

Структура и температурная зависимость намагниченности нанокристаллического соединения $DyFe_{11}Ti$

© Г.Ф. Корзникова, Х.Я. Мулюков, И.З. Шарипов, С.А. Никитин*, И.С. Терешина**

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

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119899 Москва, Россия

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

E-mail: korznikova@anrb.ru

(Поступила в Редакцию 19 ноября 2001 г.)

Экспериментально исследованы коэрцитивная сила, температурная зависимость намагниченности и структура сплава $DyFeTi$ на основе соединения $DyFe_{11}Ti$ с избыточным содержанием α -Fe в исходном крупнозернистом, наноструктурном и субмикроструктурном состояниях. Установлено, что в субмикроструктурном образце коэрцитивная сила в 3 раза больше, а температура первого спин-переориентационного перехода на 20 К выше, чем в крупнозернистом образце. В нанокристаллическом образце коэрцитивная сила в 5 раз больше, чем в крупнозернистом; первый спин-переориентационный переход не выявлен, а точка Кюри размывается. Показано, что обнаруженные изменения магнитных свойств не связаны с фазовыми превращениями и обусловлены малым размером зерен и высокой дефектностью структуры. Обнаружена температурная нестабильность соединения $DyFe_{11}Ti$ в субмикроструктурном и нанокристаллическом состояниях.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 00-02-17723).

Интерметаллидные соединения на основе $3d$ -переходных металлов и редкоземельных металлов (РЗМ) в последнее время активно изучаются, поскольку магнитные свойства этих веществ интересны не только для фундаментальных исследований, но и для практических применений. В частности, обнаружены соединения типа RFe_2 , обладающие гигантской магнитострикцией при комнатной температуре [1], а на основе соединений РЗМ с $3d$ -элементами получены постоянные магниты с рекордными характеристиками. В то же время известно, что магнитные свойства ферромагнетиков во многом определяются их структурным состоянием. Это особенно заметно в образцах с нано- и субмикроструктурной структурой. Например, по сравнению с крупнозернистым состоянием в наноструктурных образцах коэрцитивная сила чистых Dy и Tb увеличивается в тысячи раз [2,3], намагниченность Dy [2], Tb [3] и Gd [4] уменьшается в несколько раз, смещаются точки магнитных превращений [2,3] и меняется характер магнитного упорядочения в этих металлах [5]. В тройном интерметаллиде $GdTiGe$ при переходе в нанокристаллическое состояние обнаружена трансформация кристаллической решетки, которая приводит к значительному изменению магнитных свойств [6]. Тройные соединения РЗМ с $3d$ -элементами со структурой типа $RFe_{11}Ti$ остаются малоизученными, хотя имеются данные о перспективности этих материалов для использования в качестве постоянных магнитов [7]. В частности, известно [8,9], что в монокристалле соединения $DyFe_{11}Ti$ наблюдаются два спин-переориентационных перехода (при 120 и 248 К).

Однако свойства этих соединений с нано- и субмикроструктурной структурой не исследованы.

В настоящей работе приводятся результаты экспериментального изучения некоторых магнитных свойств и структуры сплава $DyFeTi$ в нанокристаллическом и субмикроструктурном состояниях. Для сравнения был исследован и крупнозернистый образец того же состава.

1. Материал и методики измерений

Исследования проводились на сплаве $DyFeTi$ (5.2 at.% Dy–88.2 at.% Fe–7.1 at.% Ti), полученном методом индукционной плавки. После длительной гомогенизации при высокой температуре в этом сплаве образуется тройное соединение $DyFe_{11}Ti$ со структурой типа $ThMn_{12}$. Избыточное содержание Fe в сплаве приводит к выделению α -Fe, что несколько повышает пластичность материала и позволяет проводить интенсивную деформацию заготовок.

Нанокристаллическая (НК) структура была получена с помощью метода интенсивной пластической деформации гомогенизированной заготовки кручением на наковальнях Бриджмена под давлением 8 ГПа при комнатной температуре с поворотом на угол 10π . Выбор метода интенсивной пластической деформации для формирования НК-структуры обусловлен тем, что этот метод не вносит загрязнений в исходный материал и позволяет получить беспористые образцы, которые не нуждаются в дальнейшем компактировании для проведения струк-

турных и магнитных измерений. Субмикроструктурная (СМК) структура была получена измельчением крупнозернистого (КЗ) образца в агатовой ступке в защитной среде. Порошок с размером частиц менее $1 \mu m$ был выделен седиментационным методом. Размер частиц оценивался в растровом микроскопе JSM-840.

Кривые намагничивания и температурная зависимость намагниченности в высоких полях получались на вибромагнитометре в поле $1.6 \cdot 10^3$ кА/м, при этом температура измерялась медным термосопротивлением. Измерения температурной зависимости намагниченности при повышенных температурах проводились на магнитных микровесах в вакууме $1.3 \cdot 10^{-2}$ Па в поле 250 кА/м в интервале температур 78–1070 К. Измерение температуры на микровесах осуществлялось с помощью термпары хромель-алюмель.

Микроструктура НК-образцов исследовалась с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-2000EX. Химический состав образцов определялся на сканирующем электронном микроскопе JSM-840 при помощи приставки „Link“.

2. Результаты исследований

2.1. Коэрцитивная сила. Соединения $RFe_{11}Ti$ обладают большой одноосной магнитокристаллической анизотропией [8]. Следовательно, в этих соединениях в НК-состоянии должна наблюдаться высокая коэрцитивная сила. Исходя из этого мы провели измерения коэрцитивной силы (H_c) при 298 и 78 К, результаты которых приведены в таблице. Как видно из таблицы, в недеформированном КЗ-образце величина H_c при 298 К не превышает 3.2 кА/м, в образцах с СМК- и НК-структурой она составляет 6.1 и 6.6 кА/м соответственно. Снижение температуры измерения увеличивает величину H_c во всех структурных состояниях, но наибольшее увеличение наблюдается в НК-состоянии (более чем в 6 раз).

2.2. Температурная зависимость намагниченности. Кривые температурной зависимости намагниченности $\sigma(T)$ в поле $H = 250$ кА/м для образцов в различных структурных состояниях приведены на рис. 1. Как видно из этого рисунка, во всех структурных состояниях температурные зависимости намагниченности имеют достаточно сложный характер: вблизи 250 К кривая проходит через максимум; в области 350 К наблюдается перегиб; при 550 К имеет место значительное паде-

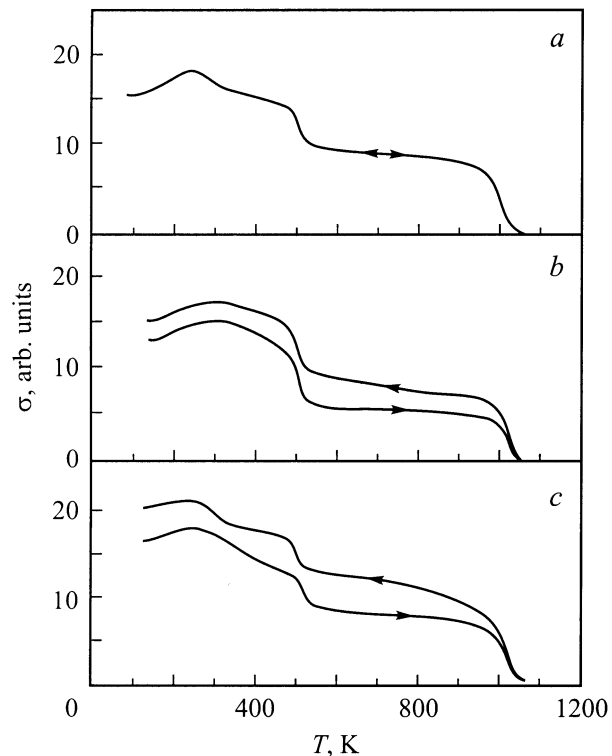


Рис. 1. Кривые температурной зависимости намагниченности $\sigma(T)$, измеренные в поле $H = 250$ кА/м для образцов в крупнозернистом (а), субмикроструктурном (б) и нанокристаллическом (с) состояниях.

ние намагниченности, которая при 1040 К уменьшается до нуля. Здесь необходимо отметить, что положение максимума на кривой $\sigma(T)$, снятой при нагревании образца, определяется структурным состоянием образца: в КЗ-состоянии оно приходится на 250 К, в НК-состоянии — на 275 К. В СМК-состоянии максимум сильно размыт и приходится на 310 К. Перегиб вблизи 350 К наиболее четко выявляется в КЗ-состоянии (рис. 1, а), в НК-состоянии он выражен слабо (рис. 1, с), а в СМК-состоянии отсутствует (рис. 1, б). Хотя спад намагниченности во всех структурных состояниях происходит приблизительно при одной температуре (550 К), соответствующей точке Кюри фазы $DyFe_{11}Ti$, наклон кривой $\sigma(T)$ зависит от структурного состояния: для КЗ-состояний он очень крутой, в НК-состоянии более пологий. Уменьшение намагниченности до нуля во всех структурных состояниях наблюдается при одной и той же температуре (1040 К), соответствующей α -Fe (рис. 1).

Для выяснения термостабильности различных структурных состояний исследуемого соединения кривые $\sigma(T)$ были измерены также и при остывании образца после высокотемпературного нагрева. Кривые $\sigma(T)$, измеренные при нагревании и остывании образцов, полностью совпадают только в случае КЗ-состояния (рис. 1, а). В СМК- и НК-образцах кривые $\sigma(T)$ при

Коэрцитивная сила образцов сплава $DyFeTi$ в различных структурных состояниях

Температура измерения, К	H_c , кА/м		
	КЗ	СМК	НК
298	3.2	6.1	6.6
78	8.2	25.2	41.6

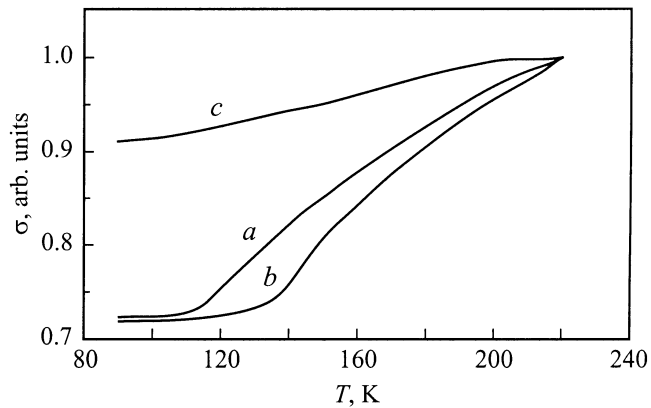


Рис. 2. Кривые температурной зависимости намагниченности $\sigma(T)$, измеренные в поле $H = 1.6 \cdot 10^3$ кА/м для образцов в крупнозернистом (а), субмикроструктурном (б) и нанокристаллическом (с) состояниях.

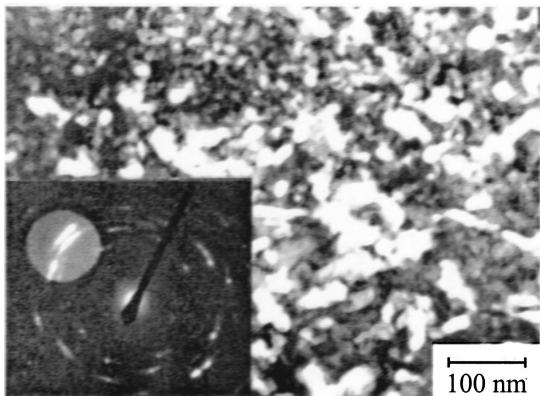


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение структуры образца в нанокристаллическом состоянии.

остывании расположены несколько выше, причем отмеченные особенности кривой становятся более четкими. Кривая $\sigma(T)$ при остывании НК-образца (рис. 1, с) становится похожей на кривую $\sigma(T)$ КЗ-образца (рис. 1, а).

На вышеприведенных кривых (рис. 1) первый спин-переориентационный переход (при 120 К) не проявляется, что, возможно, обусловлено недостаточностью напряженности магнитного поля (250 кА/м), применяемого на микровесах. В связи с этим кривые $\sigma(T)$ были также сняты и в высоких полях ($H = 1.6 \cdot 10^3$ кА/м). Эти кривые представлены на рис. 2. Как видно, первый спин-переориентационный переход проявляется на кривых $\sigma(T)$ в виде небольшого излома. Так, в КЗ-состоянии этот излом наблюдается при 115 К, в СМК-состоянии — при 135 К, а в НК-состоянии излом отсутствует и в области температур первого перехода кривая плавно поднимается.

2.3. Структурные исследования. Электронно-микроскопическое изображение микроструктуры и электронограмма НК-образца приведены на рис. 3. Размер

кристаллитов, оцененный по светлопольным снимкам, составляет 20–30 нм. Внутри кристаллитов наблюдается высокая плотность дефектов. Границы кристаллитов широкие и размытые. Кольцевой характер электронограммы, снятой с участка площадью $0.5 \mu\text{m}^2$, свидетельствует о большеугловых разориентировках между кристаллитами.

Средний размер кристаллитов СМК-образца, определенный на сканирующем электронном микроскопе, составил 1 μm .

3. Обсуждение результатов

Приведенные результаты исследований показывают, что магнитные свойства сплава DyFeTi в различных структурных состояниях существенно отличаются. Так, при переходе структуры в СМК- и НК-состояния наблюдается заметный рост величины H_c , которая при 78 К становится соответственно в 3 и 5 раз больше, чем в КЗ-состоянии. Такое увеличение, очевидно, обусловлено малым размером кристаллитов. Данный факт подтверждается тем, что меньшему размеру кристаллитов в НК-состоянии соответствует большее значение H_c . Вместе с тем полученные значения H_c оказались существенно ниже ожидаемых из теории однодоменности для высокоанизотропного соединения DyFe₁₁Ti. Это обстоятельство, по-видимому, связано с тем, что микрокристаллиты высококоэрцитивной фазы DyFe₁₁Ti находятся в окружении магнитомягкой фазы α -Fe, которая способствует перемагничиванию частиц фазы DyFe₁₁Ti в меньших полях. О наличии магнитомягкой фазы α -Fe в составе исследуемого сплава свидетельствуют кривые температурной зависимости намагниченности (рис. 1).

Как было отмечено выше, характер кривых температурной зависимости намагниченности образцов всех исследованных структурных состояний примерно одинаков. Однако на отдельных участках этих кривых имеются заметные различия, обусловленные размером кристаллитов. В частности, более плавное падение намагниченности на кривой $\sigma(T)$ НК-образца (снятой при нагреве) в области температуры Кюри фазы DyFe₁₁Ti косвенно свидетельствует о значительных искажениях кристаллической решетки данной фазы и наличии спектра межатомных расстояний. Это приводит к локальным изменениям обменного взаимодействия, что в свою очередь является причиной размытия перехода от ферромагнитного порядка к парамагнитному состоянию фазы DyFe₁₁Ti. Подтверждением вышесказанного служит то, что в СМК-образце, имеющем промежуточный размер кристаллитов, наклон кривой $\sigma(T)$ в области точки Кюри фазы DyFe₁₁Ti несколько больше, чем в НК- и меньше, чем в КЗ-состоянии.

Искажения кристаллической решетки и малый размер кристаллитов, по-видимому, влияют не только на обменное взаимодействие, величина которого определяет температуру Кюри, но и на константы магнитной

кристаллографической анизотропии. О влиянии искажений решетки и размера кристаллитов на константы анизотропии можно судить по температурам спин-переориентационных переходов, поскольку они определяются прежде всего соотношением первой и второй констант магнитной анизотропии. По-видимому, этот факт объясняет наблюдаемые на рис. 2 смещение изгиба кривой $\sigma(T)$ в сторону больших температур в случае СМК-образца и его размытие в случае НК-образца.

Смещение и некоторое размытие максимума, соответствующего второму спин-переориентационному переходу в НК-образце, также можно объяснить ослаблением магнитной анизотропии из-за нарушения регулярности кристаллической решетки как в объеме, так и на границах нанокристаллитов.

Совпадение кривых $\sigma(T)$, записанных при нагреве и остывании КЗ-образца, указывает на термостабильность исследуемого состава. Подъем кривых $\sigma(T)$ СМК- и НК-образцов после высокотемпературного нагрева связан с выделением α -Fe, что свидетельствует о низкой термостабильности СМК- и НК-структурных состояний. Высокотемпературный нагрев, кроме того, приводит к рекристаллизации структуры в НК-образце, что подтверждается восстановлением характера кривой $\sigma(T)$ ниже точки Кюри фазы $DyFe_{11}Ti$.

Таким образом, при переходе структуры в НК-состояние температуры спин-переориентационных переходов повышаются, коэрцитивная сила увеличивается и термостабильность исследуемого сплава снижается.

Список литературы

- [1] A.E. Clark. In: Handbook on the Physics and chemistry of Rare Earths / Ed. K.A. Gshneidner, jr. and J. Eyring. North-Holland Publ. Comp. (1979). P. 231–258.
- [2] Kh.Ya. Mulyukov, G.F. Korznikova, S.A. Nikitin. J. Appl. Phys. **79**, *11*, 8584 (1996).
- [3] Kh.Ya. Mulyukov, G.F. Korznikova, I.Z. Sharipov, S.A. Nikitin. Nanostruct. Mater. **8**, 7, 953 (1997).
- [4] Kh.Ya. Mulyukov, G.F. Korznikova, S.A. Nikitin. J. Magn. Mater. **153**, 241 (1996).
- [5] Х.Я. Мулюков, И.З. Шарипов, Г.Ф. Корзникова, С.А. Никитин. ФТТ **38**, *12*, 3602 (1996).
- [6] Г.Ф. Корзникова, Х.Я. Мулюков, С.А. Никитин, Ю.А. Овченко. ФТТ **43**, *4*, 683 (2001).
- [7] С.П. Ефименко, Ю.К. Ковнеристый, И.М. Миляев. Физика и химия обраб. материалов **3**, 82 (1998).
- [8] I.S. Tereshina, S.A. Nikitin, N.Yu. Pankratov, I.V. Telegina, V.V. Zubenko, K.P. Skokov, Yu.G. Pastushenkov. Proc. of the Moscow Int. Symp. on Magnetism (MISM 99). M. (1999). P. 364.
- [9] И.С. Терешина, И.В. Телегина, К.П. Скоков. ФТТ **40**, *4*, 699 (1998).