

05,01

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

© Е.Н. Каблов<sup>1</sup>, О.Г. Оспенникова<sup>1</sup>, О.А. Баюков<sup>2</sup>, О.Н. Плетнев<sup>2</sup>, И.И. Резчикова<sup>1</sup>, Р.А. Валеев<sup>1</sup>, Д.В. Королев<sup>1</sup>, Е.И. Куницына<sup>3</sup>, В.П. Пискорский<sup>1</sup>, Р.Б. Моргунов<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Всероссийский институт авиационных материалов, Москва, Россия

<sup>2</sup> Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия

<sup>3</sup> 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  $\text{Dy}^{3+}$  составляет  $10 \mu_B$  ( $\mu_B$  — 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 <sub>1</sub>	16k <sub>2</sub>	8j <sub>1</sub>	8j <sub>2</sub>	4e	4c
1	(Nd <sub>0.01</sub> Pr <sub>0.99</sub> ) <sub>14.5</sub> (Fe <sub>0.13</sub> Co <sub>0.87</sub> ) <sub>80.0</sub> B <sub>5.5</sub>	Pr <sub>2</sub> (Fe <sub>0.17</sub> Co <sub>0.83</sub> ) <sub>14</sub> B	19.6	16.1	4.8	32.1	14.9	12.5
2	(Pr <sub>0.70</sub> Dy <sub>0.30</sub> ) <sub>15.3</sub> (Fe <sub>0.48</sub> Co <sub>0.52</sub> ) <sub>79.7</sub> B <sub>14.0</sub>	(Pr <sub>0.66</sub> Dy <sub>0.34</sub> ) <sub>2</sub> (Fe <sub>0.51</sub> Co <sub>0.49</sub> ) <sub>14</sub> B	25.9	27.5	13.0	17.8	1.6	14.2
3	(Pr <sub>0.72</sub> Dy <sub>0.28</sub> ) <sub>14.5</sub> (Fe <sub>0.5</sub> Co <sub>0.5</sub> ) <sub>74.3</sub> B <sub>11.2</sub>	(Pr <sub>0.68</sub> Dy <sub>0.32</sub> ) <sub>2</sub> (Fe <sub>0.53</sub> Co <sub>0.47</sub> ) <sub>14</sub> B	30.6	27.7	9.7	15.3	11.0	5.6
4	(Pr <sub>0.76</sub> Dy <sub>0.24</sub> ) <sub>12.9</sub> (Fe <sub>0.53</sub> Co <sub>0.47</sub> ) <sub>81.6</sub> B <sub>5.5</sub>	(Pr <sub>0.72</sub> Dy <sub>0.28</sub> ) <sub>2</sub> (Fe <sub>0.56</sub> Co <sub>0.44</sub> ) <sub>14</sub> B	26.8	28.1	13.4	18.3	4.9	8.5
5	(Nd <sub>0.03</sub> Pr <sub>0.55</sub> Dy <sub>0.26</sub> Ce <sub>0.16</sub> ) <sub>12.8</sub> (Fe <sub>0.55</sub> Co <sub>0.45</sub> ) <sub>81.3</sub> B <sub>6.0</sub>	(Pr <sub>0.58</sub> Dy <sub>0.30</sub> Co <sub>0.12</sub> ) <sub>2</sub> (Fe <sub>0.58</sub> Co <sub>0.42</sub> ) <sub>14</sub> B	33.7	23.2	16.9	11.5	7.3	7.3
6	(Nd <sub>0.22</sub> Pr <sub>0.22</sub> Dy <sub>0.38</sub> Ce <sub>0.18</sub> ) <sub>15.1</sub> (Fe <sub>0.68</sub> Co <sub>0.32</sub> ) <sub>77.6</sub> B <sub>7.3</sub>	(Nd <sub>0.22</sub> Pr <sub>0.22</sub> Dy <sub>0.43</sub> Ce <sub>0.13</sub> ) <sub>2</sub> (Fe <sub>0.69</sub> Co <sub>0.31</sub> ) <sub>14</sub> B	35.4	27.0	10.3	16.0	9.1	2.2
7	(Pr <sub>0.42</sub> Dy <sub>0.38</sub> Gd <sub>0.2</sub> ) <sub>12.9</sub> (Fe <sub>0.7</sub> Co <sub>0.3</sub> ) <sub>81.3</sub> B <sub>5.8</sub>	(Pr <sub>0.39</sub> Dy <sub>0.41</sub> Gd <sub>0.20</sub> ) <sub>2</sub> (Fe <sub>0.69</sub> Co <sub>0.31</sub> ) <sub>14</sub> 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<sub>x</sub>Co<sub>1–x</sub>)–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 Co<sup>57</sup>(Cr) на порошковых образцах, распределенных в слое с плотностью ~ 10 mg/cm<sup>2</sup>. 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 RE<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B [10]. Следует подчеркнуть, что шесть неэквивалентных узлов характерны для соединений RE<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 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<sub>n</sub>*, вероятно, соответствующего в примесной фазе RE(Fe,Co)<sub>4</sub>B [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 16k<sub>1</sub>, 16k<sub>2</sub>, 8j<sub>1</sub> за счет роста заселенностей узлов 8j<sub>2</sub>, 4e и 4c, соседствующих с редкоземельными ионами.

На рис. 2 приведены вариации сверхтонкого поля *H<sub>n</sub>* на ядрах железа (в разных его шести позициях),

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

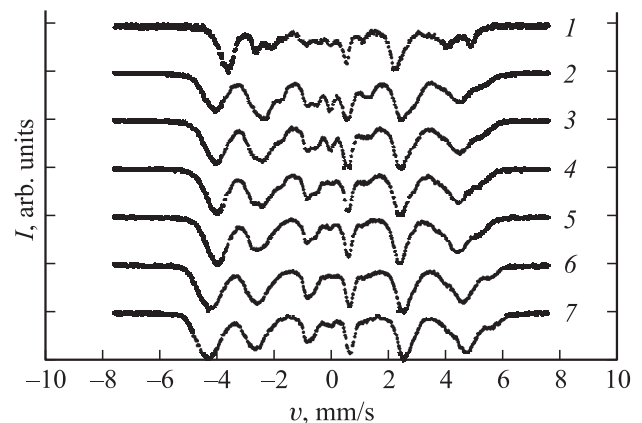


Рис. 1. Мессбауэровские спектры образцов 1–7 (см. номера образцов в таблице) при 300 К.

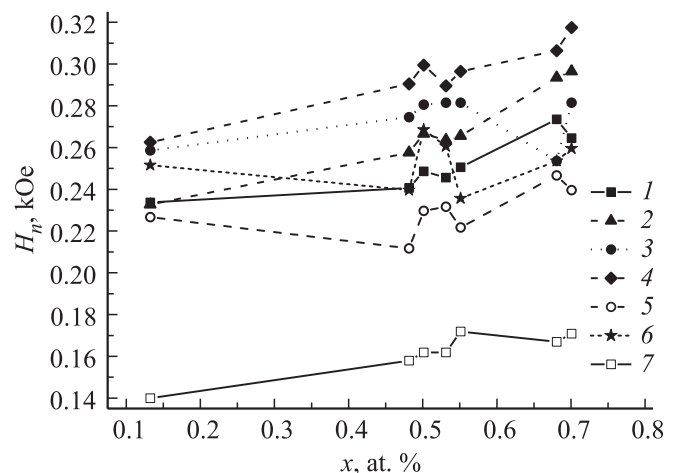
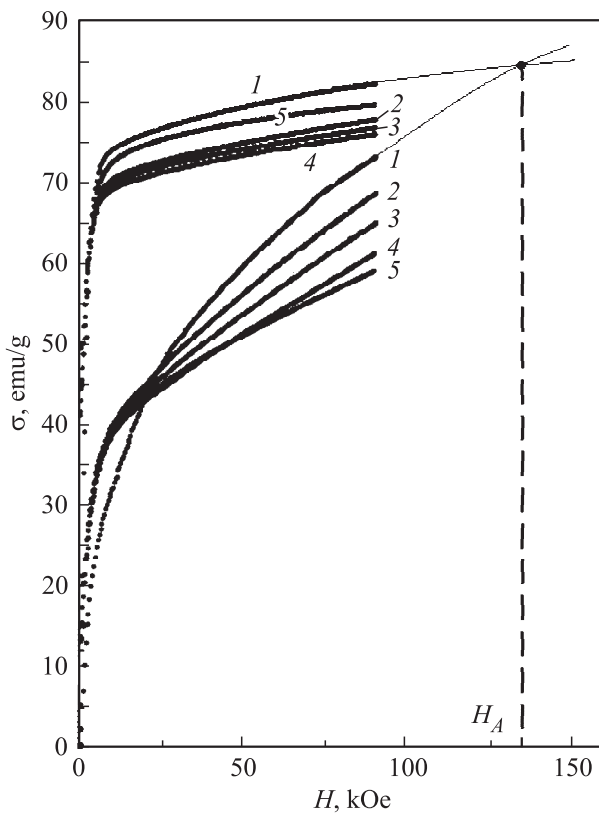
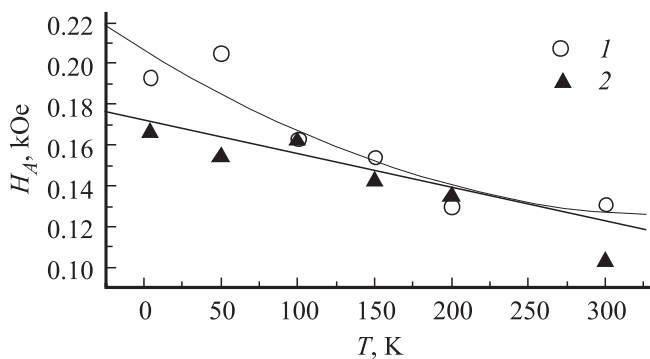


Рис. 2. Зависимости сверхтонкого поля на ядрах Fe в шести неэквивалентных позициях фазы RE<sub>2</sub>(Fe<sub>x</sub>Co<sub>1–x</sub>)<sub>14</sub>B от содержания железа в спеченных материалах при T = 300 К: 1 – 16k<sub>1</sub>, 2 – 16k<sub>2</sub>, 3 – 8j<sub>1</sub>, 4 – 8j<sub>2</sub>, 5 – 4e, 6 – 4c. Сверхтонкое поле на ядре фазы (Pr,Dy)(Fe,Co)<sub>4</sub>B – 7.



**Рис. 3.** Полевые зависимости намагниченности материала  $(\text{Pr}_{0.70}\text{Dy}_{0.30})_{15.3}(\text{Fe}_{0.48}\text{Co}_{0.52})_{79.7}\text{B}_{14.0}$ , 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 —  $(\text{Pr}_{0.70}\text{Dy}_{0.30})_{15.3}(\text{Fe}_{0.48}\text{Co}_{0.52})_{79.7}\text{B}_{14.0}$ , 2 —  $(\text{Pr}_{0.85}\text{Dy}_{0.15})_{16.5}(\text{Fe}_{0.17}\text{Co}_{0.83})_{69.4}\text{B}_{14.1}$ .

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  $(\text{Pr}_{0.70}\text{Dy}_{0.30})_{15.3}(\text{Fe}_{0.48}\text{Co}_{0.52})_{79.7}\text{B}_{14.0}$  уменьшается на  $45 \pm 2\%$ , в то время как для образца  $(\text{Pr}_{0.85}\text{Dy}_{0.15})_{16.5}(\text{Fe}_{0.17}\text{Co}_{0.83})_{69.4}\text{B}_{14.1}$  это уменьшение составляет  $32 \pm 2\%$ . Таким образом, наблюдается ослабление температурной зависимости поля анизотропии с ростом концентрации кобальта.

#### 4. Обсуждение

Если в соединениях  $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  редкоземельный ион выбирается таким образом, что его орбитальный момент равен нулю ( $\text{RE} = \text{Ce}^{4+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Lu}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{La}^{3+}$ ), 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  $\text{Pr}^{3+}$ , 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  $\text{RE}_2\text{TM}_{14}\text{B}$  величина константы анизотропии ( $K_1^S$ ) может быть записана следующим образом [14]:

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

Здесь  $K_1^{\text{RE}}$  и  $K_1^{\text{TM}}$  константы анизотропии первого порядка соответствующих подрешеток RE и TM [14]. Вклад  $K_1^{\text{RE}}$  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  $(\text{Pr,Dy})_2(\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x})_{14}\text{B}$ . 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).