

05,01

## Низкотемпературная аномалия намагниченности в сплавах $(Pr, Dy, M)_2(Fe, Co)_{14}B$ ( $M = Gd, Sm, Nd$ )

© Е.Н. Каблов<sup>1</sup>, О.Г. Оспенникова<sup>1</sup>, И.И. Резчикова<sup>1</sup>, Р.А. Валеев<sup>1</sup>, И.В. Чередниченко<sup>1</sup>,  
Е.И. Куницына<sup>2</sup>, Р.Б. Моргун<sup>2</sup>, В.П. Пискорский<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup> Институт проблем химической физики РАН,  
Черноголовка, Россия

E-mail: morgunov2005@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 24 августа 2015 г.)

Установлено, что на температурных зависимостях намагниченности насыщения спеченных магнитотвердых сплавов  $(Pr, Dy, M)_2(Fe, Co)_{14}B$  ( $M = Gd, Sm, Nd$ ), наблюдается рост ниже определенной критической температуры (150 К для Sm, Nd, 70 К для Gd). Добавление меди не влияет на критическую температуру. Предполагается, что имеется низкотемпературная фаза, в которой кобальт замещен бором, диффундирующим из фазы  $(Pr, Dy, Gd)(Fe, Co)_4B$  в поверхностную область зерен основной магнитной фазы  $(Pr, Dy, Gd)_2(Fe, Co)_{14}B$ .

### 1. Введение

При исследовании свойств магнитов Nd(Pr)–Fe–B основная магнитная фаза Nd(Pr)<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B всегда рассматривалась как однородная, поскольку в материале отсутствовали химические элементы, способные к активной межфазной диффузии из-за величины ионного радиуса [1]. Исключение составляет только бор, ионный радиус которого в зависимости от координационного числа меняется от 0.1 до 0.27 Å, т.е. значительно меньше, чем радиусы остальных входящих в магнит элементов [2]. В сплавах Nd–Fe–B отсутствуют фазы, обогащенные бором, за исключением незначительного количества фазы NdFe<sub>4</sub>B<sub>4</sub> [1]. В работе [3] методом рентгенофазового анализа было показано, что в магнитах с высоким содержанием кобальта бор при отжиге при температуре 830°C диффундирует из фаз типа  $(Pr, Dy, Gd)(Fe, Co)_4B$  в фазу  $(Pr, Dy, Gd)_2(Fe, Co)_{14}B$  и вытесняет при этом Fe или Co из подрешетки переходных металлов. В связи с отмеченным выше можно ожидать вклада фазы  $(Pr, Dy, Gd)_2(Fe, Co, B)_{14}B$  с замещенным кобальтом в низкотемпературную часть намагниченности, поскольку температура Кюри такой фазы должна уменьшиться. Цель настоящей работы заключалась в приготовлении образцов, в которых диффузия бора в основную магнитную фазу была бы облегченной за счет высокой доли боросодержащих фаз, а также в поиске изменений намагниченности, которые возникают в результате такой диффузии.

### 2. Методика экспериментов и приготовление образцов

В настоящей работе использованы спеченные образцы  $(Pr_{0.58}Dy_{0.37}Gd_{0.05})_{12.9}(Fe_{0.65}Co_{0.35})_{79.9}B_{7.2}$  и

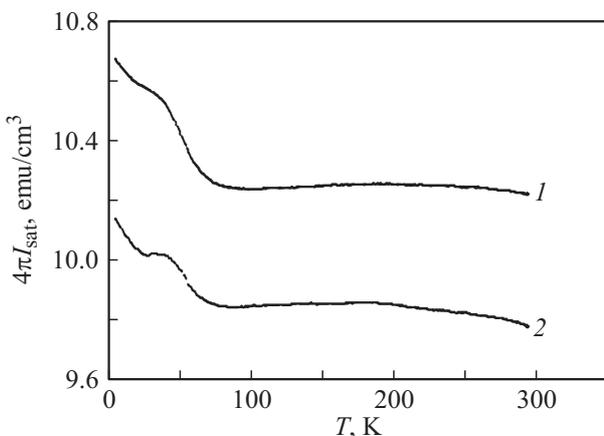
$(Pr_{0.58}Dy_{0.32}Gd_{0.1})_{12.8}(Fe_{0.65}Co_{0.35})_{78.1}Cu_{2.0}B_{7.1}$ , приготовленные по порошковой технологии [4,5], стимулирующей диффузию бора в основную магнитную фазу. Концентрации элементов определяли в растворе методом рентгенофлуоресцентного анализа. Поэтому указанные в формулах атомные проценты следует воспринимать как средние значения по образцу. Концентрация бора в приповерхностных слоях зерен могла сильно отличаться от средней концентрации. Образцы различались присутствием меди. Это было нужно для того, чтобы проверить, воспроизводятся ли полученные результаты, несмотря на присутствие иных немагнитных элементов (меди), не способных к столь эффективной диффузии, как бор. Для сравнения были проведены измерения для образцов, не содержащих гадолиния, со сходными концентрациями меди: 0% в  $(Pr_{0.52}Dy_{0.48})_{13.6}(Fe_{0.65}Co_{0.35})_{79.5}B_{6.9}$ , и 3.3% в  $(Pr_{0.52}Dy_{0.48})_{13.1}(Fe_{0.65}Co_{0.35})_{76.9}Cu_{3.3}B_{6.7}$ , а также образцов  $(Sm_xDyNd_{1-x})_2(FeCo)_{14}B$  ( $x = 0.81\%$ ), где вместо гадолиния легирующей примесью были Sm и Nd. Такой набор образцов был нужен для установления роли орбитального и спинового моментов редкоземельной примеси в формировании низкотемпературной намагниченности. Гадолиний обычно в данных сплавах находится в виде ионов Gd<sup>3+</sup>, орбитальный момент которых  $L$  равен нулю, а спиновый  $S = 7/2$  в основном состоянии. Первое возбужденное состояние отделено от основного энергией  $\sim 32\,000\text{ см}^{-1}$ . Основное состояние Nd<sup>3+</sup> ( $S = 3/2$ ,  $L = 6$ ) расщепляется на пять крэммеровских дублетов. В ионах Sm<sup>3+</sup> основное состояние  ${}^6H_{5/2}$  ( $S = 5/2$ ,  $L = 5$ ) обычно слабо отделено от термически заселенного следующего возбужденного состояния  ${}^6H_{7/2}$ . Измерения намагниченности  $4\pi I$  проводились на вибромагнитометре PPMS-6000 в области температур 4.2–300 К в полях величиной от 0

до 50 кОе. В полях напряженностью  $H > 25$  кОе имело место насыщение намагниченности. Для того чтобы размагничивающее поле было однородным, измерения проводились на сферических образцах. Магнитное поле было направлено вдоль оси легкого намагничивания.

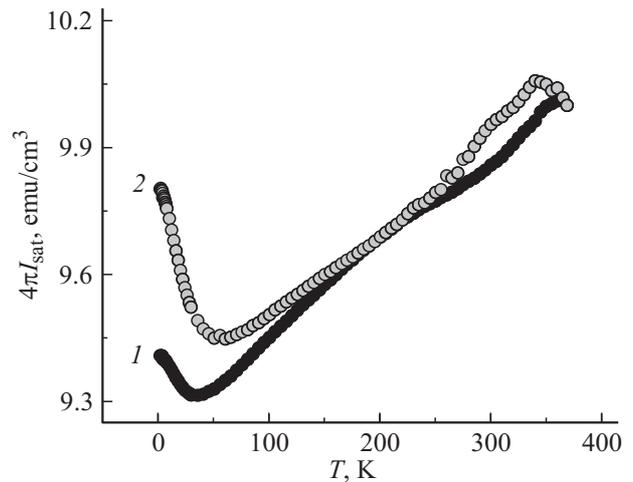
### 3. Экспериментальные результаты

На рис. 1 представлены температурные зависимости намагниченности насыщения  $4\pi I_{\text{sat}}$  для образцов с гадолинием. Как видно из рис. 1, кроме размытого максимума намагниченности в области температур 150–200 К, характерного для ферромагнетиков с антиферромагнитной подрешеткой (Dy, Gd), наблюдается ярко выраженный низкотемпературный „хвост“ в обоих типах образцов независимо от наличия примеси меди. Он имеет хорошо воспроизводимую двухкомпонентную структуру, т. е. помимо критической температуры  $\sim 70$  К имеется еще один переход при  $\sim 30$  К. Несмотря на присутствие меди, качественно зависимости  $4\pi I_{\text{sat}}(T)$  друг от друга не отличались и могли быть получены друг из друга параллельным переносом вдоль вертикальной оси. Следовательно, легирование сплава произвольным немагнитным элементом, не способным к диффузии, практически не изменяет вида температурной зависимости намагниченности насыщения.

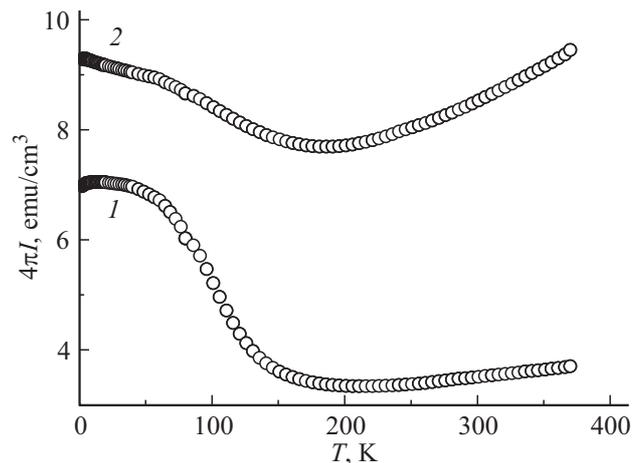
Приблизительно такой же подъем намагниченности насыщения при охлаждении ниже 25–30 К наблюдался и в образцах  $(Pr_{0.52}Dy_{0.48})_{13.6}(Fe_{0.65}Co_{0.35})_{79.5}B_{6.9}$  и  $(Pr_{0.52}Dy_{0.48})_{13.1}(Fe_{0.65}Co_{0.35})_{76.9}Cu_{3.3}B_{6.7}$ , в которых гадолиний отсутствовал (рис. 2). Наконец, в образцах, в которых в подрешетку редкоземельных металлов входили ионы Sm и Nd, рост намагниченности насыщения наблюдался ниже 150 К и был значительно сильнее по амплитуде, чем в двух предыдущих парах образцов (рис. 3, кривая 2).



**Рис. 1.** Температурные зависимости намагниченности насыщения материалов, измеренные в поле 30 кОе вдоль оси легкого намагничивания в образцах  $(Pr_{0.58}Dy_{0.37}Gd_{0.05})_{12.9}(Fe_{0.65}Co_{0.35})_{79.9}B_{7.2}$  (1) и  $(Pr_{0.58}Dy_{0.32}Gd_{0.1})_{12.8}(Fe_{0.65}Co_{0.35})_{78.1}Cu_{2.0}B_{7.1}$  (2).

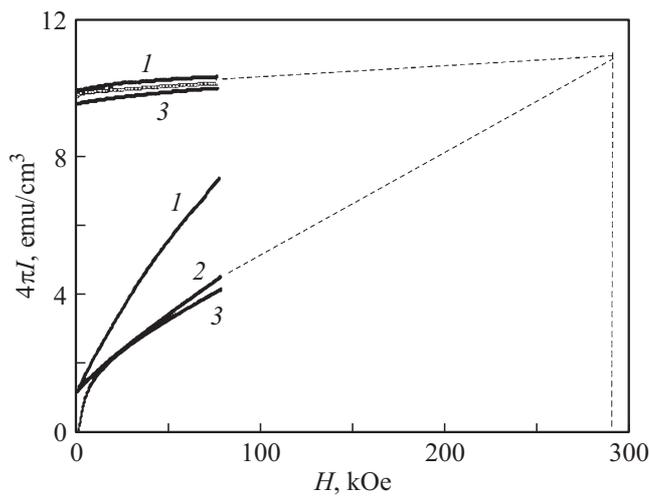


**Рис. 2.** Температурные зависимости намагниченности насыщения в магнитном поле 5 Т для образцов  $(Pr_{0.52}Dy_{0.48})_{13.6}(Fe_{0.65}Co_{0.35})_{79.5}B_{6.9}$  с концентрацией меди 0% (1) и  $(Pr_{0.52}Dy_{0.48})_{13.1}(Fe_{0.65}Co_{0.35})_{76.9}Cu_{3.3}B_{6.7}$  с концентрацией меди 3.3% (2).

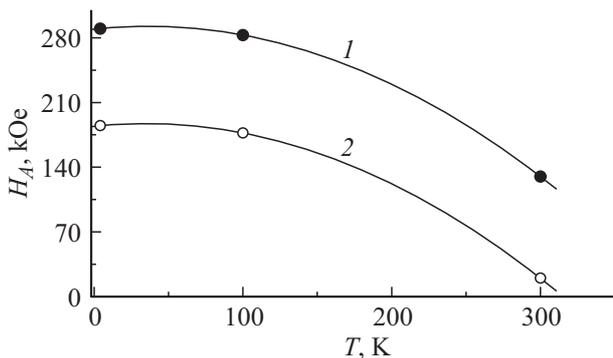


**Рис. 3.** Температурные зависимости намагниченности образца  $(Sm_xDyNd_{1-x})_2(FeCo)_{14}B$  ( $x = 0.81\%$ ), охлажденного в поле 20 Ое от 370 К, измеренные при нагревании в магнитных полях 1 Т (1) и 5 Т (поле насыщения) (2). Магнитное поле направлено перпендикулярно оси легкого намагничивания.

Таким образом, наличие ионов Pr, Dy с положительным значением одноионной анизотропии или ионов Gd с нулевым орбитальным моментом приводит к слабой низкотемпературной добавке намагниченности (рис. 3, кривая 1) и намагниченности насыщения (рис. 3, кривая 2) на уровне 2–3%, в то время как добавление ионов Sm создает низкотемпературный рост величины  $4\pi I$  на 20–30% и увеличивает критическую температуру  $T_C$ . Можно предполагать, что в образце существует низкотемпературная магнитная фаза с температурой Кюри  $T_C$ , зависящей от типа редкоземельных элементов, которыми легированы образцы.



**Рис. 4.** Полевые зависимости намагниченности сплава  $(\text{Pr}_{0.58}\text{Dy}_{0.32}\text{Gd}_{0.1})_{12.8}(\text{Fe}_{0.65}\text{Co}_{0.35})_{78.1}\text{Cu}_{2.0}\text{V}_{7.1}$ , измеренные параллельно оси легкого намагничивания (верхняя группа кривых) и перпендикулярно ей (нижняя группа кривых) при 292 (1), 100 (2) и 4.2 К (3). Штриховыми линиями показана экстраполяция зависимостей в область их пересечения для определения поля анизотропии  $H_A$ .



**Рис. 5.** Температурные зависимости поля анизотропии  $H_A$  сплавов  $(\text{Pr}_{0.58}\text{Dy}_{0.32}\text{Gd}_{0.1})_{12.8}(\text{Fe}_{0.65}\text{Co}_{0.35})_{78.1}\text{Cu}_{2.0}\text{V}_{7.1}$  (1) и  $(\text{Pr}_{0.58}\text{Dy}_{0.37}\text{Gd}_{0.05})_{12.9}(\text{Fe}_{0.65}\text{Co}_{0.35})_{79.9}\text{V}_{7.2}$  (2).

Для установления природы низкотемпературной особенности намагниченности были получены значения поля анизотропии  $H_A$ , определяемые при нескольких температурах по экстраполяции полевых зависимостей намагниченности в перпендикулярной и параллельной ориентациях магнитного поля по отношению к главной оси легкого намагничивания в область их пересечения (рис. 4). На рис. 5 представлены зависимости  $H_A$  от температуры. Видно, что при температурах ниже 50 К не наблюдается значительного изменения  $H_A$ , которым можно было бы объяснить низкотемпературный рост намагниченности. Это подтверждает гипотезу о существовании низкотемпературных ферромагнитных фаз в исследуемых материалах. С другой стороны, хотя температурная зависимость  $H_A$  является похожей для сплавов с медью и без нее (рис. 5), у материала

$(\text{Pr}_{0.58}\text{Dy}_{0.32}\text{Gd}_{0.1})_{12.8}(\text{Fe}_{0.65}\text{Co}_{0.35})_{78.1}\text{Cu}_{2.0}\text{V}_{7.1}$  величина  $H_A$  в диапазоне от 4.2 до 292 К уменьшается в 2.3 раза, а у сплава  $(\text{Pr}_{0.58}\text{Dy}_{0.37}\text{Gd}_{0.05})_{12.9}(\text{Fe}_{0.65}\text{Co}_{0.35})_{79.9}\text{V}_{7.2}$  в этой же области температур  $H_A$  уменьшается в 11.9 раз.

#### 4. Обсуждение результатов

В работе [3] было показано, что при отжиге при температуре 830°C либо в процессе спекания бор переходит из фазы  $(\text{Pr, Dy})(\text{Fe, Co})_4\text{B}$  в фазу  $(\text{Pr, Dy})_2(\text{Fe, Co})_{14}\text{B}$  и вытесняет при этом Fe или Co. В процессе диффузии бора, протекающей при спекании магнита, насыщается поверхностная область зерна фазы  $(\text{Pr, Dy, Gd})_2(\text{Fe, Co})_{14}\text{B}$ . А поскольку температура Кюри  $T_C$  в первую очередь определяется 3d-подрешеткой [1], величина  $T_C$  поверхностной области, где бор замещает Fe и Co, резко уменьшается. По-видимому, намагниченность насыщения материала, содержащего медь, несколько выше, поскольку медь препятствует образованию фазы  $(\text{Pr, Dy, Gd})(\text{Fe, Co})_4\text{B}$  и тем самым увеличивает содержание фазы  $(\text{Pr, Dy, Gd})_2(\text{Fe, Co})_{14}\text{B}$  [6]. Причина, по которой ниже 70 К намагниченность насыщения резко возрастает, по-видимому, может быть объяснена следующим образом. Обменное взаимодействие между спиновым моментом как иона  $\text{Dy}^{3+}$ , так и  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  является антиферромагнитным [1,7]. В соответствии с этим полный магнитный момент  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  упорядочен антиферромагнитно с подрешеткой Fe, Co и ферромагнитно с подрешеткой  $\text{Pr}^{3+}$ . Замена в поверхностной области зерна фазы  $(\text{Pr, Dy, Gd})_2(\text{Fe, Co})_{14}\text{B}$  части атомов Fe, Co на бор ослабляет обменную связь между редкоземельной и 3d-подрешеткой. В работе [8] показано, что обменное взаимодействие между любыми редкоземельными ионами в соединениях  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  ( $\text{R}$  — ионы редкоземельных металлов) всегда является ферромагнитным. В [9] показано, что замена ионов 3d-подрешетки на бор резко ослабляет поле анизотропии  $H_A$  и делает его практически не зависящим от температуры. Можно предположить, что из-за слабости обменного взаимодействия и малости величины  $H_A$  ферромагнитное обменное взаимодействие перестраивает магнитные моменты ионов  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  параллельно 3d-подрешетке и это вызывает увеличение намагниченности в поверхностной области зерен  $(\text{Pr, Dy, Gd})_2(\text{Fe, Co})_{14}\text{B}$ , показанное на рис. 1. Как видно из рис. 1, этот эффект слабый, что, по-видимому, связано с малой толщиной границы зерна фазы  $(\text{Pr, Dy, Gd})_2(\text{Fe, Co})_{14}\text{B}$ , где бор замещает 3d-металлы.

Ослаблением обменного взаимодействия между подрешетками редкоземельных и переходных металлов из-за встраивания бора в позиции железа, по-видимому, можно объяснить значительно меньшую величину  $H_A$  в случае  $(\text{Pr}_{0.58}\text{Dy}_{0.37}\text{Gd}_{0.05})_{12.9}(\text{Fe}_{0.65}\text{Co}_{0.35})_{79.9}\text{V}_{7.2}$ , чем в случае  $(\text{Pr}_{0.58}\text{Dy}_{0.32}\text{Gd}_{0.1})_{12.8}(\text{Fe}_{0.65}\text{Co}_{0.35})_{78.1}\text{Cu}_{2.0}\text{V}_{7.1}$ . Известно, что легирование медью блокирует образование фазы  $(\text{Pr, Dy, Gd})(\text{Fe, Co})_4\text{B}$  — основного

источника бора [10]. Таким образом, более резкое уменьшение  $H_A$  с температурой в области 4.2–292 К (в 11.9 раз) для материала, не легированного медью, по-видимому, связано с большим количеством фазы  $(Pr, Dy, Gd)(Fe, Co)_4B$ . Отметим, что содержание фазы  $(Pr, Dy)(Fe, Co)_4B$  в материале, близком по составу к  $(Pr_{0.58}Dy_{0.37}Gd_{0.05})_{12.9}(Fe_{0.65}Co_{0.35})_{79.9}B_{7.2}$ , составляет примерно 12 vol.% [5]. В работе [6] было показано, что медь не растворяется в фазе  $(Pr, Dy, Gd)(Fe, Co)_4B$ , но растворяется в фазе  $(Pr, Dy, Gd)_2(Fe, Co)_{14}B$ . Коэрцитивная сила  $H_C$  резко зависит от содержания меди, так что в области 2 at.% Cu наблюдается резкий максимум  $H_C$  [6]. По-видимому, по этой причине величина  $H_A$  материала  $(Pr_{0.58}Dy_{0.32}Gd_{0.1})_{12.8}(Fe_{0.65}Co_{0.35})_{78.1}Cu_{2.0}B_{7.1}$  выше (рис. 5).

В материале  $Pr_2Fe_{14}B$  даже в области 77–300 К величина  $H_A$  изменяется от 172 до 79.3 кОе [11], а в интерметаллиде  $Pr_2Co_{14}B$  — от 380 до 146 кОе [12]. Эти результаты близки к значениям поля анизотропии  $H_A$  в материале  $(Pr_{0.58}Dy_{0.32}Gd_{0.1})_{12.8}(Fe_{0.65}Co_{0.35})_{78.1}Cu_{2.0}B_{7.1}$ , но резко отличаются от величины  $H_A$  для материала  $(Pr_{0.58}Dy_{0.37}Gd_{0.05})_{12.9}(Fe_{0.65}Co_{0.35})_{79.9}B_{7.2}$ , в котором  $H_A$  при 4.2 и 300 К различается в 11.9 раз (рис. 5). В работе [5] описан эффект резкого ослабления температурной зависимости  $H_A$ , связанный с замещением железа и кобальта бором и, как следствие, ослаблением обменной связи между решеткой редкоземельных металлов и  $3d$ -подрешеткой. По-видимому, в материале  $(Pr_{0.58}Dy_{0.37}Gd_{0.05})_{12.9}(Fe_{0.65}Co_{0.35})_{79.9}B_{7.2}$  замещение  $Fe, Co \rightarrow B$  настолько значительное, что происходит полный разрыв обменной связи между этими подрешетками, а также ослабление обмена внутри  $3d$ -подрешетки, что и приводит к резкому падению  $H_A$  при 292 К. В пользу данного заключения свидетельствуют результаты измерения  $H_A$  в интерметаллиде  $La_2Fe_{14}B$  ( $La^{3+}$  имеет нулевые спиновый и орбитальный моменты) [1]. Величина  $H_A$  при 295 К для  $La_2Fe_{14}B$  составила 20 кОе (т.е. близка к 16 кОе для материала  $(Pr_{0.58}Dy_{0.37}Gd_{0.05})_{12.9}(Fe_{0.65}Co_{0.35})_{79.9}B_{7.2}$ ) и практически не меняется от 4.2 К до температуры Кюри [1].

## 5. Заключение

В  $(Pr_{0.58}Dy_{0.32}Gd_{0.1})_{12.8}(Fe_{0.65}Co_{0.35})_{78.1}Cu_{2.0}B_{7.1}$ ,  $(Pr_{0.58}Dy_{0.37}Gd_{0.05})_{12.9}(Fe_{0.65}Co_{0.35})_{79.9}B_{7.2}$  в поле 30 кОе наблюдаются рост намагниченности насыщения ниже 70 К и еще одна критическая температура в области 25–30 К. В образцах, не содержащих Gd, Sm или Nd, наблюдается только одна критическая температура 25–30 К. Легирование самарием и неодимом приводит к резкому росту критической температуры до 150 К. Таким образом, исследуемые сплавы содержат, как минимум, две низкотемпературные фазы, одна из которых (с температурой Кюри 25–30 К) нечувствительна к легированию редкоземельными элементами, а другая значительно увеличивает температуру Кюри и вклад

намагниченности при добавлении Gd, Sm или Nd. Предполагается, что наличие низкотемпературных магнитных фаз связано с тем, что бор, диффундируя из борсодержащих фаз типа  $(Pr, Dy, Gd)(Fe, Co)_4B$  в основную магнитную фазу  $(Pr, Dy, Gd)_2(Fe, Co)_{14}B$ , замещает атомы  $3d$ -металлов.

## Список литературы

- [1] J.F. Herbst. Rev. Mod. Phys. **63**, 819 (1991).
- [2] В.С. Урусов. Теоретическая кристаллохимия. Изд-во МГУ, М. (1987). 275 с.
- [3] Е.Н. Каблов, В.П. Пискорский, Р.А. Валеев, О.Г. Оспенникова, И.И. Резчикова, Н.С. Моисеева. Металлы **4**, 53 (2014).
- [4] А.Ф. Петраков, В.П. Пискорский, Г.С. Бурханов, М.В. Репина, С.И. Иванов. Металловедение и терм. обраб. металлов **7**, 3 (2012).
- [5] В.П. Пискорский, Г.С. Бурханов, О.Г. Оспенникова, Р.А. Валеев, И.С. Терешина, Е.А. Давыдова. Металлы **3**, 84 (2010).
- [6] В.П. Пискорский, Р.А. Валеев, И.В. Сычев, С.В. Степанова. Журн. функцион. материалов **8**, 313 (2007).
- [7] А.В. Дерягин. УФН **120**, 393 (1976).
- [8] H.-S. Li, Z.-W. Zhang, M.-Z. Dang. J. Magn. Magn. Mater. **71**, 355 (1988).
- [9] Е.Н. Каблов, О.Г. Оспенникова, О.А. Баюков, О.Н. Плетнев, И.И. Резчикова, Р.А. Валеев, Д.В. Королев, Е.И. Куницына, В.П. Пискорский, Р.Б. Моргунов. ФТТ **57**, 1339 (2015).
- [10] Е.Н. Каблов, В.П. Пискорский, Р.А. Валеев, Н.В. Волков, Е.А. Давыдова, К.А. Шайхутдинов, Д.А. Балаев, С.В. Семенов. Металлы **1**, 65 (2014).
- [11] F. Pourarian. Proc. of the Eleventh Int. Workshop on rare-earth magnets and their applications. Pittsburg, Pennsylvania, USA. 381 (1990). P.381.
- [12] C. Abache, H. Oesterreicher. J. Appl. Phys. **57**, 4112 (1985).