

# Возрастание магнестрикторной восприимчивости в сплавах $Tb_{0.3}Dy_{0.67}Ho_{0.03}Fe_{2-x}Co_x$ при замещении железа кобальтом

© И.С. Терешина, А.П. Туляков\*, С.А. Никитин\*, Г.А. Политова\*, К.П. Скоков\*\*

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,  
117911 Москва, Россия

\* Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
119992 Москва, Россия

\*\* Тверской государственный университет,  
170002 Тверь, Россия

E-mail: teresh@ultra.imet.ac.ru

(Поступила в Редакцию 17 мая 2006 г.)

Исследованы концентрационные зависимости магнестрикторной восприимчивости, магнестрикции, намагниченности и температуры Кюри в сплавах  $Tb_{0.3}Dy_{0.67}Ho_{0.03}Fe_{2-x}Co_x$  при замещении железа кобальтом. Обнаружено, что температура спин-переориентационного перехода сдвигается в сторону комнатной температуры с увеличением концентрации кобальта в интервале  $0 \leq x \leq 1.3$ . Замещение железа кобальтом приводит к уменьшению вклада в магнитную анизотропию от подрешетки  $3d$ -переходного металла благодаря тому, что одноионные константы Fe и Co имеют противоположные знаки. Уменьшение магнитокристаллической анизотропии вследствие ее компенсации как в подрешетке редкоземельного металла, так и в подрешетке  $3d$ -переходного металла позволяет достичь высоких значений магнестрикторной восприимчивости в исследованных соединениях с высоким содержанием Co ( $x = 1.3$ ) в области комнатных температур.

Работа поддержана Федеральной программой поддержки ведущих научных школ № НШ-8701.2006.2 и грантом РФФИ № 06-03-32850.

PACS: 75.30.Cr, 75.50.Bb

## 1. Введение

Материалы с высокими значениями магнестрикции являются перспективными для управления лазерными лучами в оптоэлектронике, генерации звуковых и ультразвуковых волн в гидроакустике, создания управляющих конструкций в гидравлике [1]. О непрерывно продолжающемся поиске новых магнестрикторных материалов свидетельствуют публикации последних лет [2–7]. Для технического использования сплавов, обладающих высокими значениями магнестрикции  $\lambda$ , необходимо, чтобы эти значения достигались при комнатной температуре в области сравнительно слабых полей, т.е. сплавы должны обладать высокой магнестрикторной восприимчивостью  $\partial\lambda/\partial H$ . Интерметаллические соединения на основе редкоземельных (РЗ) и  $3d$ -переходных металлов типа  $RT_2$  ( $R$  — редкоземельные металлы,  $T = Fe, Co$ ) известны как материалы с высокими значениями магнестрикции [1,2]. Рекордные значения магнестрикторной восприимчивости в области комнатных температур в сплаве  $Tb_{0.27}Dy_{0.73}Fe_2$  (терфенол-Д) обусловлены компенсацией магнитной анизотропии (МА) в РЗ-подрешетке вследствие различия знаков констант одноионной магнитокристаллической анизотропии (МКА) РЗ-ионов тербия и диспрозия. При концентрациях тербия 0.27 и диспрозия 0.73 константа МКА первого порядка  $K_1$  равна нулю [1,2]. Однако константы МКА второго и более высоких порядков в соединениях  $Tb_{0.27}Dy_{0.73}Fe_2$  остаются нескомпенсированными. В данной работе для повышения магнестрикторной восприимчивости предпри-

нята попытка скомпенсировать константы МКА более высокого (чем первый) порядка за счет введения в состав небольшого количества гольмия [8], а также за счет частичного замещения атомов железа атомами кобальта с целью достижения более полной компенсации МКА в подрешетке  $3d$ -переходного металла в сплавах  $Tb_{0.3}Dy_{0.67}Ho_{0.03}Fe_{2-x}Co_x$ . Для этих сплавов были измерены намагниченность, магнестрикция и магнестрикторная восприимчивость. Ввиду более полной компенсации МА можно ожидать высоких значений магнестрикторных деформаций в относительно слабых магнитных полях, т.е. высоких значений магнестрикторной восприимчивости.

## 2. Технология приготовления образцов и методика измерений

Методика получения образцов подробно описана ранее в работах [9,10]. Нами были получены составы  $Tb_{0.3}Dy_{0.67}Ho_{0.03}Fe_{2-x}Co_x$ , где  $x = 0, 0.2, 0.4, 0.8, 0.9, 1.0, 1.1, 1.2, 1.3, 1.5, 1.6, 1.8, 2.0$ . Рентгенофазовый анализ порошковых образцов проводился на дифрактометре ДРОН-2 с использованием излучения  $Co K_\alpha$  и базы данных PDF. Микроструктура и фазовый состав контролировались также методами оптической металлографии.

Рентгеноструктурные и металлографические исследования показали, что после отжига сплавы  $Tb_{0.3}Dy_{0.67}Ho_{0.03}Fe_{2-x}Co_x$  с  $x = 0, 0.2, 1.0, 1.3, 1.6$  были практически однофазными (содержание основной магнестрикторной фазы Лавеса составляет 98%), в то вре-

ма как структура остальных сплавов многофазная (здесь наряду с основной фазой присутствовали также фаза RM<sub>3</sub> и фаза, обусловленная выпадением РЗ-металла).

Все наши дальнейшие исследования структурных, магнитных и магнотриксционных свойств были выполнены на однофазных образцах, поскольку присутствие посторонних фаз отрицательно сказывается на магнотриксционных свойствах (значительно затрудняются процессы смещения границ доменов и вращения векторов спонтанной намагниченности).

Использованная технология плавки не исключала разброса состава по содержанию компонентов для исследованных слитков, поэтому для устранения этой неопределенности и уточнения состава образцы исследовались методами рентгеновского флуоресцентного микроанализа. Проводилась оценка не только интегрального содержания компонентов, рассматривалось также локальное распределение состава по отдельным областям слитков. Результаты этих исследований показали, что сплавы имеют заданный стехиометрический состав и однородную структуру.

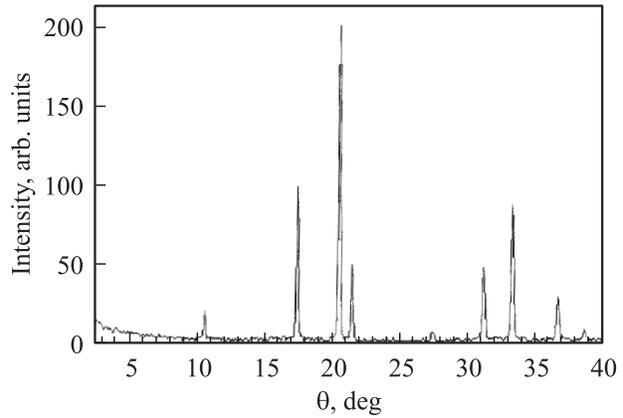
Измерения намагниченности проводились на автоматизированном вибрационном магнитометре в полях до 20 кОе в температурном интервале от 100 до 700 К. Температура Кюри определялась как температура наиболее резкого падения намагниченности  $\sigma(T)$  при переходе из ферромагнитного состояния в парамагнитное. Для измерения магнотриксции использовался тензометрический метод. Образцы имели форму дисков диаметром  $d \approx 5$  мм и толщиной  $h \approx 3$  мм. Тензодатчики приклеивались в плоскости диска. Измерения проводились в магнитных полях до 10 кОе, приложенных вдоль оси тензодатчика (продольная  $\lambda_{||}$ ) и перпендикулярно этому направлению (поперечная  $\lambda_{\perp}$ ).

### 3. Результаты измерений и обсуждение

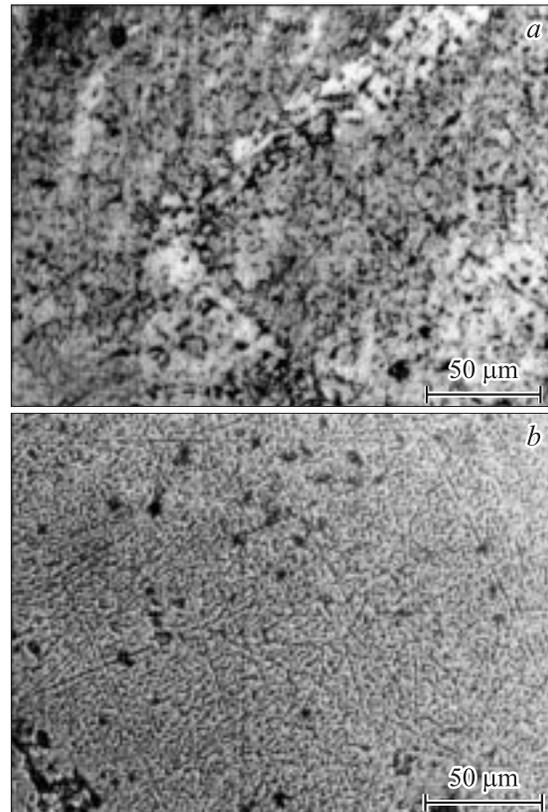
3.1. Структурные исследования. Исследованные соединения Tb<sub>0.3</sub>Dy<sub>0.67</sub>Ho<sub>0.03</sub>Fe<sub>2-x</sub>Co<sub>x</sub> обладают гранцентрированной кубической кристаллической решеткой типа MgCu<sub>2</sub> (структурный тип C15), которая имеет пространственную группу симметрии  $Fd\bar{3}m$ . Элементарная ячейка содержит восемь РЗ-атомов шестнадцать атомов 3d-переходного металла (всего восемь

**Таблица 1.** Структурные свойства соединений Tb<sub>0.3</sub>Dy<sub>0.67</sub>Ho<sub>0.03</sub>Fe<sub>2-x</sub>Co<sub>x</sub>

$x$	$a, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
0	7.3331	394.33
0.2	7.3188	392.02
1.0	7.2705	384.32
1.3	7.2663	383.65
1.6	7.2314	378.15



**Рис. 1.** Фрагмент дифрактограммы образца Tb<sub>0.3</sub>Dy<sub>0.67</sub>Ho<sub>0.03</sub>Fe<sub>2</sub> (порошок) при  $T = 300$  К.



**Рис. 2.** Микрофотографии поликристаллов Tb<sub>0.3</sub>Dy<sub>0.67</sub>Ho<sub>0.03</sub>Fe<sub>2</sub> (a) и Tb<sub>0.3</sub>Dy<sub>0.67</sub>Ho<sub>0.03</sub>Fe<sub>1</sub>Co<sub>1</sub> (b) после электролитического травления.

формульных единиц). На рис. 1 представлены результаты рентгеноструктурного анализа Tb<sub>0.3</sub>Dy<sub>0.67</sub>Ho<sub>0.03</sub>Fe<sub>2</sub>. Параметр кристаллической решетки  $a$  и объем элементарной ячейки  $V$  для всех исследованных соединений Tb<sub>0.3</sub>Dy<sub>0.67</sub>Ho<sub>0.03</sub>Fe<sub>2-x</sub>Co<sub>x</sub> приведены в табл. 1 (данные получены при  $T = 295$  К).

Из табл. 1 видно, что с увеличением концентрации кобальта параметр кристаллической решетки и объем эле-

**Таблица 2.** Магнитные свойства соединений  $Tb_{0.3}Dy_{0.67}Ho_{0.03}Fe_{2-x}Co_x$

$x$	$T_C$ , К	$T_{SR}$ , К	$\sigma_S$ , emu/g ( $T = 300$ К)	$H_c$ , Oe ( $T = 300$ К)	$\lambda_{\parallel}$ , $10^{-6}$ ( $T = 300$ К)	$\lambda_{\parallel} - \lambda_{\perp}$ , $10^{-6}$ ( $T = 300$ К)
0	658	180	79.6	180	850	1600
0.2	690	184	78.8	295	830	1590
1.0	692	200	74.4	200	800	1550
1.3	596	225	67.9	570	550	1120
1.6	473	140	59.5	280	420	600

ментарной ячейки соединений  $Tb_{0.3}Dy_{0.67}Ho_{0.03}Fe_{2-x}Co_x$  уменьшаются. Это можно объяснить тем, что металлический радиус у атома кобальта меньше, чем у атома железа. Полученные данные коррелируют с изменением параметров решетки, рассчитанным по закону Вегарда.

На рис. 2 показана микроструктура сплавов  $Tb_{0.3}Dy_{0.67}Ho_{0.03}Fe_2$  и  $Tb_{0.3}Dy_{0.67}Ho_{0.03}Fe_1Co_1$ , подвергнутых химическому травлению слабым раствором азотной кислоты. Видно, что травление выявляет только границы зерен основной фазы. Размер зерен составлял  $10-20 \mu m$ . Методом оптической металлографии вторых фаз выявлено не было.

**3.2. Магнитные свойства.** Результаты измерений температуры Кюри  $T_C$  для соединений  $Tb_{0.3}Dy_{0.67}Ho_{0.03}Fe_{2-x}Co_x$  представлены в табл. 2. Из этой таблицы видно, что температура Кюри соединения  $Tb_{0.3}Dy_{0.67}Ho_{0.03}Fe_2$  (не содержащего Co) равна 658 К. При небольших концентрациях кобальта  $0.1 \leq x \leq 0.4$  (как показывают наши измерения, а также измерения, проведенные в работе [7]) происходит возрастание  $T_C$ . Дальнейшее увеличение концентрации Co приводит сначала к плавному изменению (при  $0.6 \leq x \leq 1$ ), а затем при  $x > 1$  к резкому уменьшению температуры магнитного упорядочения. Температуры Кюри данных соединений определяются величинами обменных взаимодействий между  $4f$ - и  $3d$ -атомами:  $4f-4f$ ,  $4f-3d$ ,  $3d-3d$ . Известно [1], что в Fe-содержащих соединениях  $RFe_2$  преобладает вклад в температуру Кюри от  $3d-3d$ -обменных взаимодействий, тогда как в Co-содержащих соединениях  $RCO_2$  основным является вклад от  $4f-3d$ -обменных взаимодействий. Конкуренцией этих двух вкладов и изменением электронной структуры можно объяснить наблюдаемую немонотонную зависимость  $T_C(x)$ .

На рис. 3 представлены петли гистерезиса для соединений  $Tb_{0.3}Dy_{0.67}Ho_{0.03}Fe_{2-x}Co_x$  при  $T = 300$  К. Видно, что в магнитных полях до 16 кОе кривые  $\sigma(H)$  выходят на насыщение. Коэрцитивная сила  $H_c$  имеет невысокие (в интервале 180–570 Ое) значения (табл. 2). Установлено, что с увеличением содержания кобальта намагниченность насыщения  $\sigma_S$  уменьшается, что связано с тем обстоятельством, что магнитный момент атомов Co меньше, чем магнитный момент атомов Fe.

Еще одной важнейшей характеристикой (наряду с температурой Кюри и намагниченностью насыщения)

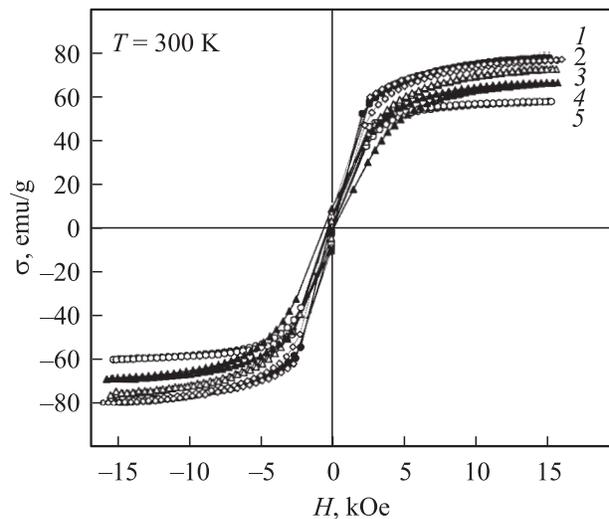
для соединений  $(R_{1-x}R'_x)Fe_2$  является константа МА  $K_I$ . Гигантскую магнитострикцию в слабых полях при комнатной температуре можно получить в составах, в которых МА компенсирована. Известно [11,12], что константа МА в РЗ-подрешетке аддитивно складывается из одноионных констант анизотропии РЗ-ионов, помноженных на концентрацию этих ионов. Анизотропия  $3d$ -подрешетки при низких температурах вносит значительно меньший вклад по сравнению с РЗ-подрешеткой. Суммарная константа МА  $l$ -го порядка, согласно [11], может быть вычислена по формуле

$$K_l = \sum X_n K_{nl}^0 \hat{I}_{l+\frac{1}{2}} \{L_m^{-1}\}, \quad (1)$$

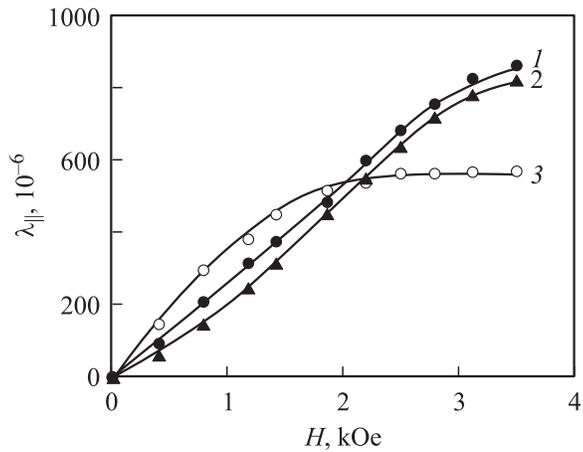
где  $K_{nl}^0$  — одноионная константа  $l$ -го порядка при 0 К,  $\hat{I}$  — приведенная гиперболическая функция Бесселя,  $L_m^{-1}$  — обратная функция Ланжевена от приведенной намагниченности  $m = I_s(T)/I_s(0)$ ,  $I_s(T)$  — спонтанная намагниченность при температуре  $T$ ,  $I_s(0)$  — при 0 К.

Используя известные значения одноионных констант для ионов Tb, Dy и Ho [12,13] при 0 К с учетом температурной зависимости одноионных вкладов (см. (1)), мы вычислили результирующую константу  $K_I$  и нашли многокомпонентный состав  $Tb_{0.3}Dy_{0.67}Ho_{0.03}Fe_2$ , где при комнатной температуре МА скомпенсирована в РЗ-подрешетке. Однако для более глубокой компенсации МА образца необходимо компенсировать также МА  $3d$ -подрешетки, для чего было произведено частичное замещение ионов Fe ионами Co (которые имеют разные знаки констант МКА).

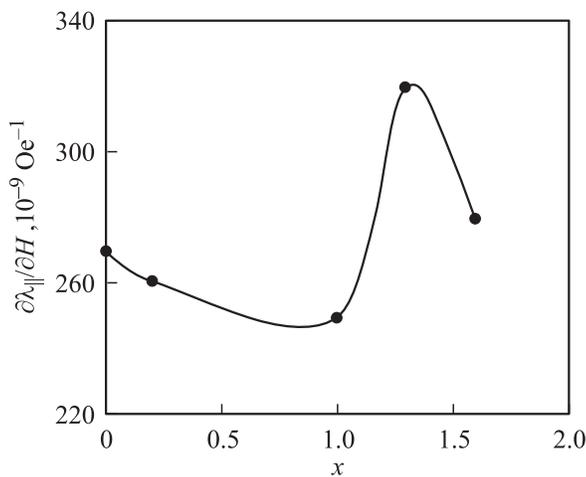
Далее нами измерялись полевые зависимости продольной ( $\lambda_{\parallel}$ ) и поперечной ( $\lambda_{\perp}$ ) магнитострикции соединений  $Tb_{0.3}Dy_{0.67}Ho_{0.03}Fe_{2-x}Co_x$  в магнитных полях до 10 кОе в интервале температур 78–300 К. Кривые  $\lambda_{\parallel}(T)$  и  $\lambda_{\perp}(T)$  для соединения  $Tb_{0.3}Dy_{0.67}Ho_{0.03}Fe_2$  при фиксированных значениях внешнего магнитного поля имеют ярко выраженные максимумы



**Рис. 3.** Полевые зависимости намагниченности для соединений  $Tb_{0.3}Dy_{0.67}Ho_{0.03}Fe_{2-x}Co_x$  при  $T = 300$  К.  $x = 0$  (1), 0.2 (2), 1.0 (3), 1.3 (4), 1.6 (5).



**Рис. 4.** Полевая зависимость продольной магнитострикции  $\lambda_{||}$  для соединений Tb<sub>0.3</sub>Dy<sub>0.67</sub>Ho<sub>0.03</sub>Fe<sub>2-x</sub>Co<sub>x</sub>.  $x = 0$  (1), 0.2 (2), 1.3 (3).  $T = 300$  К.



**Рис. 5.** Концентрационная зависимость магнитострикционной восприимчивости  $\partial\lambda_{||}/\partial H$  для сплавов системы Tb<sub>0.3</sub>Dy<sub>0.67</sub>Ho<sub>0.03</sub>Fe<sub>2-x</sub>Co<sub>x</sub> при  $T = 300$  К.

при температуре спин-переориентационного перехода  $T_{SR} = 180$  К. С увеличением концентрации кобальта в Tb<sub>0.3</sub>Dy<sub>0.67</sub>Ho<sub>0.03</sub>Fe<sub>2-x</sub>Co<sub>x</sub>  $T_{SR}$  сначала сдвигается в сторону более высоких температур и для соединения Tb<sub>0.3</sub>Dy<sub>0.67</sub>Ho<sub>0.03</sub>Fe<sub>0.7</sub>Co<sub>1.3</sub> достигает значения 225 К, а затем наблюдается ее значительное уменьшение (табл. 2). Кривые  $\lambda_{||}(H)$  и  $\lambda_{\perp}(H)$  для всех исследованных составов достаточно быстро выходят на насыщение. В табл. 2 приведены значения продольной магнитострикции  $\lambda_{||}$ , а также значения разности продольной и поперечной магнитострикции ( $\lambda_{||} - \lambda_{\perp}$ ) для соединений Tb<sub>0.3</sub>Dy<sub>0.67</sub>Ho<sub>0.03</sub>Fe<sub>2-x</sub>Co<sub>x</sub>. Как видно из этой таблицы, наибольшим значением магнитострикции насыщения обладает Fe-содержащий состав Tb<sub>0.3</sub>Dy<sub>0.67</sub>Ho<sub>0.03</sub>Fe<sub>2</sub>. Увеличение концентрации Co приводит к уменьшению значения магнитострикции насыщения. Особый интерес, как указывалось выше, представляет поведение магнитострикции в слабых магнитных полях.

На рис. 4 представлены полевые зависимости продольной магнитострикции для соединений Tb<sub>0.3</sub>Dy<sub>0.67</sub>Ho<sub>0.03</sub>Fe<sub>2-x</sub>Co<sub>x</sub> при  $T = 300$  К в магнитных полях до 3.5 кОе. Из рис. 4 видно, что в области слабых магнитных полей ( $H \leq 2$  кОе) для состава Tb<sub>0.3</sub>Dy<sub>0.67</sub>Ho<sub>0.03</sub>Fe<sub>0.7</sub>Co<sub>1.3</sub> (кривая 3) значения магнитострикции превышают значения для составов с высоким содержанием Fe: Tb<sub>0.3</sub>Dy<sub>0.67</sub>Ho<sub>0.03</sub>Fe<sub>2</sub> (кривая 1) и Tb<sub>0.3</sub>Dy<sub>0.67</sub>Ho<sub>0.03</sub>Fe<sub>1.8</sub>Co<sub>0.2</sub> (кривая 2).

На рис. 5 показана зависимость магнитострикционной восприимчивости  $\partial\lambda_{||}/\partial H$  от концентрации Co для сплавов системы Tb<sub>0.3</sub>Dy<sub>0.67</sub>Ho<sub>0.03</sub>Fe<sub>2-x</sub>Co<sub>x</sub> при  $T = 300$  К. Видно, что состав с  $x = 1.3$  обладает максимальным значением  $\partial\lambda_{||}/\partial H$  и поэтому является наиболее перспективным для практического использования в области полей от 1 до 2 кОе.

#### 4. Заключение

Таким образом, в результате проведенных комплексных исследований структурных и магнитных свойств системы Tb<sub>0.3</sub>Dy<sub>0.67</sub>Ho<sub>0.03</sub>Fe<sub>2-x</sub>Co<sub>x</sub> получены следующие результаты.

- 1) Синтезированы однофазные соединения в поликристаллическом состоянии для достаточно широкого интервала концентраций кобальта  $0 \leq x \leq 1.6$ .
- 2) Показано, что параметр решетки и объем элементарной ячейки уменьшаются с возрастанием концентрации кобальта.
- 3) Обнаружено, что температура Кюри и температура спин-переориентационного перехода сначала возрастают, достигая максимальных значений ( $T_C = 692$  К при  $x = 1$  и  $T_{SR} = 225$  К при  $x = 1.3$ ), а затем уменьшаются.
- 4) Установлено, что с увеличением концентрации Co намагниченность и магнитострикция насыщения монотонно уменьшаются.

Компенсация магнитной анизотропии в РЗ-подрешетках (за счет варьирования концентрации РЗ-ионов, обладающих противоположными знаками констант одноионной магнитной анизотропии) и в 3d-подрешетке (замещение Fe → Co) позволяет получить состав с высоким значением магнитострикционной восприимчивости — Tb<sub>0.3</sub>Dy<sub>0.67</sub>Ho<sub>0.03</sub>Fe<sub>0.7</sub>Co<sub>1.3</sub>.

Авторы выражают благодарность Т.Г. Соченковой и Ю.Б. Патрикееву за предоставление образцов для магнитных измерений.

#### Список литературы

- [1] К.П. Белов. Магнитострикционные явления и их технические приложения. Наука, М. (1987). 160 с.
- [2] A.E. Clark. In: Handbook on the physics and chemistry of rare-earths / Eds K.A. Gschneider, jr., J. Eyring. N.H. Publishing Comp. (1979). P. 231.
- [3] C.M. Williams, N.C. Koon. Phys. Rev. B **11**, 4360 (1975).
- [4] M. Wun-Fogle, J.B. Restorff, A.E. Clark, J.F. Lindberg. J. Appl. Phys. **83**, 7279 (1998).

- [5] F.E. Pinkerton, T.W. Capchert, J.F. Herbst, E.G. Brewer, C.B. Murphy. *J. Appl. Phys.* **83**, 7252 (1998).
- [6] W.J. Ren, Z.D. Zhang, X.G. Zhao, X.P. Song, W. Liu, D.Y. Geng. *J. Magn. Magn. Mater.* **269**, 281 (2004).
- [7] Tianyu Ma, Chengbao Jiang, Xiang Xu, Hu Zhang, Huibin Xu. *J. Magn. Magn. Mater.* **292**, 317 (2005).
- [8] А.С. Илюшин. Введение в структурную физику редкоземельных интерметаллических соединений. Изд-во МГУ, М. (1991). 176 с.
- [9] С.А. Никитин, И.С. Терешина, А.П. Туляков, Ю.Б. Патрикеев, Т.Г. Соченкова. *Материаловедение* **12**, 29 (2001).
- [10] Г.А. Политова, И.С. Терешина, С.А. Никитин, Т.Г. Соченкова, В.Н. Вербецкий, А.А. Саламова, М.В. Макарова. *ФТТ* **47**, 1834 (2005).
- [11] N.C. Koon, C.M. Williams, V.N. Das. *J. Magn. Magn. Mater.* **100**, 173 (1991).
- [12] С.А. Никитин. Магнитные свойства редкоземельных металлов и их сплавов. Изд-во МГУ, М. (1989). 248 с.
- [13] A.E. Clark, J.P. Teter, M. Wun-Fogle. *J. Appl. Phys.* **69**, 5771 (1991).