

05,01

Магнитные свойства сплавов CoFeB, легированных Dy и Pr

© Е.Н. Каблов¹, О.Г. Оспенникова¹, В.П. Пискорский¹, Р.А. Валеев¹, Д.В. Королев¹,
О.В. Коплак², Е.И. Куницына², А.Д. Таланцев², Р.Б. Моргунов^{1,2}

¹Всероссийский институт авиационных материалов,
Москва, Россия

²Институт проблем химической физики РАН,
Черноголовка, Россия

E-mail: morgunov2005@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 27 ноября 2014 г.)

Методом газового распыления созданы порошки ферритмагнитного сплава CoFeBDyPr. Отжиг при 900°C приводит к рекристаллизации аморфной фазы в кристаллическую фазу (Pr,Dy)₂Fe₇Co₇B, что изменяет магнитные свойства сплава (наблюдается уменьшение коэрцитивной силы, изменение формы петли магнитного гистерезиса и др.). Температурные зависимости остаточной намагниченности и спектры Мессбауэра зависят от размера частиц, что свидетельствует о вкладе приповерхностных магнитных состояний фазы иного химического состава, идентифицированного методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии в частицах с размером менее 10 нм. Уменьшение диполь-дипольного взаимодействия между частицами в образце, где они разбавлены в твердой органической матрице (эйкозане), приводит к изменению формы петли гистерезиса. Устранение механической подвижности частиц в эйкозане значительно увеличивает коэрцитивную силу (до 2.5 раз).

Работа поддержана РФФИ (грант № 13-07-12027 офи_м).

1. Введение

Сплавы CoFeB широко известны как спинтронический материал, обеспечивающий высокую спиновую поляризацию носителей заряда [1] и используемый для создания сенсоров магнитного поля и элементов магнитной памяти (MRAM), основанных на эффекте гигантского магнитосопротивления [2,3], и спиновых инжекторов в структурах ферромагнетик–полупроводник–ферромагнетик [1]. Одна из причин, по которым этот класс материалов используется в гетероструктурах, обеспечивающих спин-зависимый туннельный ток, заключается в наличии в них перпендикулярной анизотропии, создающей условия для намагничивания пленок вдоль их поверхности. Известно, что кристаллическая анизотропия зависит от типа и концентрации примеси бора и других примесей [4,5]. Поэтому один из путей оптимизации свойств сплавов CoFeB для целей спинтроники — внесение примесей редкоземельных металлов. Кроме того, наночастицы CoFeB используются для создания приборов наноманитной логики [6] и в устройствах диагностики и терапии в медицине (изготовление сенсоров, гипертермия и т.п.) [7]. Еще одна причина интереса к созданию новых модификаций сплавов CoFeB заключается в том, что эти материалы являются исключительно удачной основой для термостабильных магнитов, сохраняющих намагниченность с точностью до 0.1% в температурном интервале шириной 100 К вблизи комнатной температуры [8]. В литературе примеры создания сплавов CoFeB, легированных редкоземельными металлами, довольно редки [9], а первые образцы такого типа были созданы в ВИАМ [10–16].

Несмотря на предпринятые усилия, остались неясными вклад поверхностных состояний, роль отжига, размера образцов и взаимодействия между частицами порошков в формировании макроскопических магнитных свойств сплавов. При изучении температурных зависимостей намагниченности были в основном получены данные для температур выше 300 К, а низкотемпературные исследования магнетизма, способные пролить свет на физические механизмы намагниченности, практически отсутствуют. Поэтому цель работы заключается в создании порошков CoFeBDyPr и анализе роли размеров частиц и взаимодействия между ними, поверхностных состояний и отжига образцов в формировании их макроскопических магнитных свойств, а также в установлении чувствительности локального окружения атомов Fe к перечисленным факторам.

2. Методика экспериментов

Подробное описание технологии создания сплава CoFeB, легированного Dy и Pr, и его микрочастиц различного размера, полученных газораспылительным методом, приводится в [10]. Сплавы были выплавлены в вакуумной индукционной печи. Микрочастицы получались путем распыления расплава в инертной атмосфере аргона. Анализ локального химического состава проводился методом микрорентгеновского анализа с помощью спектрометра „Superprob-733“ (JСМА-733, JEOL), позволяющего исследовать образцы на глубине до 1 мкм, т.е. практически в объеме образца. Точный химический состав (с точностью 2%) определялся по интенсивности вторичного рентгеновского излучения

Химический состав и размеры частиц в образцах

Образец	Содержание, mass%/at.%					Размер гранул, μm
	Pr	Dy	Fe	Co	B	
№ 1 („объем“)	15.5/7.5	15.19/6.3	43.05/51.5	25.15/28	1.11/6.7	20–160
№ 2 („объем“)	15.5/7.5	15.19/6.3	43.05/51.5	25.15/28	1.11/6.7	0–10
№ 2 („поверхность“ до отжига)	–/21.35	–/12.19	–/40.94	–/19.01	–/6.5	0–10
№ 2 („поверхность“ после отжига)	–/18.88	–/9.62	–/45.66	–/21.27	–/4.56	0–10
№ 3 („объем“)	17.38/8.4	12.47/5.1	37.39/44.5	31.64/35	1.12/7	40–80
№ 4 („объем“)	17.38/8.4	12.47/5.1	37.39/44.5	31.64/35	1.12/7	0–10

элементов (кроме бора) с учетом поправок на квантовый выход и глубину проникновения излучения, а также на коэффициенты отражения возбуждающих первичных электронов и флуоресценцию вторичного излучения. В таблице представлены химические составы исследуемых образцов № 1–4, определенные этим способом, а также результаты определения химического состава в приповерхностных слоях образца № 2 методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (на глубине менее 1 nm).

Всего в настоящей работе исследована серия из шести образцов (см. таблицу), различающихся процентным соотношением компонентов сплава, размером частиц и способом упаковки порошка (диспергированный в органическом наполнителе — эйкозанае — либо концентрированный порошок без эйкозана).

Химический состав приповерхностных слоев микрочастиц (глубина < 1 nm) был определен методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) в вакууме 10^{-9} mbar с помощью спектрометра SPECS, PHOIBOS-Hsa 3500 с Mg-анодом (линия K_{α} при 1253.6 eV). Фотоэлектроны регистрировались полусферическим детектором VSW диаметром 150 mm. Все энергии были откалиброваны по линии углерода 1s при 284.6 eV. Анализ и обработка спектров производились с помощью программы Casa XPS. Поскольку метод РФЭС дает информацию лишь о поверхностных слоях, наблюдалось естественное присутствие кислорода и углерода в спектрах поверхности микрочастиц. Относительные концентрации основных элементов на поверхности приведены в таблице для образца № 2 („поверхность“).

Рентгеновские дифрактограммы были получены на дифрактометре ДРОН-3М в излучении Co $K_{\alpha 2}$. Спектры θ – 2θ были записаны при фокусировке по методу Брэгга–Брентано при 300 K в диапазоне уг-

лов $2\theta = 10$ – 100° . Линии были проиндексированы в программе Match с использованием базы данных Crystallography Open Database. Калибровка спектрометра была проведена на образцах SiO_2 .

Мессбауэровские спектры поглощения ^{57}Fe были записаны для неориентированных образцов при $T = 290$ K в режиме постоянного ускорения с помощью преобразователя WissEl. В качестве источника использовался ^{57}Co в матрице Rh. В качестве калибровочных образцов использовались образцы α -Fe.

Намагниченность в постоянном магнитном поле M была измерена с помощью магнитометра (MPMS 5XL Quantum design). Измерения проводились при температурах от 2 до 350 K в магнитных полях до $H = 50$ kOe. Температурные зависимости $M(T)$ были получены при нагревании образца от 2 до 300 K после охлаждения в нулевом поле и в поле 1 T. Намагниченность образца в переменном поле была исследована при частотах переменного AC-поля от 1 до 1400 Hz и температурах от 2 до 350 K при амплитуде переменного поля 4 Oe. Основные данные приведены для неотожженных образцов, если это не оговорено специально.

3. Экспериментальные результаты их обсуждение

3.1. Рентгеновские дифрактограммы и фазовый состав „as grown“ и отожженных образцов. Спектр неотожженного образца № 2 содержит вклады сплавов $(\text{Pr,Dy})_2\text{Fe}_7\text{Co}_7\text{B}$, $(\text{FeCo})_3\text{B}$ и α -Fe, линии которых отмечены точками разного типа (рис. 1, a). Подобные спектры наблюдались ранее в системах PrDyFeCoBZr [17]. Кроме того, имеется несколько дополнительных линий, отмеченных звездочками и светлыми треугольниками (их доля не превышает 2%),

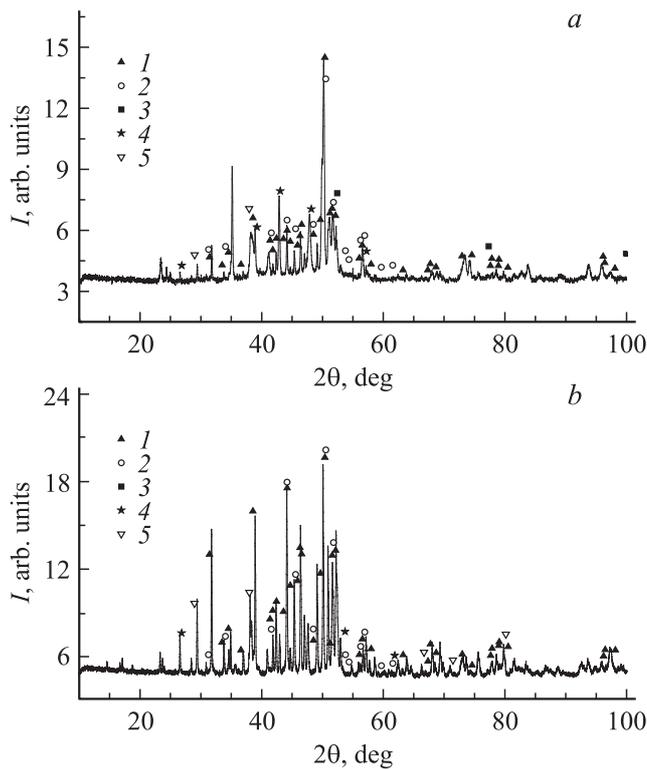


Рис. 1. Спектры рентгеновской дифракции образца № 2 до (a) и после (b) отжига при температуре 900°C. 1 — (Pr,Dy)₂Fe₇Co₇B, 2 — (FeCo)₃B, 3 — α-Fe, 4 — Pr₂Fe₁₄B, 5 — Fe₃B.

которые могут соответствовать сплавам Pr₂Fe₁₄B и Fe₃B [18]. В неотожженном состоянии наблюдаются два типа линий, значительно различающихся по ширине (рис. 1, a). Ширина линий зависит от двух параметров: внутренних напряжений и размеров частиц. Уширение линии, связанное с размером частиц, обычно начинает проявляться, если размер кристаллита меньше 0.5 μm. Это может означать, что имеются два типа частиц, различающихся размерами либо внутренними напряжениями. Кроме того, сравнительно узкие линии спектра рентгеновской дифракции лежат на гало, которое является признаком аморфной фазы.

После отжига спектр сильно изменяется (рис. 1, b). Исчезает гало, соответствующее аморфной фазе, в результате рекристаллизации при 900°C, остальные линии сужаются, а их интенсивность возрастает. Спектр отожженного образца № 2 состоит в основном из линий соединения (Pr,Dy)₂Fe₇Co₇B. Кроме того, он содержит три дополнительные линии, отвечающие межплоскостным расстояниям 4.427, 2.554, 2.212 Å (см. линии, помеченные звездочками на рис. 1, b). По-видимому, эти линии принадлежат сплаву Pr₂Fe₁₄B. Поскольку все перечисленные сплавы хорошо известны, исходя из полученных данных о фазовом составе можно ожидать, что в результате отжига изменятся и магнитные свойства исследуемого соединения.

Спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии образца № 2 (для примера) до и после отжига представлены на рис. 2. Они содержат линии электронных переходов на внутренних оболочках (core-shell) атомов Pr(3d), Co(2p), Fe(2p), Dy(4d), B(1s). Оценка концентраций этих элементов в поверхностном слое (см. таблицу) показывает, что соотношение концентраций является иным, чем в объеме, и меняется в результате отжига. В частности, значительно уменьшается концентрация легко диффундирующего бора на поверхности частиц в отожженных кристаллах. Кроме того, расщепление линии железа (появление ступеньки при E = 707 eV, см. вставки на рис. 2, a и b) означает выделение чистой металлической фазы или оксида железа на поверхности [19,20]. Максимумы при 726 и 712 eV в спектре Fe (вставки на рис. 2) отвечают ионам Fe³⁺ и Fe²⁺ соот-

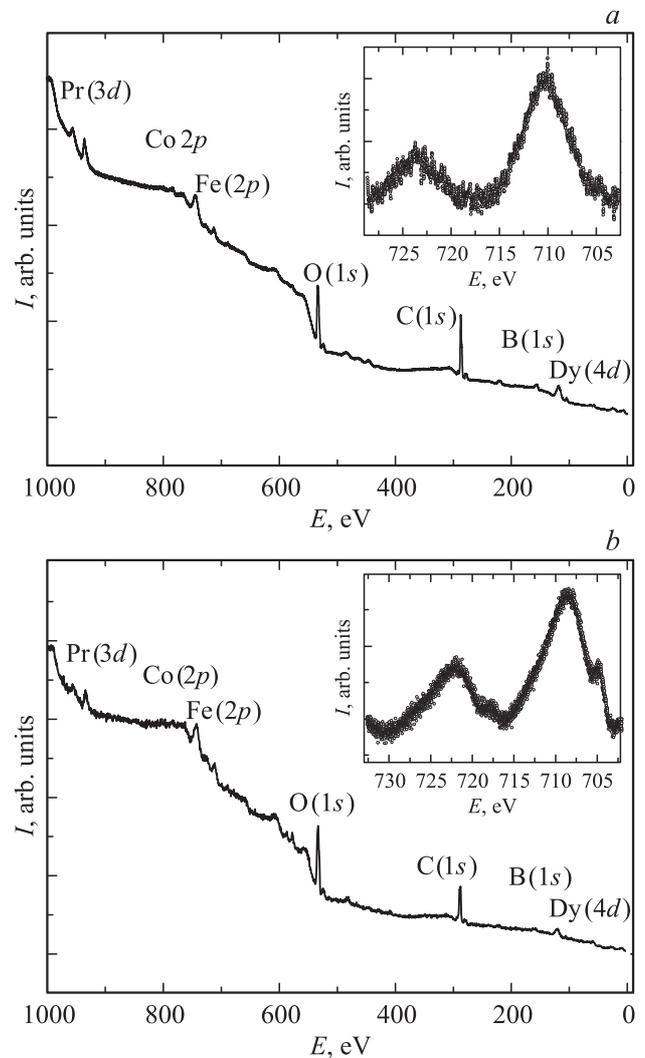


Рис. 2. Спектр рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии образца № 2 при 300 К. a — до отжига, b — после отжига. Показано соответствие электронных переходов различным атомам. На вставках — фрагменты обзорного спектра, соответствующие уровню Fe (2p).

ветственно. Таким образом, не исключено, что в случае мелких частиц с размерами $0-10\ \mu\text{m}$ поверхностный слой может изменять магнитные свойства по сравнению с наблюдаемыми для крупных частиц.

3.2. Влияние отжига и размера частиц на их магнитные свойства. Магнитный гистерезис образца № 2 при $T = 2\ \text{K}$ показан на рис. 3, *a*. Коэрцитивная сила составляет $0.71\ \text{kOe}$, а намагниченность насыщения в максимально доступном поле $5\ \text{T} - 1.1\ \mu\text{B}$ (штриховая горизонтальная линия). Чтобы пересчитать намагниченность на одну формульную единицу (см. таблицу, образец № 2, „объем“), было учтено, что орбитальный и спиновый моменты каждого атома в сплавах данного типа создают эффективные магнитные моменты: Pr — $3.3\ \mu\text{B}$, Dy — $10\ \mu\text{B}$, Fe — $2.2\ \mu\text{B}$, Co — $1.5\ \mu\text{B}$, а в магнитоупорядоченном ферримагнитном состоянии магнитный момент Dy направлен противоположно взаимно сонаправленным магнитным моментам Pr, Co, Fe. В результате при учете атомных долей элементов, указанных в таблице для объема (т.е. определенных методом микрорентгеноспектрального анализа), получается ожидаемый эффективный магнитный момент на одну формульную единицу $1.106\ \mu\text{B}$, что практически совпадает с экспериментально полученной намагниченностью насыщения, приведенной к числу формульных единиц (рис. 3, *a*). Так же обстоит дело с намагниченностью насыщения в других образцах (№ 1, 3, 4). Если использовать концентрации элементов, определенные в приповерхностных слоях методом РФЭС (см. таблицу, образец № 2, „поверхность“), то экспериментально определенный магнитный момент (в предположении того же типа магнитной упорядоченности) получается равным $0.62\ \mu\text{B}$ (сплошная горизонтальная линия), что свидетельствует о существенной модификации поверхностных состояний, иных концентрациях атомов либо об изменении типа магнитной упорядоченности в приповерхностных слоях.

На рис. 3, *b* показана петля гистерезиса образца № 2 при $300\ \text{K}$, для которой характерна примерно такая же намагниченность насыщения $1.1\ \mu\text{B}$, что и при $T = 2\ \text{K}$, однако коэрцитивная сила H_c становится равной $0.41\ \text{kOe}$ при $300\ \text{K}$ (против $0.71\ \text{kOe}$ при $2\ \text{K}$). Рис. 3, *b* демонстрирует также различие параметров магнитного гистерезиса в образце № 2 до и после отжига в течение получаса при $T = 900^\circ\text{C}$. Видно, что коэрцитивная сила после отжига уменьшается до $0.25\ \text{kOe}$ при практически неизменной намагниченности насыщения. Очевидно, что это уменьшение связано с преобразованием фазового состава образца после отжига, о котором можно судить по спектрам рентгеновской дифракции (рис. 1).

Значительное влияние на петлю гистерезиса оказывает также способ приготовления образца. На рис. 3, *c* показаны для сравнения петли магнитного гистерезиса образца № 1 в двух формах: 1) концентрированный (непрессованный) исходный порошок; 2) растворенный и диспергированный в эйкозаноле в объемных долях $1 : 5$.

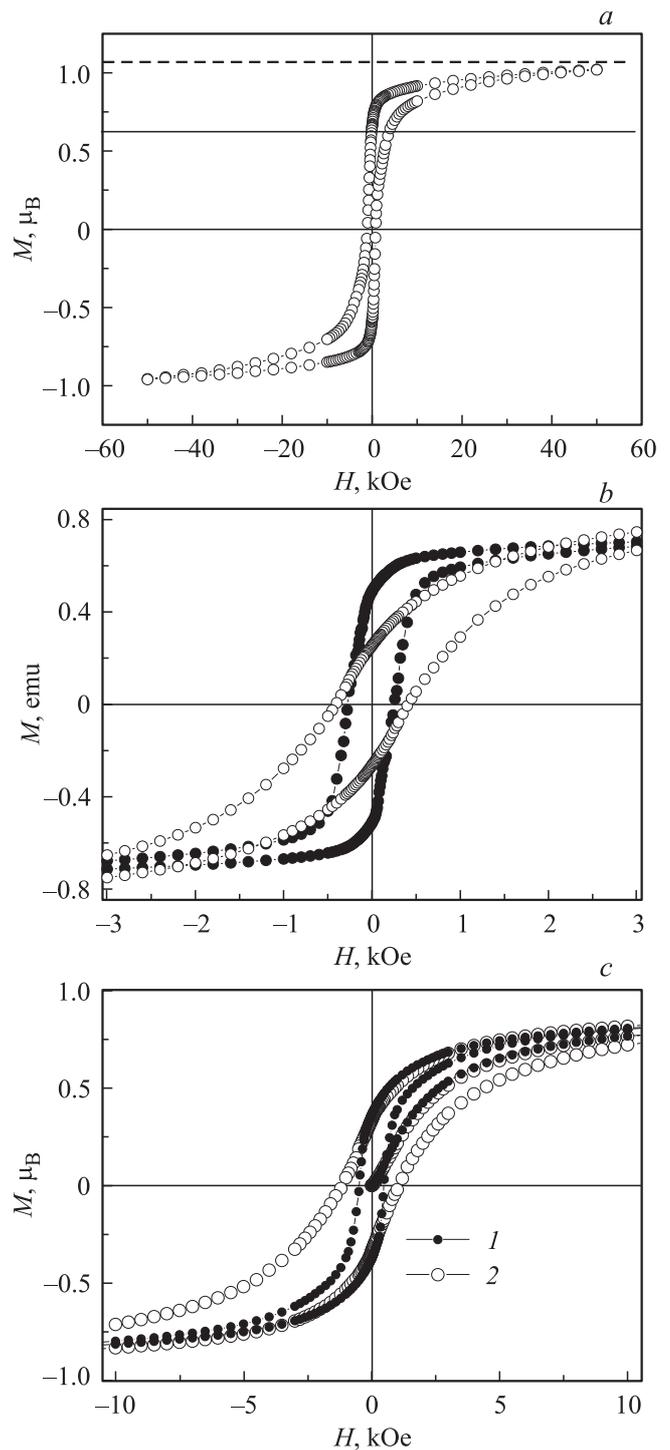


Рис. 3. Гистерезис намагничивания образца № 2: *a* — при $2\ \text{K}$, *b* — при $300\ \text{K}$ до отжига (светлые символы) и после отжига (темные символы). *c* — начальная кривая намагничивания и петля гистерезиса для концентрированного образца № 1 (1) и образца № 1, диспергированного в эйкозаноле (2).

Разделение частиц порошка в эйкозаноле и их фиксация (главные оси частиц в эйкозаноле не могут поворачиваться в магнитном поле, следуя его направлению) приводят к увеличению коэрцитивной силы от 0.49 до $1.18\ \text{kOe}$ в

диспергированном образце при $T = 300$ К. О влиянии механического движения частиц на параметры магнитного гистерезиса свидетельствует и тот факт, что начальная ветвь намагничивания для образцов в эйкозане лежит внутри петли гистерезиса, а в концентрированных образцах она находится вне петли гистерезиса (рис. 3, *c*). Таким образом, диполь-дипольное взаимодействие частиц и их механическое вращение оказывают существенное влияние на форму петли гистерезиса (она становится ближе к квадратной для диспергированных образцов), а также приводят к более чем двукратному увеличению измеряемого значения коэрцитивной силы.

Были исследованы также температурные зависимости параметров намагничивания (рис. 4). Температурные зависимости коэрцитивной силы были идентичны в разных образцах: H_c уменьшалась с ростом температуры вплоть до 390 К, где становилась равной нулю вблизи температуры Кюри (рис. 4, *a*). Величину температуры блокирования (близкой к температуре Кюри для микронных частиц) можно было оценить иначе: по точке расхождения температурных зависимостей, полученных при нагреве от $T = 2$ К, для образца, охлажденного в магнитном поле 1 Т (field cooling — FC) и нулевом поле (zero field cooling — ZFC) (рис. 4, *b*). Измерения этих зависимостей производились в одинаковом поле 1 кОе. К сожалению, СКВИД-магнитометр не позволял увеличить температуру выше 370 К. Однако из рис. 4, *b* видно, что температура блокирования намагниченности была близка к 390–400 К.

Представляло интерес также исследовать зависимость остаточного магнитного момента M_{rem} от температуры. Для получения таких зависимостей образцы охлаждались в магнитном поле 5 Т до температуры 2 К, затем поле отключалось и измерялся остаточный магнитный момент M_{rem} в нулевом поле (рис. 4, *c*). При этом установлено, что зависимости $M_{\text{rem}}(T)$ попарно идентичны для образцов № 1 и 3 с крупным размером частиц ($> 20 \mu\text{m}$) и образцов № 2 и 4 с мелким размером частиц ($< 10 \mu\text{m}$) (рис. 4, *c*). Эти данные можно объяснить существенным влиянием поверхности на намагниченность образцов. Модифицированный состав приповерхностных слоев (см. таблицу) по сравнению с объемом означает, что идентичность среднего состава по всему образцу не является препятствием для образования иных фаз в приповерхностных слоях мелких образцов. В частности, зависимость $M_{\text{rem}}(T)$ в образцах № 1 и 3 напоминает зависимость Блоха $M = M_0(1 - T/T_0)^{3/2}$, в то время как зависимости № 2 и 4 напоминают дважды повторяющиеся законы Блоха для различных T_0 : 170 и 390 К (рис. 4, *c*). Это может означать, что в мелких образцах присутствует низкотемпературная фаза. В литературе упоминается, что аморфная фаза в подобных образцах имеет температуру Кюри 170 К [21]. Другим возможным объяснением может быть температурное изменение магнитной кристаллической анизотропии, способное изменить продольную проекцию намагниченности и направление главных осей.

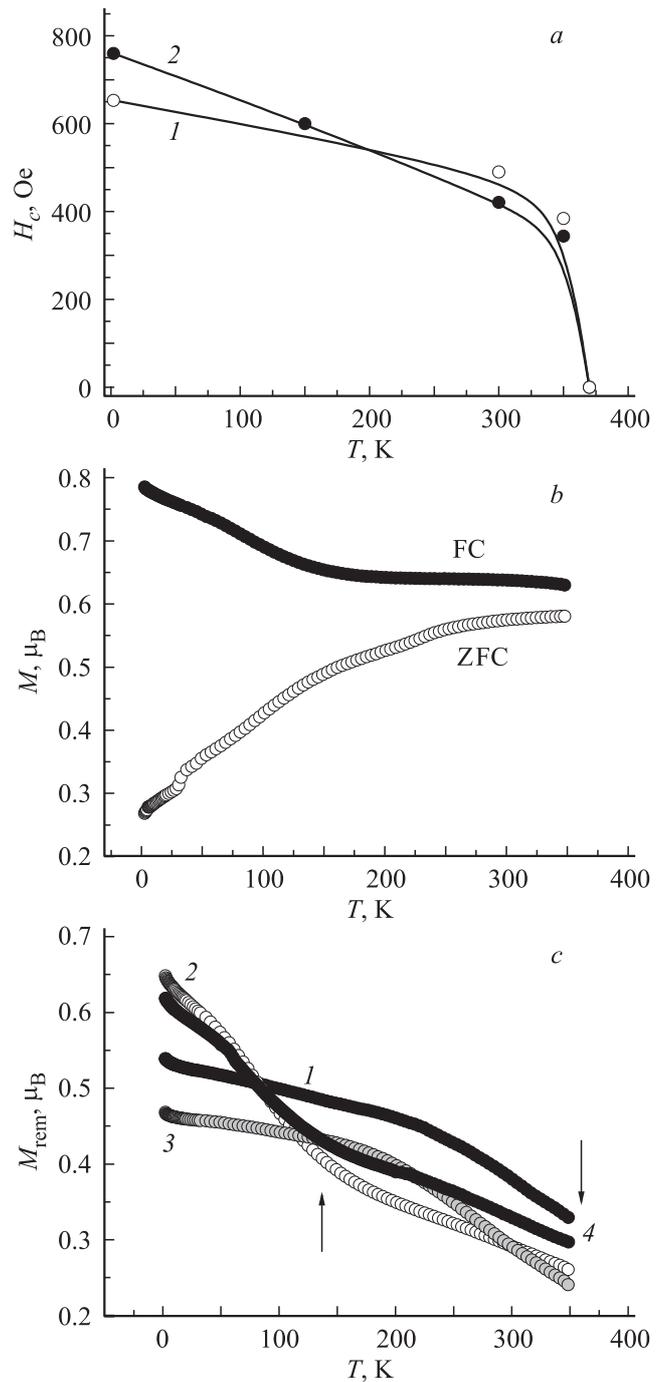


Рис. 4. Температурные зависимости: *a* — коэрцитивной силы H_c образцов № 1 и 2; *b* — намагниченности M образца № 2, охлажденного в поле 10 кОе (FC) и нулевом магнитном поле (ZFC), измерительное поле 1 кОе; *c* — остаточной намагниченности M_{rem} образцов № 1–4 после их охлаждения в поле 50 кОе. Нумерация кривых соответствует номерам образцов.

Значительные размеры образцов (до $160 \mu\text{m}$ в образце № 1) не позволяют рассматривать однодоменные состояния частиц. Поэтому их перемагничивание, вероятнее всего, происходит путем смещения доменных стенок в магнитном поле. Для исследования этого про-

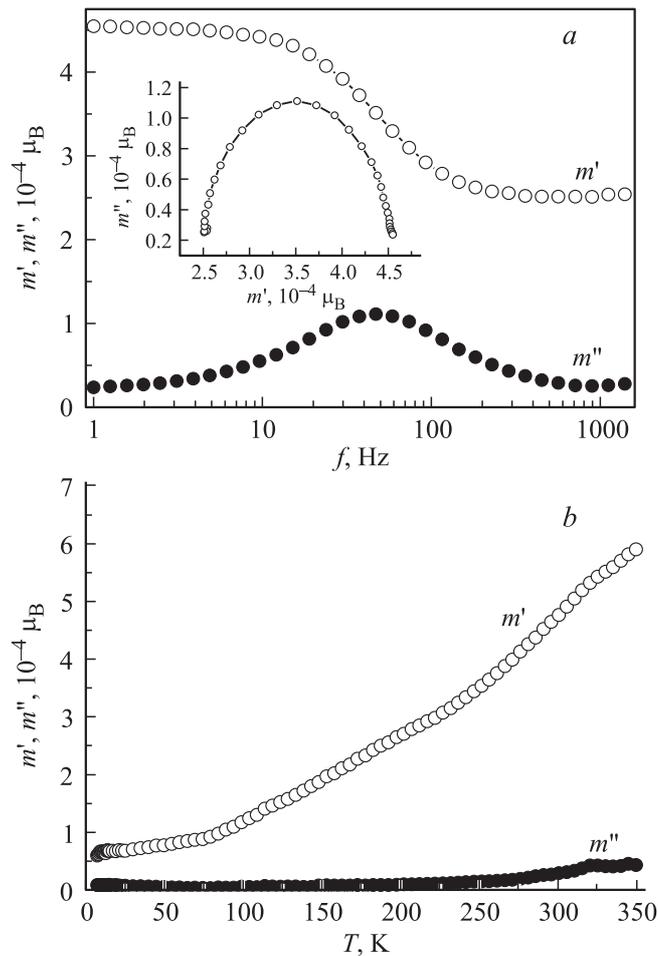


Рис. 5. а) Зависимости действительной m' и мнимой m'' частей магнитного момента образца № 3 в переменном магнитном поле от частоты f . Амплитуда магнитного поля 4 Ое, $T = 300$ К. На вставке показана зависимость $m''(m')$ при изменении частоты (диаграмма Коула–Коула). б) Температурные зависимости действительной m' и мнимой m'' частей магнитного момента образца № 3 в переменном магнитном поле амплитудой 4 Ое и частотой $f = 40$ Гц.

цесса были получены частотные зависимости действительной m' и мнимой m'' частей магнитного момента $m = m' + im''$ размагниченного образца № 3 (рис. 5, а), а также температурные зависимости m' и m'' при частоте поля 40 Гц и амплитуде 4 Ое (рис. 5, б). Частотные зависимости $m'(f)$ и $m''(f)$ дали возможность построить диаграмму Коула–Коула, т.е. зависимость $m''(m')$ и при $T = 300$ К (см. вставку на рис. 5, а). Зависимость $m''(m')$ в форме полукруга отвечает процессу дебаевской релаксации доменных стенок, закрепленных препятствиями (дефектами структуры). Это указывает на то, что существует единственное время релаксации, которое по нашим оценкам, полученным из аппроксимации формулой Дебая, составляет $\sim 2 \cdot 10^{-2}$ с. Аналогичные результаты получены также и для образцов № 1, 2 и 4. Температурные зависимости $m'(T)$ и $m''(T)$ (рис. 5, б),

на наш взгляд, являются очень пологим крылом максимума, расположенного вблизи температуры Кюри. Это объясняется сильным разбросом температур блокировки частиц, размеры которых варьируются в широком диапазоне.

3.3. Спектры Мессбауэра. Спектры ядерного гамма-резонанса были получены при 290 К для образцов всех типов. На рис. 6 представлены спектры образца № 1 до отжига (рис. 6, а), образца № 2 до отжига (рис. 6, б), а также образца № 2 после отжига (рис. 6, с). Спектры представляют собой шестерки линий, обусловленные разрешенными переходами между дублетом основного состояния ядра ^{57}Fe со спином $I = 1/2$ и триплетом (возбужденными состояниями ядра со спином $I = 3/2$). Поскольку при 290 К образец находится в состоянии ферромагнитного упорядочения, контактное взаимодействие Ферми (среднее магнитное поле на ядре) создает расщепление уровней дублета и триплета, и соответствующую шестерку линий, отвечающую переходам $\Delta I = \pm 1$ между уровнями. Хорошо известно [22], что в структуре основной фазы $(\text{Pr,Dy})_2\text{Fe}_7\text{Co}_7\text{V}$ имеется шесть неэквивалентных позиций Fe. Поэтому мы аппроксимировали полученные спектры шестеркой секстетов (сплошные линии на рис. 6).

Сравнение спектров образцов № 1 и 2 со спектром калибровочного образца $\alpha\text{-Fe}$ показывает, что имеется увеличенное расстояние между внешними линиями секстета. Это расстояние прямо пропорционально величине квадрупольного расщепления Q и намагниченности образца. Эффект увеличения дистанции между крайними линиями относительно внутренних линий секстета свидетельствует о том, что симметрия окружения ядер железа отличается от кубической, что и следовало ожидать в сплавах на основе CoFeV , где кубическая симметрия искажена наличием бора. С помощью аппроксимации спектра было также установлено, что вклад $\alpha\text{-Fe}$ не превышает 2–3%, поскольку отсутствуют ступеньки на склоне внешних линий секстета.

Сравнение спектров образцов № 1 и 2 между собой показывает, что уменьшение размеров частиц ведет к изменению локальных полей на ядре ^{57}Fe , что вполне согласуется с данными РФЭС (см. подраздел 3.1, где показано, что приповерхностный химический состав отличается от среднего по объему). Возможно, этим объясняется модификация спектра маленьких частиц по сравнению со спектром крупных. Кроме того, их фазовый состав также может различаться.

Наконец, значительное уширение линий по сравнению со спектром стандартного образца означает, что спектр сформирован вкладами нескольких фаз, что вполне соответствует данным по рентгеновской дифракции (см. подраздел 3.1). Другая интерпретация уширения линий может заключаться, на наш взгляд, в том, что искажения кристаллической решетки и структурный беспорядок в микрочастицах велики и не соответствуют точным группам симметрии кристаллов.

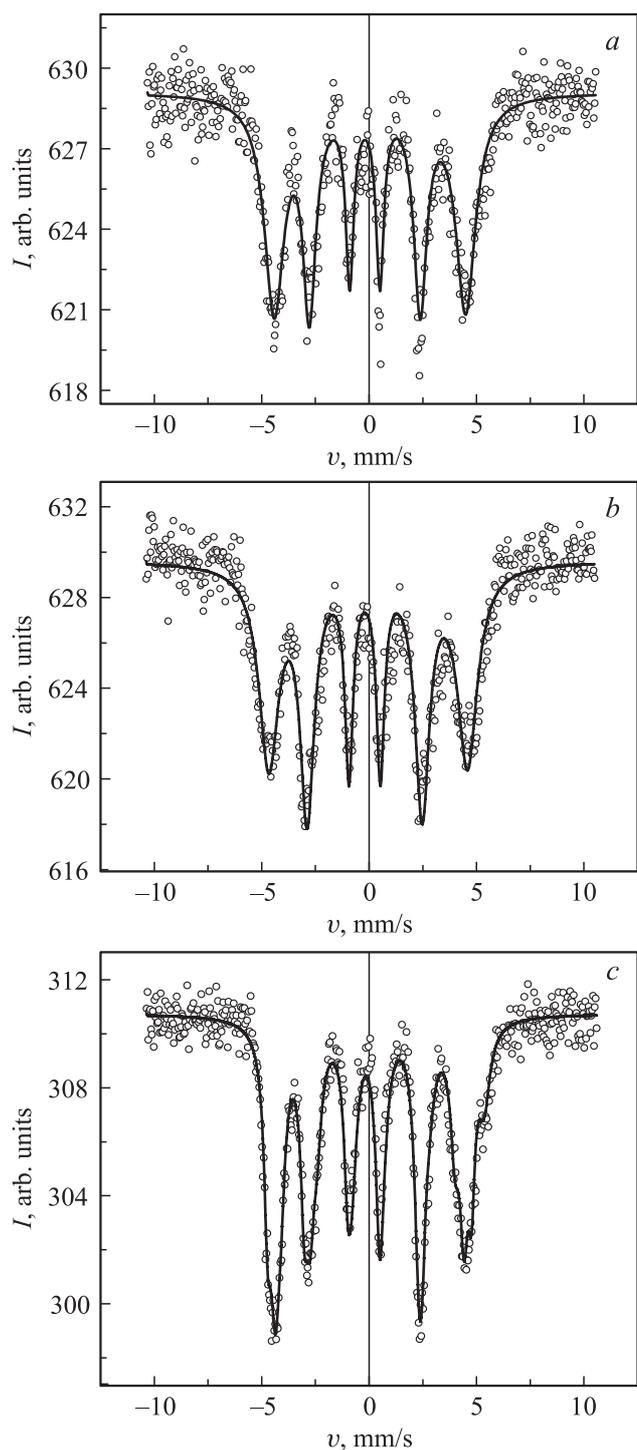


Рис. 6. Спектры Мессбауэра, записанные при 290 К в отсутствие магнитного поля. *a* — для неотожженного образца № 1, *b* — для образца № 2 до отжига, *c* — для образца № 2 после отжига. Сплошными линиями показана аппроксимация шестью секстетами, отвечающими шести неэквивалентным позициям атомов Fe.

При сравнении рис. 6, *b* и *c* видно, что отжиг приводит к усложнению спектра, что может свидетельствовать либо об увеличении количества фаз в нем, либо

об устранении структурного беспорядка и появлении более совершенных фаз, которые не разрешались до отжига. Поскольку рентгенографические исследования показывают, что рекристаллизация происходит в пользу одной фазы (см. подраздел 3.1), естественно считать, что результатом отжига является появление более совершенных кристаллитов, для которых линии спектров Мессбауэра сужаются.

4. Выводы

1. Идентифицированы фазы $(\text{Pr, Dy})_2\text{Fe}_7\text{Co}_7\text{B}$, $(\text{FeCo})_3\text{B}$, $\alpha\text{-Fe}$, $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, Fe_3B , присутствующие в порошках сплава CoFeBDyPr, изготовленных методом газового распыления. Установлено, что вакуумный отжиг при 900°C приводит к рекристаллизации аморфной фазы и доминированию фазы $(\text{Pr, Dy})_2\text{Fe}_7\text{Co}_7\text{B}$ в отожженных образцах.

2. Установлено, что сплав является ферромагнетиком. Показано, что отжиг вызывает уменьшение коэрцитивной силы и изменение формы петли магнитного гистерезиса. Температурные зависимости остаточной намагниченности показывают, что в порошках с размером частиц до $10\ \mu\text{m}$ присутствует низкотемпературная фаза ($T_c = 150\ \text{K}$) в отличие от однофазных образцов с размером частиц до $160\ \mu\text{m}$.

3. Путем сравнения магнитного гистерезиса порошков в разбавленном и исходном состояниях установлено, что диполь-дипольное взаимодействие между частицами и их механическое вращение приводят к существенному изменению параметров, извлекаемых из анализа петель гистерезиса.

4. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено, что состав сплава на поверхности (до $1\ \text{nm}$) отличается от объемного состава частиц и изменяется в результате получасового отжига при 900°C . Поверхностные слои с составом, отличающимся от среднего, составляют значительную долю микрочастиц, о чем свидетельствует разница между спектрами Мессбауэра в частицах с размерами до 10 и до $80\ \mu\text{m}$.

Авторы признательны Н.С. Ованесяну за помощь в получении спектров Мессбауэра.

Список литературы

- [1] K. Inomata, N. Ikeda, N. Tezuka, R. Goto, S. Sugimoto, M. Wojcik, E. Jedryka. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **9**, 014 101 (2008).
- [2] A.V. Khvalkovskiy, D. Apalkov, S. Watts, R. Chepulskii, R.S. Beach, A. Ong, X. Tang, A. Driskill-Smith, W.H. Butler, P.B. Visscher, D. Lottis, E. Chen, V. Nikitin, M. Krounbi. *J. Phys. D* **46**, 139 601 (2013).
- [3] S. Ikeda, K. Miura, H. Yamamoto, K. Mizunuma, H.D. Gan, M. Endo, S. Kanai, J. Hayakawa, F. Matsukura, H. Ohno. *Nature Mater.* **9**, 721 (2010).

- [4] A. Yang, H. Imrane, J. Lou, J. Kirkland, C. Vittoria, N. Sun, V.G. Harris. *J. Appl. Phys.* **103**, 07E736 (2008).
- [5] S. Wang, X. Zhang, J. Li, Q. Tian, X. Kou. *Appl. Phys. A* **104**, 415 (2011).
- [6] M.T. Niemier, G.H. Bernstein, G. Csaba, A. Dingler, X.S. Hu, S. Kurtz, S. Liu, J. Nahas, W. Porod, M. Siddiq, E. Varga. *J. Phys.: Cond. Matter* **23**, 493 202 (2011).
- [7] B. Cox, D. Liu, C. Wilson, D. Davis. *Recent Patents Nanomed.* **1**, 130 (2011).
- [8] Е.Н. Каблов, А.Ф. Петраков, В.П. Пискорский, Р.А. Валеев, Е.Б. Чабина. *Металловедение и терм. обраб. металлов* **10**, 25 (2005).
- [9] M. Marinescu, P.C. Pawlik, H.A. Davies, H. Chiriac. *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **6**, 603 (2004).
- [10] Е.Н. Каблов, В.П. Пискорский, Г.С. Бурханов, Р.А. Валеев, Н.С. Моисеева, С.В. Степанова, А.Ф. Петраков, И.С. Терешина. *Физика и химия обраб. материалов* **3**, 43 (2011).
- [11] Е.Н. Каблов. *Авиационные материалы и технологии* **8**, 7 (2012).
- [12] Е.Н. Каблов, О.Г. Оспенникова, А.В. Вершков. *Тр. ВИАМ* **2**, 1 (2013).
- [13] В.П. Пискорский, Г.С. Бурханов, О.Г. Оспенникова, Р.А. Валеев, И.С. Терешина, Е.А. Давыдова. *Металлы* **3**, 84 (2010).
- [14] Е.Б. Чабина, А.А. Алексеев, Е.В. Филонова, Е.А. Лукина. *ВИАМ* **5**, 6 (2013).
- [15] Е.Н. Каблов, О.Г. Оспенникова, В.П. Пискорский, Р.А. Валеев, И.И. Резникова, А.В. Бузенков. *Авиационные материалы и технологии*, в печати.
- [16] Е.Н. Каблов, Д.В. Сиваков, И.Н. Гуляев, К.В. Сорокин, М.Ю. Федотов, В.А. Гончаров. *Авиационные материалы и технологии* **4**, 17 (2010).
- [17] P. Pawlik, H.A. Davies, *Scripta Mater.* **49**, 755 (2003).
- [18] Z.Q. Jin, N.N. Thadhani, M. McGill, Y. Ding, Z.L. Wang, M. Chen, H. Zeng, V.M. Chakka, J.P. Liu. *J. Mater. Res.* **20**, 599 (2005).
- [19] M.C. Biesinger, B.P. Payne, A.P. Grosvenor, L.W.M. Lau, A.R. Gerson, R.St.C. Smart. *Appl. Surf. Sci.* **257**, 2717 (2011).
- [20] I. Uhlig, R.Szargan, H.W. Nesbitt, K. Laajalehto. *Appl. Surf. Sci.* **179**, 222 (2001).
- [21] J. Yin, B. Shen, D. Wang, X. Yin, M. Wang, Y. Du. *J. Alloys Comp.* **316**, 296 (2001).
- [22] О.А. Ариничева, А.С. Лилеев, М. Реиснер, А.А. Лукин, А.С. Старикова. *Hyperfine Interact.* **219**, 89 (2013).