

05,01

Разработка наноструктурированных магнитных материалов на основе высокочистых редкоземельных металлов и исследование их фундаментальных характеристик

© И.А. Пелевин¹, И.С. Терёшина^{1,2}, Г.С. Бурханов¹, С.В. Добаткин¹, Т.П. Каминская², Д.Ю. Карпенков³, А. Zaleski⁴, Е.А. Терёшина^{2,5}

¹ Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

³ Тверской государственный университет, Тверь, Россия

⁴ Институт низких температур и структурных исследований им. В. Тжиятовского ПАН, Вроцлав, Польша

⁵ Институт физики АН Чехии, Прага, Чехия

E-mail: pele.po4ta@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 5 марта 2014 г.)

Изучено влияние структурного состояния на магнитные гистерезисные свойства соединений с высоким содержанием $3d$ -переходного металла: $R_2\text{Fe}_{14-x}\text{Co}_x\text{B}$ и $R\text{Fe}_{11-x}\text{Co}_x\text{Ti}$ (где $R = \text{Y, Sm}$; $0 \leq x \leq 8$). Сплавы были приготовлены с использованием высокочистых редкоземельных металлов двумя различными методами: индукционной и аргоно-дуговой плавкой. Интенсивная пластическая деформация и быстрая закалка из расплава позволили получить наноструктурированные образцы. Для структурных исследований образцов были использованы методы рентгенофазового анализа и атомно-силовой микроскопии. Магнитные гистерезисные свойства были изучены с помощью PPMS-магнитометра в интервале температур 4.2–300 К в полях до 20 кОе. Показано, что зависимости фундаментальных магнитных параметров (температура Кюри, намагниченность насыщения, константа магнитокристаллической анизотропии) от содержания кобальта демонстрируют сходство для обеих систем. Обнаружено, что в зависимости от обработки образцов размер зерна варьируется в пределах от 30 до 70 nm после интенсивной пластической деформации и в более широких пределах (от 10 до 100 nm) после быстрой закалки, не превышая размера однодоменности. Изучена взаимосвязь микроструктуры и магнитных характеристик. Установлено, что концентрационная зависимость коэрцитивной силы для обеих систем демонстрирует максимум при одинаковом содержании кобальта, а именно при $x = 2$.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 13-03-00744, 14-03-31395 мол_а, проекта ERA-NetSTProjects-219.

1. Введение

Среди функциональных наноматериалов особое место занимают магнитотвердые материалы (МТМ), изделия из которых находят самое широкое применение в различных областях техники: автомобилестроении, космической промышленности, энергетике, микроэлектронике и многих других. Миниатюризация технических изделий предъявляет особые требования к энергоёмкости магнитов, выполненных на основе наноструктурированных МТМ, и условиям их эксплуатации [1].

С момента открытия МТМ на основе соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ эти сплавы привлекают большое внимание ученых и технологов благодаря высоким значениям их фундаментальных магнитных характеристик, таких как намагниченность насыщения, константа одноосной анизотропии и температура Кюри [2–4]. На протяжении двух последних десятилетий огромные усилия предпринимаются для получения высокоэффективных

наноструктурированных магнитных материалов с характеристиками, превышающими таковые у крупнокристаллических аналогов [5,6]. Сплавы с нанокристаллической структурой могут быть получены с помощью различных методов, в том числе с помощью методов быстрой закалки (БЗ) и интенсивной пластической деформации (ИПД) [7–9]. Наряду с широко известными соединениями типа $R_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B}$ (сокращенно: 2-14-1) объектами данного исследования являлись соединения типа $R(\text{Fe,Co})_{11}\text{Ti}$ (сокращенно: 1-11-1). Последние представляют большой интерес с фундаментальной точки зрения, поскольку имеют самое высокое соотношение редкоземельного металла (РЗМ) и $3d$ -переходного металла (железа и кобальта), одно положение редкоземельного иона (в соединениях 2-14-1 — два положения РЗ иона) и три неэквивалентных положения $3d$ -переходного металла (в соединениях 2-14-1 — их шесть). Известно [3,10], что в соединениях $R_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B}$ и $R(\text{Fe,Co})_{11}\text{Ti}$ железо-кобальтовая подрешетка обес-

печивает высокие значения температур Кюри T_C , в то время как РЗМ подрешетка обеспечивает высокие значения константы магнитокристаллической анизотропии K_1 . Известно также [11], что коэрцитивная сила и остаточная намагниченность являются структурно чувствительными параметрами. Целью настоящей работы явилось установление взаимосвязи магнитных характеристик сплавов типа $R_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B}$ и $R(\text{Fe,Co})_{11}\text{Ti}$ с их микроструктурой, а также выявление как общих закономерностей, так и специфических особенностей формирования высококоэрцитивного состояния в широком интервале температур и магнитных полей. Зависимость состав–структура–дисперсность–свойства исследована на образцах, полученных из высокочистых исходных компонентов.

2. Методика

Самарий и иттрий были очищены методом вакуумной дистилляции (чистота не менее 99.96%) в ИМЕТ РАН. Для приготовления образцов системы $\text{SmFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{Ti}$ ($0 \leq x \leq 6$) также использовались высокочистые кобальт, титан, армо-железо. Плавка проводилась в аргоно-дуговой печи на водоохлаждаемом поду под избыточным давлением инертного газа. С целью получения равномерного распределения компонентов по объему слитка после плавки материал измельчался, перемешивался и проводилась повторная плавка. Такая процедура проводилась 3–5 раз для каждого состава. Распределение компонентов контролировалось с помощью рентгеновских флюоресцентных спектров на микроскопах РАМ-30μ и РЕАН. При разработке технологии получения образцов проводились отжиги, однако было обнаружено, что это приводит к выделению фазы $\alpha\text{-Fe}$, поэтому дальнейшие исследования проводились на неотожженных образцах.

Соединения $\text{Y}_2\text{Fe}_{14-x}\text{Co}_x\text{B}$ были синтезированы в индукционной печи в атмосфере аргона. Более подробно с процессом приготовления образцов можно ознакомиться в работе [12]. Кроме того, образцы $\text{Y}_2\text{Fe}_{14-x}\text{Co}_x\text{B}$ были выплавлены с помощью аргоно-дуговой плавки по вышеописанной методике с предварительным приготовлением лигатуры Fe_2B . Изготовление и исследование высокочистых образцов позволяет получать информацию о свойствах этих образцов, не искаженную влиянием посторонних примесей.

Нанокристаллические сплавы соединений $\text{SmFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{Ti}$ получали методом быстрой закалки на установке, разработанной на кафедре магнетизма ТвГУ. Установка была сконструирована на базе индукционной печи „Донец-1“. Сплав помещался в алундовый тигель, из которого после перехода в жидкое состояние под давлением инертного газа (аргон) в 2 атмосферы через отверстие ($d = 1 \text{ mm}$) выдавливался на горизонтально вращающийся медный диск, находящийся на расстоянии 10 см от тигля. Диск имел диаметр 8 см и вращался с помощью электродвигателя со скоростью 4000 min^{-1}

(линейная скорость 16.7 m/s). Образцы получались в виде чешуек.

Соединения $\text{Y}_2\text{Fe}_{14-x}\text{Co}_x\text{B}$ были подвергнуты как процедуре быстрой закалки, так и процедуре интенсивной пластической деформации. ИПД проводилась на наковальнях Бриджмена под гидростатическим давлением 4 GPa при комнатной температуре. Количество оборотов наковален составляло 5 и 10. Образцы имели форму дисков диаметром 5 и 10 mm и толщиной порядка 0.1 mm.

Все соединения были аттестованы методом рентгеноструктурного анализа (РСА) с помощью дифрактометра „Дифрей“ с поверхности дисковых образцов и на порошковых образцах, помещенных во вращающуюся кювету; использовалось излучение Cu . Топология поверхности сплавов исследовалась методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на сканирующем зондовом микроскопе (СЗМ) SMENA-A, платформа „Solver“ компании NT-MDT. Сканирование проводилось кремниевыми кантилеверами MSMFM/15 с магнитным Fe-Ni покрытием (NSG01/FeNi) с резонансной частотой $F = 137.39 \text{ kHz}$ и с SmCo магнитным покрытием (NSG01/SmCo) с резонансной частотой $F = 117.57 \text{ kHz}$ методом полуконтактной микроскопии. Магнитные измерения были сделаны на стандартном PPMS оборудовании в интервале температур от 4.2 до 300 K и в магнитных полях до 20 kOe.

3. Результаты и обсуждение

Рентгеноструктурный фазовый анализ исходных соединений $\text{SmFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{Ti}$ и $\text{Y}_2\text{Fe}_{14-x}\text{Co}_x\text{B}$ показал, что данные образцы являются практически однофазными, содержание $\alpha\text{-Fe}$ в них не превышает 3%. Обе системы 1 : 11 : 1 и 2 : 14 : 1 имеют тетрагональную кристаллическую структуру, однако первая кристаллизуется со структурой ThMn_{12} , а вторая со структурой типа $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [3]. Параметры решетки для базового соединения $\text{SmFe}_{11}\text{Ti}$ $a = 8.56 \text{ \AA}$, $c = 4.79 \text{ \AA}$; для базового соединения $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ $a = 8.76 \text{ \AA}$, $c = 12.00 \text{ \AA}$. При частичном замещении атомов Fe атомами Co параметры решеток, а также объем элементарной ячейки обеих систем монотонно уменьшаются. Следует обратить внимание, что обе исследованные системы имеют еще несколько существенных отличий. Это соотношение РЗ–3d-переходный металл (1 : 11 и 1 : 7); добавка, стабилизирующая структуру (Ti и B); тип редкоземельного иона (магнитный Sm и немагнитный Y); число неэквивалентных позиций РЗМ иона и железа. Однако, несмотря на все эти различия, зависимости фундаментальных магнитных характеристик от содержания кобальта в обеих системах идентичны (рис. 1).

На рис. 1 показаны концентрационные зависимости намагниченности насыщения M_S , константы магнитокристаллической анизотропии K_1 и температуры Кюри T_C для соединений $\text{SmFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{Ti}$ ($0 \leq x \leq 6$) и $\text{Y}_2\text{Fe}_{14-x}\text{Co}_x\text{B}$ ($0 \leq x \leq 8$), полученных в крупнокристаллическом состоянии. Действительно, из рис. 1, a

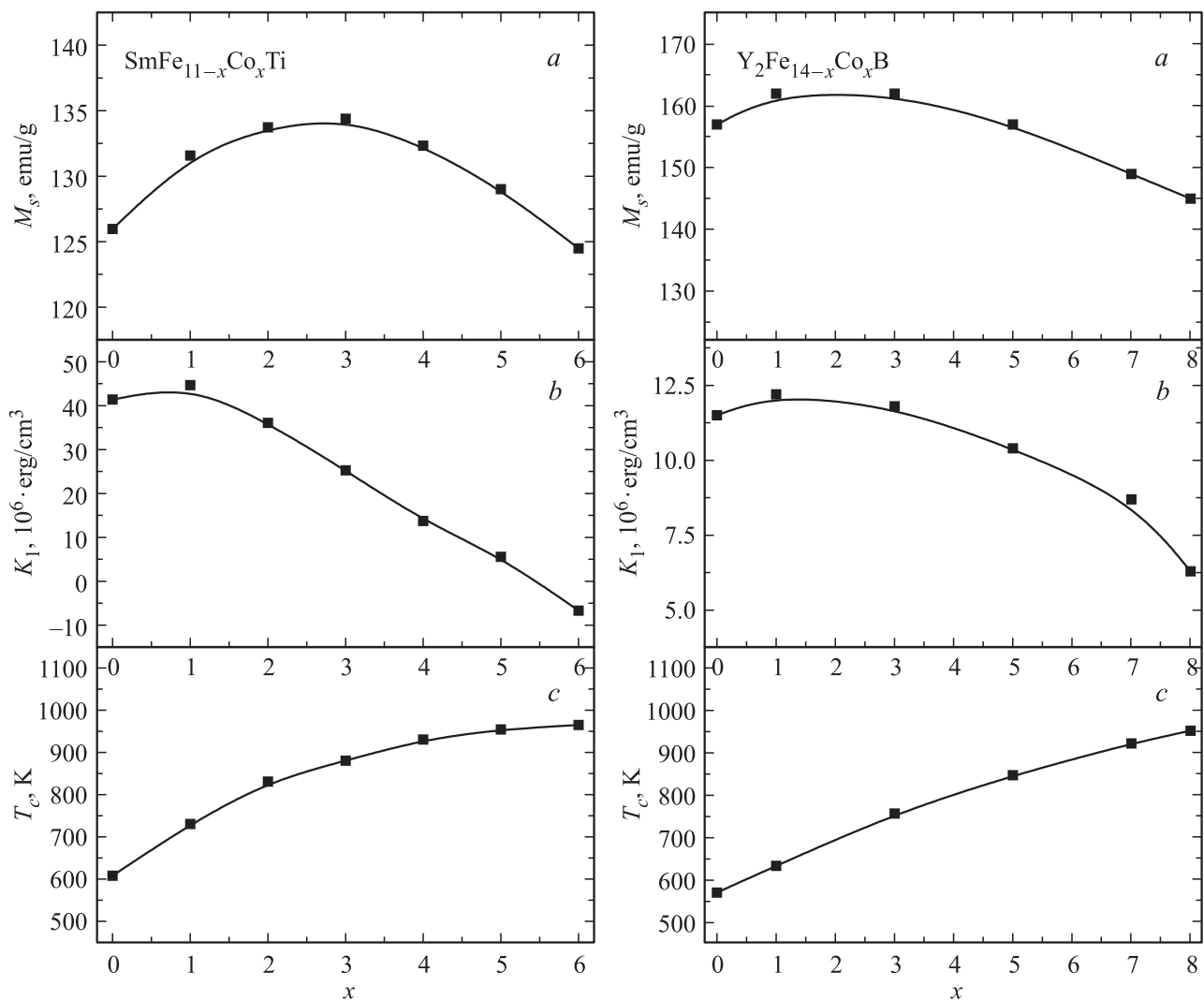


Рис. 1. Концентрационные зависимости намагниченности насыщения M_S (a), константы МКА K_1 (при $T = 300 \text{ K}$) (b) и температуры Кюри T_C (c) соединений $\text{SmFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{Ti}$ и $\text{Y}_2\text{Fe}_{14-x}\text{Co}_x\text{B}$.

видно, что в указанной области концентраций кобальта намагниченности насыщения M_S для обеих систем демонстрируют максимум при $x = 3$: $\text{SmFe}_8\text{Co}_3\text{Ti}$ $M_S = 135 \text{ emu/g}$, для $\text{Y}_2\text{Fe}_{14-x}\text{Co}_x\text{B}$ $M_S = 162 \text{ emu/g}$ (при $T = 300 \text{ K}$). Концентрационные зависимости константы магнитокристаллической анизотропии K_1 имеют максимум при более низких концентрациях кобальта, а именно при $x = 1$ в области комнатной температуры: для $\text{SmFe}_{10}\text{Co}_1\text{Ti}$ $K_1 = 4.5 \cdot 10^7 \text{ erg/cm}^3$, для $\text{Y}_2\text{Fe}_{13}\text{Co}_1\text{B}$ $K_1 = 12.4 \cdot 10^7 \text{ erg/cm}^3$. Из рисунка также видно, что температура Кюри монотонно возрастает с увеличением концентрации кобальта x . Средняя скорость возрастания $\Delta T_C / \Delta x$ составляет 60 и 50 K на атом Co для $\text{SmFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{Ti}$ и $\text{Y}_2\text{Fe}_{14-x}\text{Co}_x\text{B}$ соответственно. Такое поведение свидетельствует о том, что основной вклад в температуру Кюри дают Fe–Fe, Fe–Co, Co–Co обменные взаимодействия, в то время как взаимодействия R – R , R –Fe и R –Co оказывают слабое влияние на поведение $T_C(x)$.

Хорошо известно [11], что гистерезисные свойства магнитных материалов определяются главным образом микроструктурой и зависят от нескольких факторов. Это прежде всего: 1) размер и форма зерен, а также их соотношение (с учетом критического размера однодоменности); 2) размер и форма магнитных доменов; 3) наличие включений посторонних фаз; 4) наличие текстуры; 5) наличие внутренних напряжений, что, с одной стороны, может являться препятствием для смещения границ доменов, а с другой — являться местом образования доменов обратной намагниченности, и многие другие факторы. Высокие гистерезисные свойства могут быть достигнуты при оптимальном соотношении этих факторов. В связи с изложенным выше, следующим нашим шагом стало проведение структурно-фазового анализа образцов в нанокристаллическом состоянии, полученных в результате ИПД и БЗ.

Интенсивная пластическая деформация образцов $\text{Y}_2\text{Fe}_{14-x}\text{Co}_x\text{B}$ приводила к значительному изменению их

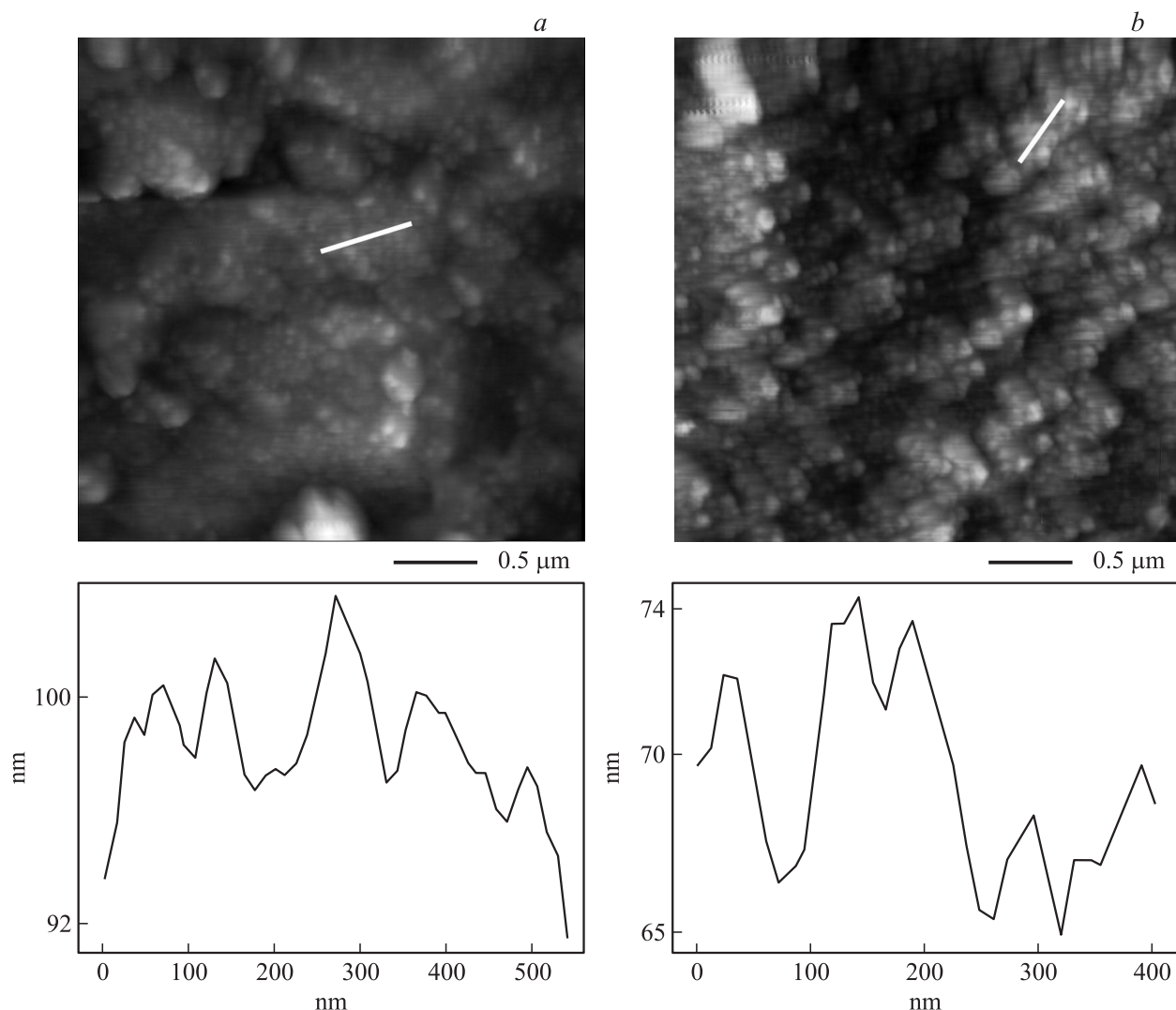


Рис. 2. Изображение структуры, полученное на атомно-силовом микроскопе: (а) $Y_2Fe_{11}Co_3V$ после ИПД, (б) $SmFe_8Co_3Ti$ после БЗ. Профили поверхностей наноструктурированных образцов приведены вдоль линий белого цвета.

структурного состояния: средний размер зерен деформированного образца снижался до 30–70 нм (рис. 2, а). Кроме того, основная фаза 2-14-1 частично распалась на α -Fe и аморфную фазу (до 10%), гало от которой наблюдалось на дифрактограмме в районе углов 30–60° градусов. Характерной особенностью деформированных образцов является некоторая неоднородность структуры по образцу, что регистрируется при анализе рентгенограмм, полученных с разных сторон образца.

При процедуре быстрой закалки образцов $SmFe_{11-x}Co_xTi$ и $Y_2Fe_{14-x}Co_xV$ также происходит их частичная аморфизация (до 15%). Полученные образцы имеют более широкое распределение зерен по размерам (от 10 до 100 нм и более), нежели образцы после ИПД (рис. 2, б). Особенностью данного метода является наличие у образцов контактной поверхности (с барабаном) и свободной поверхности с различной

скоростью теплоотвода, что и приводит к столь широкому распределению зерен по размерам. Таким образом, в результате специальных обработок были получены образцы с разным распределением зерен по размерам и различным содержанием аморфной фазы.

Посмотрим теперь, каким образом структурно-фазовые особенности отражаются на магнитно-гистерезисных свойствах исследуемых образцов. На рис. 3 для примера показаны петли магнитного гистерезиса, измеренные при разных температурах для исходного соединения $SmFe_9Co_2Ti$ и образца, подвергнутого процедуре быстрой закалки. Из рисунка видно, что в отличие от своего крупнокристаллического аналога образец с нанокристаллической структурой демонстрирует достаточно широкие петли гистерезиса, особенно при низких температурах. Коэрцитивная сила при $T = 4.2\text{ K}$ составляет 1.9 kOe при остаточной намагниченности около 100 emu/g. С повышением температуры коэрцитивная

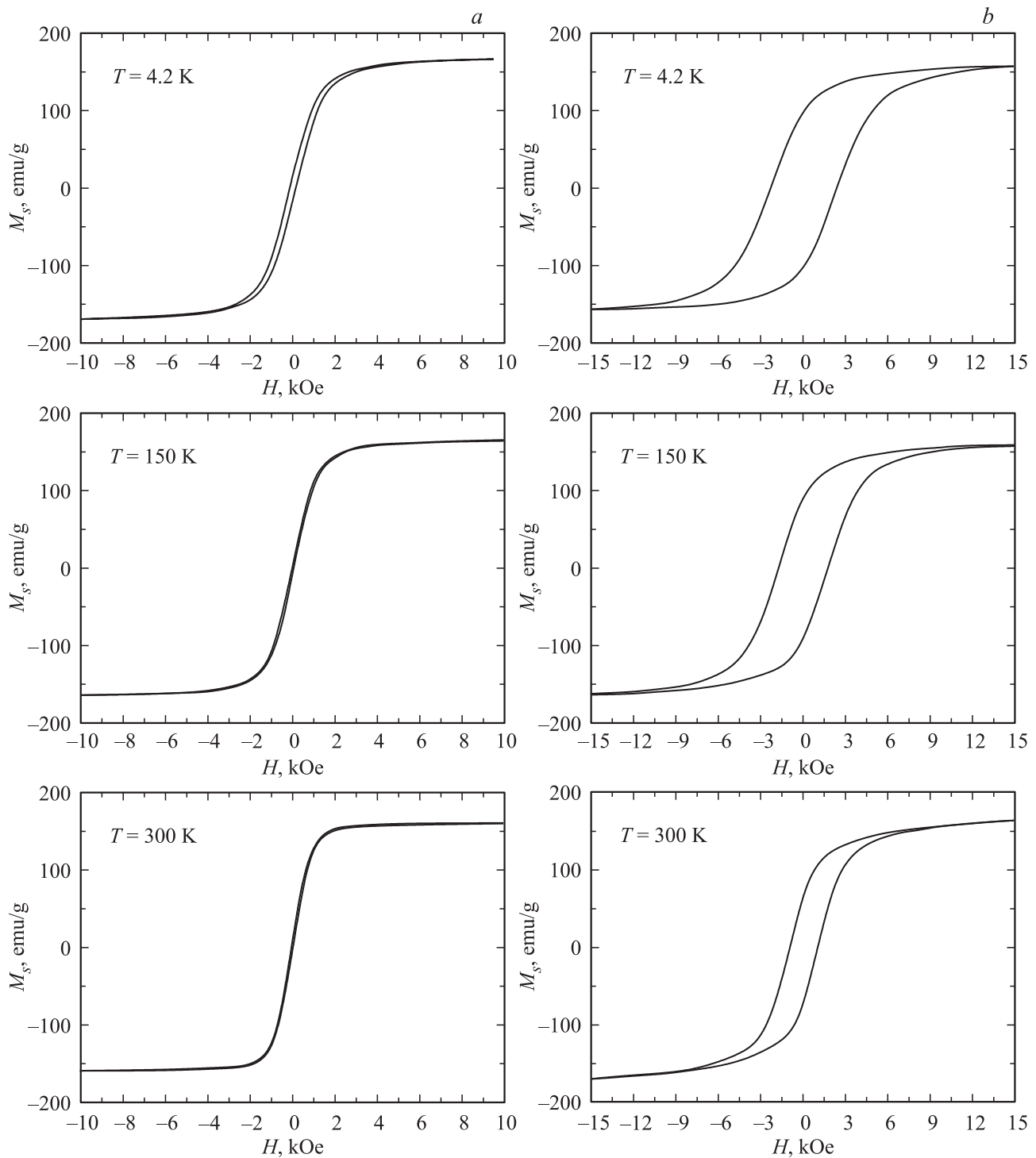


Рис. 3. Петли гистерезиса исходных (слева) и наноструктурированных (справа) образцов $\text{SmFe}_9\text{Co}_2\text{Ti}$ при различных температурах $T = 4.2, 150$ и 300 К.

сила несколько снижается и при комнатной температуре составляет 1.3 кОе. Аналогичные петли гистерезиса были получены для образцов этой системы с другим содержанием кобальта.

На рис. 4 показаны петли магнитного гистерезиса, измеренные при температуре 4.2 К для исходных со-

единений $\text{Y}_2\text{Fe}_{14-x}\text{Co}_x\text{B}$ ($x = 3, 5, 8$) и для образцов, подвергнутых ИПД. Так же, как и в предыдущем случае, образцы с нанокристаллической структурой демонстрируют заметные гистерезисные свойства, в то время как их крупнокристаллические аналоги имеют коэрцитивную силу, близкую к нулю.

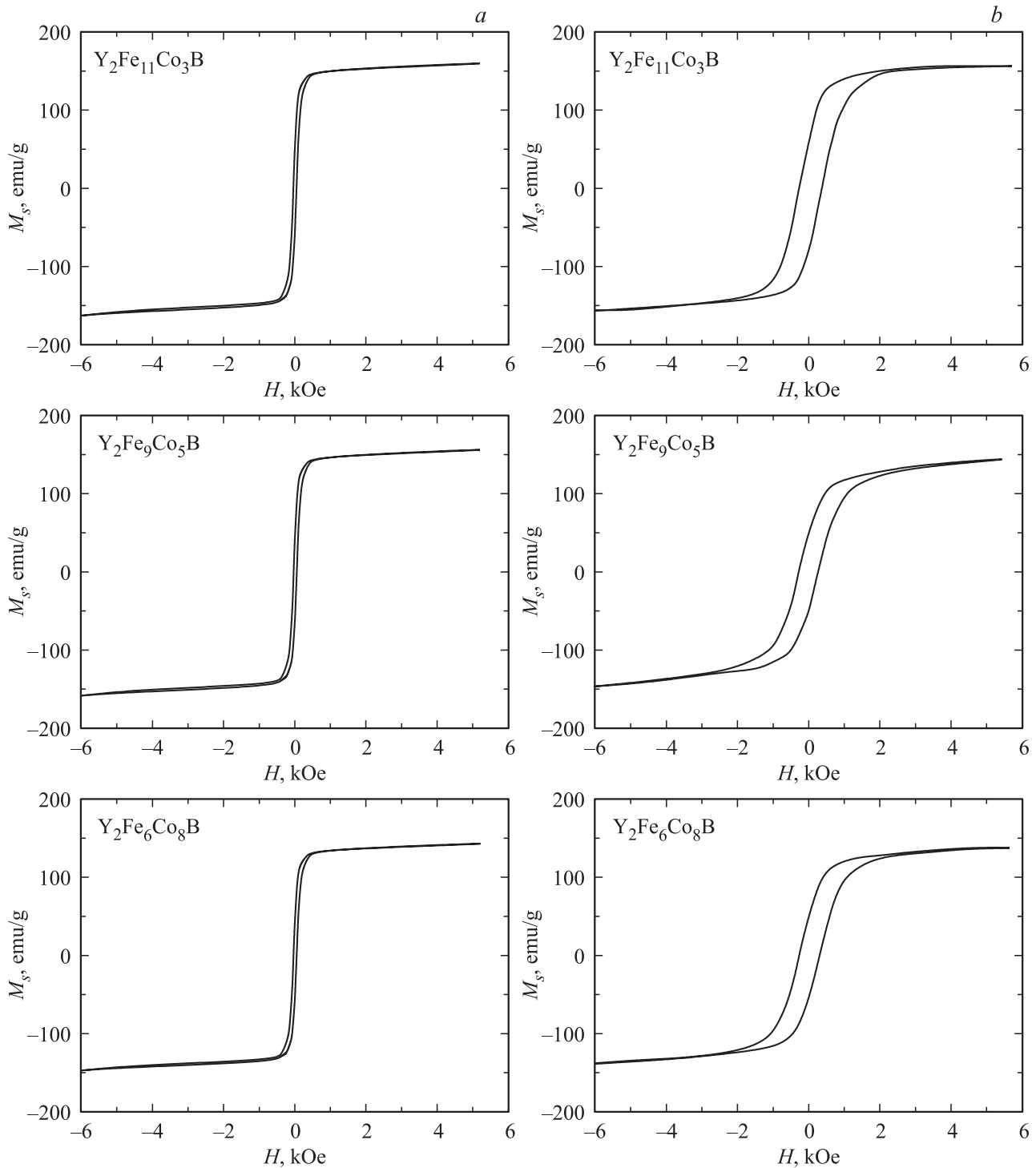


Рис. 4. Петли гистерезиса для исходных (слева) и наноструктурированных (справа) образцов $Y_2Fe_{14-x}Co_xB$.

Представляет особый интерес сравнить поведение концентрационных зависимостей коэрцитивной силы для обеих систем (рис. 5). Из рис. 5 видно, что обе зависимости демонстрируют максимум при содержании кобальта $x = 2$, что напрямую связано с повышением значений фундаментальных магнитных характеристик, таких как намагниченность насыщения и кон-

станта магнитной анизотропии при частичном замещении железа кобальтом. Критический размер однодоменности для данных сплавов составляет величину порядка 100 nm [13], тогда как в суперпарамагнитное состояние частицы переходят при размерах менее 1 nm. Таким образом, значительная часть зерен образцов систем $SmFe_{11-x}Co_xTi$ и $Y_2Fe_{14-x}Co_xB$ находятся в од-

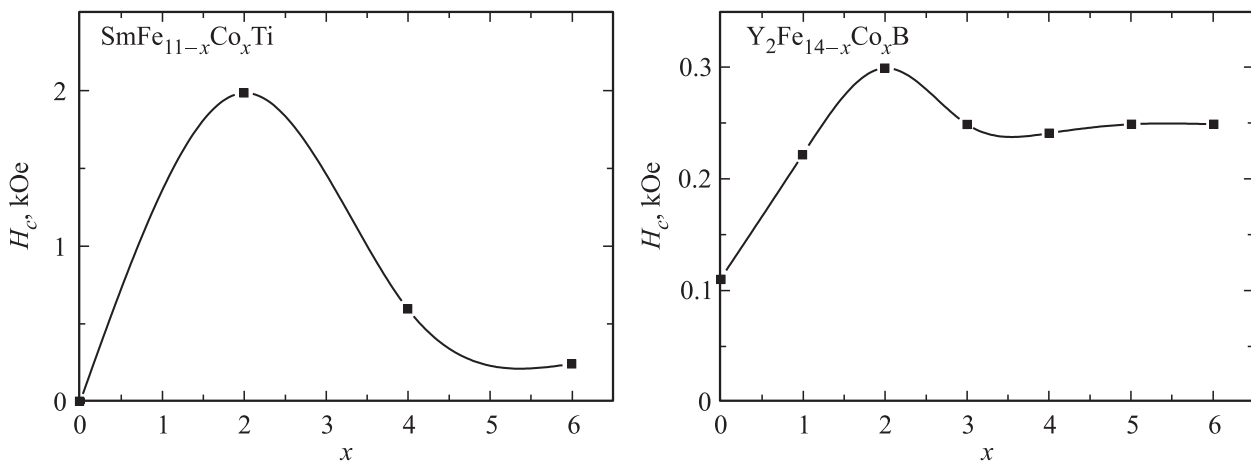


Рис. 5. Концентрационные зависимости коэрцитивной силы наноструктурированных образцов $\text{SmFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{Ti}$ и $\text{Y}_2\text{Fe}_{14-x}\text{Co}_x\text{B}$.

нодоменном состоянии, благодаря чему и реализуется высококоэрцитивное состояние.

4. Заключение

Проведено сравнительное исследование основных магнитных характеристик соединений $\text{SmFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{Ti}$ и $\text{Y}_2\text{Fe}_{14-x}\text{Co}_x\text{B}$. Установлено, что обе системы демонстрируют максимальные значения температуры Кюри, намагниченности насыщения и константы магнитокристаллической анизотропии при одинаковых значениях концентрации Co.

Наноструктурированные образцы были получены с помощью методов быстрой закалки и интенсивной пластической деформации. Установлено, что в зависимости от обработки размер зерна варьируется в пределах от 30 до 70 nm после ИПД и в более широких пределах (от 10 до 100 nm) после БЗ. Размер зерен не превышает критический размер однодоменности.

В качестве общей закономерности взаимосвязи магнитных характеристик и микроструктуры было установлено, что максимум коэрцитивной силы наноструктурированных соединений $\text{SmFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{Ti}$ и $\text{Y}_2\text{Fe}_{14-x}\text{Co}_x\text{B}$ приходится на $x = 2$.

Характерной особенностью изученных соединений является тот факт, что коэрцитивная сила наноструктурированного образца $\text{SmFe}_9\text{Co}_2\text{Ti}$ на порядок величины превосходит коэрцитивную силу наноструктурированных сплавов $\text{Y}_2\text{Fe}_{12}\text{Co}_2\text{B}$. Кроме того, величина коэрцитивной силы для сплавов $\text{Y}_2\text{Fe}_{14-x}\text{Co}_x\text{B}$ при $x \geq 3$ практически не изменяется.

Различные технологические приемы (к примеру, комбинированная обработка, включающая в себя процедуру интенсивной пластической деформации и быстрой закалки с последующим отжигом образцов) позволят создать на базе изученных соединений анизотропные наполнители для магнитных и немагнитных матриц

(наноккомпозиты) и значительно повысить энергоемкость таких изделий.

Список литературы

- [1] B. Azzerboni, G. Asti, L. Pazeti, M. Ghidini. *Magnetic Nanostructures in Modern Technology*. Springer, Dordrecht, The Netherlands (2008). 345 p.
- [2] M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto, Y. Matsuura. *J. Appl. Phys.* **55**, 6, 2083 (1984).
- [3] J.F. Herbst. *Rev. Mod. Phys.* **63**, 819 (1991).
- [4] V. Panchanathan. *Proc. 16th Int. Symp. On Magn. Anizotropy and Coercivity in RE-TM alloys*. Sendai, J. (2000). P. 431.
- [5] J. Bernardi, J. Figler, M. Sagawa, Y. Hirose. *J. Appl. Phys.* **83**, 6396 (1998).
- [6] Z.Q. Jin, H. Okumura, H.L. Wang, J.S. Munoz, V. Papaefthymiou, G.C. Hadjipanayis. *J. Magn. Magn. Mater.* **242-245**, 1307 (2002).
- [7] J. Bauer, M. Seeger, A. Zern, H. Kronmüller. *J. Appl. Phys.* **80**, 1667 (1996).
- [8] В.А. Глебов, А.А. Лукин. *Нанокристаллические редкоземельные магнитотвердые материалы*. ФГУП ВНИИНМ, М. (2007). 179 с.
- [9] Г.Ф. Корзникова, Х.Я. Мулюков, И.З. Шарипов, С.А. Никитин, И.С. Терешина. *ФТТ*, **44**, 9 (2002). С. 1646.
- [10] Y.-C. Yang, S. Hong, Z. Zhen-yong, L. Tong, G. Jian-liang. *Solid State Commun.* **68**, 2, 175 (1988).
- [11] Y. Kaneko. *Proc. 16th Int. Symp. On Magn. Anisotropy and Coercivity in RE-TM Alloys*. Sendai, Japan. (2000). P. 83.
- [12] N.V. Kudrevatykh, S.A. Andreev, M.I. Bartashevich, A.N. Bogatkin, O.A. Milyaev, P.E. Markin, I.S. Tereshina, T. Palewski, E.A. Tereshina. *J. Magn. Magn. Mater.* **300**, E448 (2006).
- [13] K.D. Durst, H. Kronmüller. *J. Magn. Magn. Mater.* **59**, 86 (1986).