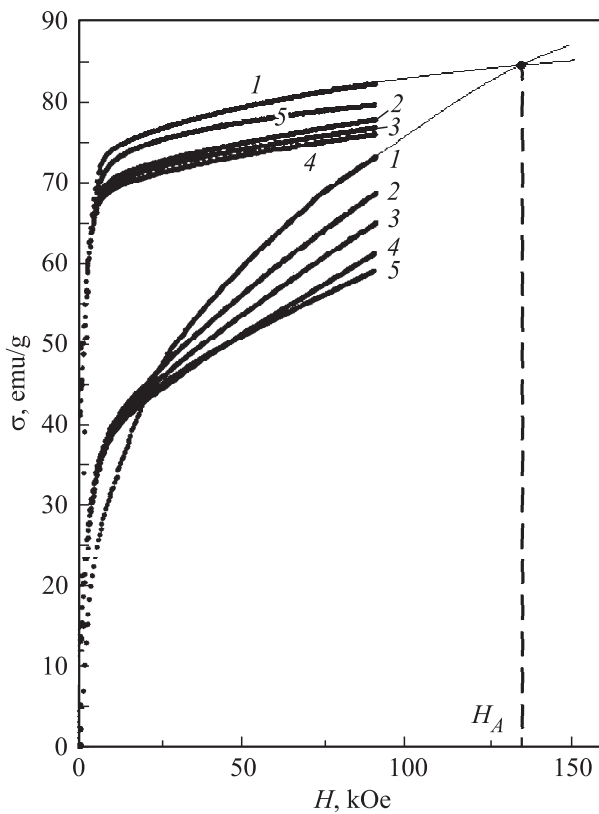


Рис. 3. Полевые зависимости намагниченности материала $(Pr_{0.70}Dy_{0.30})_{15.3}(Fe_{0.48}Co_{0.52})_{79.7}V_{14.0}$, измеренные при разных температурах параллельно (верхняя группа кривых) и перпендикулярно текстуре (нижняя группа кривых) при: 1 — 300, 2 — 200, 3 — 150, 4 — 100, 5 — 50, 6 — 4.2 К. Сплошными линиями показана экстраполяция полевых зависимостей в область их пересечения для определения поля анизотропии H_A .

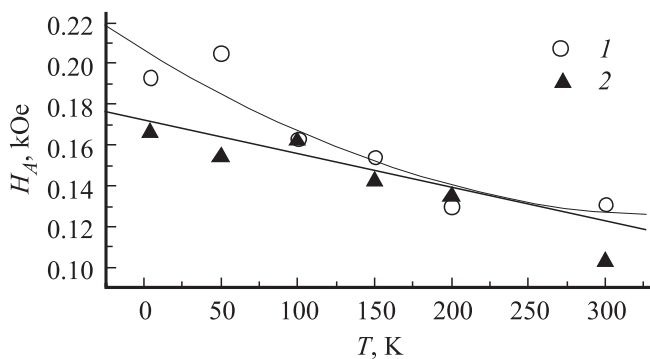


Рис. 4. Температурные зависимости поля анизотропии спеченных материалов. 1 — $(Pr_{0.70}Dy_{0.30})_{15.3}(Fe_{0.48}Co_{0.52})_{79.7}V_{14.0}$, 2 — $(Pr_{0.85}Dy_{0.15})_{16.5}(Fe_{0.17}Co_{0.83})_{69.4}V_{14.1}$.

за исключением узлов 4e и 4c, для которых небольшой скачок H_n наблюдается лишь при очень высоких концентрациях Fe.

На рис. 3 представлены зависимости намагниченности от магнитного поля, измеренные параллельно и перпендикулярно текстуре при температурах 4.2–300 К

в исследуемой серии образцов. Кривые намагничивания экстраполировали в область их пересечения. Далее по точке пересечения соответствующих кривых, измеренных параллельно и перпендикулярно текстуре, находили величину поля анизотропии H_A . Температурные зависимости поля $H_A(T)$, полученного вышеописанным способом для двух сплавов с различным содержанием кобальта, показаны на рис. 4. Как видно из рис. 4, в диапазоне температур 4.2–300 К величина H_A для образца $(Pr_{0.70}Dy_{0.30})_{15.3}(Fe_{0.48}Co_{0.52})_{79.7}V_{14.0}$ уменьшается на $45 \pm 2\%$, в то время как для образца $(Pr_{0.85}Dy_{0.15})_{16.5}(Fe_{0.17}Co_{0.83})_{69.4}V_{14.1}$ это уменьшение составляет $32 \pm 2\%$. Таким образом, наблюдается ослабление температурной зависимости поля анизотропии с ростом концентрации кобальта.

4. Обсуждение

Если в соединениях $RE_2Fe_{14}V$ редкоземельный ион выбирается таким образом, что его орбитальный момент равен нулю ($RE = Ce^{4+}, Gd^{3+}, Lu^{3+}, Y^{3+}, La^{3+}$), поле H_A в области 4.2–300 К практически не зависит от температуры. Если же выбрать ион с отличным от нуля магнитным моментом, например Pr^{3+} , то величина H_A уменьшается в пять раз при нагреве от 4.2 до 300 К [12,13]. Это говорит о том, что именно вклад магнитной подрешетки редкоземельных ионов управляет величиной магнитной анизотропии и ее чувствительностью к температуре.

В группе соединений $RE_2TM_{14}V$ величина константы анизотропии (K_1^S) может быть записана следующим образом [14]:

$$K_1^S = K_1^{RE} + K_1^{TM}.$$

Здесь K_1^{RE} и K_1^{TM} константы анизотропии первого порядка соответствующих подрешеток RE и TM [14]. Вклад K_1^{RE} в величину K_1^S (при $T = 300$ К) составляет 86% для Pr, 95% для Dy, 81% для Nd [14].

Замена ближайших ионов Fe, связанных с ионами Pr и Dy обменным взаимодействием, на ионы кобальта ослабляет обменную связь между RE- и TM-подрешетками. Напротив, для Co характерно усиление обменного взаимодействия и магнитной анизотропии. Однако это противоречит полученным нами результатам.

Поэтому более реалистично выглядит версия о том, что в материалах с высоким содержанием Co (где наблюдается значительное количество фаз с высоким содержанием бора [1,5]) в результате диффузии бора между фазами и внутри фаз происходит замещение ионов Fe, Co на бор в ближайшем окружении иона RE основной магнитной фазы $(Pr,Dy)_2(Fe_xCo_{1-x})_{14}V$. В этом случае обменная связь между подрешетками редкоземельных и переходных металлов также должна была бы ослабляться, приводя к ослаблению температурной зависимости поля анизотропии.

5. Выводы

Таким образом, в спеченных материалах Pr–Dy–Fe–Co–B с предельно высоким содержанием кобальта установлены заселенности кристаллографически неэквивалентных узлов ионами Fe в основной фазе $RE_2(Fe_xCo_{1-x})_{14}B$ и их зависимости от концентрации кобальта. Это приводит к росту концентрации фаз с высоким содержанием бора и возможности замещения переходных металлов бором. Такое замещение ослабляет обменную связь между редкоземельной подрешеткой и подрешеткой переходных металлов, что приводит к улучшению температурной стабильности поля анизотропии в области 4.2–300 К.

Список литературы

- [1] J.F. Herbst. *Rev. Mod. Phys.* **63**, 819 (1991).
- [2] Е.Н. Каблов, В.П. Пискорский, Р.А. Валеев. *Металлы* **4**, 49 (2014).
- [3] C.N. Christodoulou, T.B. Massalski, W.E. Wallace. *J.Phase Equilibria* **14**, 1, 31 (1993).
- [4] M. Rani, R. Kamal. *J. Magn. Mater.* **66**, 379 (1987).
- [5] Е.Н. Каблов, В.П. Пискорский, Р.А. Валеев, О.Г. Оспенникова, И.И. Резчикова, Н.С. Моисеева. *Металлы* **4**, 53 (2014).
- [6] G.V. Swamy, H. Pandey, A.K. Srivastava, M.K. Dalai, K.K. Maurya, A. Rashmi, R.K. Rakshit. *AIP Advances* **3**, 072 129 (2013).
- [7] H. Kurt, K. Rode, K. Oguz, M. Boese, C.C. Faulkner, J.M.D. Coey. *Appl. Phys. Lett.* **96**, 262 501 (2010).
- [8] А.Ф. Петраков, В.П. Пискорский, Г.С. Бурханов, М.В. Репина, С.И. Иванов. *Металловедение и термическая обработка металлов* **7**, 3 (2012).
- [9] В.П. Пискорский, Г.С. Бурханов, О.Г. Оспенникова, Р.А. Валеев, И.С. Терешина, Е.А. Давыдова. *Металлы* **3**, 84 (2010).
- [10] J.F. Herbst, J.J. Croat, F.E. Pinkerton, W.B. Yelon. *Phys. Rev. B* **29**, 4176 (1984).
- [11] Y. Gros, F. Hartmann-Boutron, C. Meyer, M.A. Fremy, P. Tenaud. *J. Magn. Mater.* **74**, 319 (1988).
- [12] R. Grossinger, X.K. Sun, R. Eibler, K.H.J. Buschow, H.R. Kirchmayr. *J. Magn. Mater.* **58**, 55 (1986).
- [13] C. Abache, H. Oesterreicher. *J. Appl. Phys.* **57**, 4112 (1985).
- [14] R.J. Radwanski, J.J.M. Franse. *Phys. Rev. B* **36**, 8616 (1987).