

05,01

Влияние концентрации меди на заселенность атомных позиций ионами Fe и магнитные свойства сплавов (PrDy)–(FeCo)–V

© Е.Н. Каблов¹, О.Г. Оспенникова¹, Д.Е. Каблов¹, И.И. Резчикова¹, А.Д. Таланцев²,
Е.И. Куницына², Р.Б. Моргунов^{1,2}, В.П. Пискорский¹

¹ Всероссийский институт авиационных материалов,
Москва, Россия

² Институт проблем химической физики РАН,
Черноголовка, Россия

E-mail: morgunov2005@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 28 апреля 2015 г.
В окончательной редакции 30 ноября 2015 г.)

Обнаружено влияние небольших добавок меди (до ~ 6 at.%) на распределение ионов железа в шести кристаллографических позициях элементарной ячейки основной магнитной фазы (PrDy)₂(FeCo)₁₄V. Увеличение концентрации меди приводит к уменьшению заселенности узла 8j₁ ионами железа. Независимо от наличия меди температурные зависимости намагниченности насыщения всех образцов имеют минимум, который может отвечать наличию низкотемпературной фазы либо точке компенсации в приграничных зонах зерен основной магнитной фазы (PrDy)₂(FeCo)₁₄V. Исследуемые сплавы не являются аддитивной совокупностью всех фаз в их составе, а ведут себя как новый материал с взаимным влиянием фаз друг на друга.

Работа поддержана грантом Президента РФ № СП-934.2015.5.

1. Введение

Одним из мощных информативных методов исследования обменных взаимодействий в магнитных сплавах является их легирование немагнитными металлами, не изменяющими кристаллическую структуру сплавов, но способными значительно изменить их магнитные и электрические свойства (см., например, критический обзор [1]). Такие исследования на протяжении многих лет остаются актуальными и интересными потому, что небольшие добавки благородных металлов часто приводят к радикальной перестройке электронных волновых функций сплавов, а также позволяют судить о микроскопических механизмах формирования обменного взаимодействия и магнитной анизотропии [2].

Интерес к проблеме легирования сплавов RE–TM–V (RE и TM — редкоземельные и переходные металлы соответственно) неслучаен. Давно замечено, что свойства спеченных магнитов на основе RE и TM могут быть значительно улучшены при добавлении в расплав небольших количеств меди [3–9]. Однако в большинстве случаев эти изменения интерпретируются как артефакт, не связанный с изменением фундаментальных параметров основной магнитной фазы RE₂TM₁₄V (рис. 1). Например, в [3] сообщалось о влиянии добавок меди на коэрцитивную силу магнитов NdFeB, которое, по мнению авторов, связано с появлением трудноидентифицируемой дополнительной фазы Nd(FeCu)₂ в межзеренном пространстве и тройных точках. Сильное влияние меди на магнитные свойства сплава наблюдается только в результате отжига, причем одинаковая термообработка вызывает значительное увеличение коэрцитивной силы при добавлении 0.25 at.% меди и сильно уменьшает

ее при содержании меди 0.15 at.%. Исследование микроструктуры сплава NdFeB показало, что присутствие меди даже в небольших количествах влияет на размеры зерен основной магнитной фазы и состав межфазных границ. В [4] наряду с наличием основной магнитной фазы, имеющей температуру Кюри T_c = 587 К, обнару-

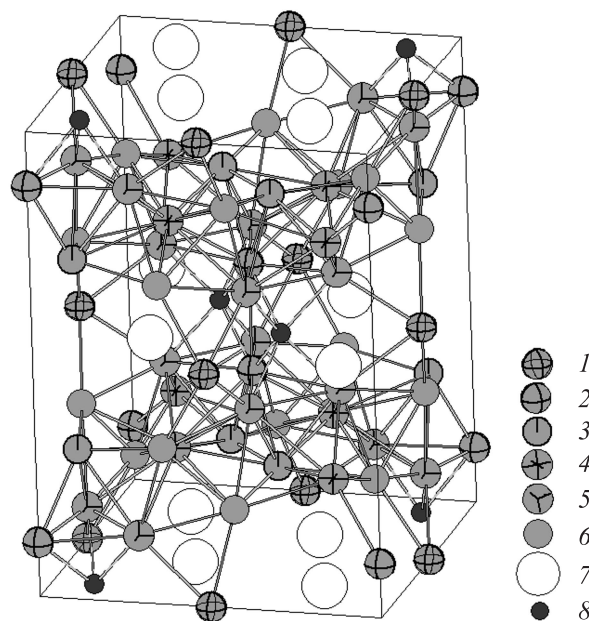


Рис. 1. Атомная структура основной магнитной фазы (PrDy)₂(FeCo)₁₄V: атомные позиции 4c (1), 4r (2), 8j₁ (3), 8j₂ (4), 16k₁ (5), 16k₂ (6), занимаемые переходными металлами Fe и Co в элементарной ячейке, атомы редкоземельных металлов (7) и атомы V (8).

Состав и объемное содержание фаз C_{phase} в зависимости от количества меди (at.%) в спеченных материалах $(\text{PrDy})(\text{FeCo})\text{CuB}$

Состав спеченного материала	Содержание фаз C_{phase} , vol.%	Состав фазы
$(\text{Pr}_{0.52}\text{Dy}_{0.48})_{13.6}(\text{Fe}_{0.65}\text{Co}_{0.35})_{79.5}\text{B}_{6.9}$	75	$(\text{Pr}_{0.48}\text{Dy}_{0.52})_2(\text{Fe}_{0.66}\text{Co}_{0.34})_{14}\text{B}$
	15	$(\text{Pr}_{0.43}\text{Dy}_{0.57})(\text{Fe}_{0.50}\text{Co}_{0.50})_4\text{B}$
	10	$(\text{Pr}_{0.81}\text{Dy}_{0.19})(\text{Fe}_{0.41}\text{Co}_{0.59})_2$
$(\text{Pr}_{0.52}\text{Dy}_{0.48})_{13.4}(\text{Fe}_{0.65}\text{Co}_{0.35})_{78.5}\text{Cu}_{1.3}\text{B}_{6.8}$	76	$(\text{Pr}_{0.48}\text{Dy}_{0.52})_2(\text{Fe}_{0.65}\text{Cu}_{0.01}\text{Co}_{0.34})_{14}\text{B}$
	18	$(\text{Pr}_{0.49}\text{Dy}_{0.51})(\text{Fe}_{0.50}\text{Cu}_{0.01}\text{Co}_{0.49})_4\text{B}$
	6	$(\text{Pr}_{0.96}\text{Dy}_{0.04})(\text{Fe}_{0.16}\text{Cu}_{0.42}\text{Co}_{0.30}\text{B}_{0.12})$
$(\text{Pr}_{0.51}\text{Dy}_{0.49})_{14.0}(\text{Fe}_{0.63}\text{Co}_{0.37})_{77.3}\text{Cu}_{2.1}\text{B}_{6.6}$	89	$(\text{Pr}_{0.47}\text{Dy}_{0.53})_2(\text{Fe}_{0.64}\text{Cu}_{0.01}\text{Co}_{0.35})_{14}\text{B}$
	7	$(\text{Pr}_{0.65}\text{Dy}_{0.35})(\text{Fe}_{0.39}\text{Cu}_{0.03}\text{Co}_{0.58})_4\text{B}$
	4	$(\text{Pr}_{0.92}\text{Dy}_{0.08})(\text{Fe}_{0.05}\text{Cu}_{0.88}\text{Co}_{0.07})_2$
$(\text{Pr}_{0.52}\text{Dy}_{0.48})_{13.1}(\text{Fe}_{0.65}\text{Co}_{0.35})_{76.9}\text{Cu}_{3.3}\text{B}_{6.7}$	77	$(\text{Pr}_{0.48}\text{Dy}_{0.52})_2(\text{Fe}_{0.64}\text{Cu}_{0.02}\text{Co}_{0.34})_{14}\text{B}$
	13	$(\text{Pr}_{0.42}\text{Dy}_{0.58})(\text{Fe}_{0.52}\text{Cu}_{0.02}\text{Co}_{0.46})_4\text{B}$
	10	$(\text{Pr}_{0.93}\text{Dy}_{0.07})(\text{Fe}_{0.08}\text{Cu}_{0.08}\text{Co}_{0.84})_2\text{B}_2$
$(\text{Pr}_{0.52}\text{Dy}_{0.48})_{12.7}(\text{Fe}_{0.65}\text{Co}_{0.35})_{74.5}\text{Cu}_{6.3}\text{B}_{6.5}$	87	$(\text{Pr}_{0.46}\text{Dy}_{0.54})_2(\text{Fe}_{0.63}\text{Cu}_{0.03}\text{Co}_{0.34})_{14}\text{B}$
	13	$(\text{Pr}_{0.83}\text{Dy}_{0.17})(\text{Fe}_{0.20}\text{Cu}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{B}_{0.13})_2$

жено, что легирование сплава $\text{Nd}_{17}\text{Fe}_{76.5}\text{B}_5\text{Cu}_{1.5}$ медью приводит к появлению фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ с $T_c = 327\text{K}$ в межзеренном пространстве, чем, по мнению авторов, и обусловлено изменение магнитных свойств сплава.

В [5] на основе химического и фазового анализа сплава $(\text{NdTb})-(\text{FeCo})-\text{B}$ сделан вывод о том, что добавление меди приводит к увеличению доли основной фазы $(\text{NdTb})_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$ в процессе приготовления сплава и, таким образом, улучшает магнитные характеристики. В работах [3–9] утверждается, что отсутствие инициированных добавками меди изменений в основной фазе $RE_2TM_{14}\text{B}$ является общепринятым фактом, хотя, на наш взгляд, экспериментальных подтверждений этого нет. Например, в [5] было установлено, что атомы Cu отсутствуют в основной магнитной фазе, однако это не означает, что не изменяется заполнение атомных позиций этой фазы другими элементами.

На основании перечисленных работ можно сделать вывод о существовании нескольких, в том числе неизвестных, конкурирующих факторов, которые изменяют в противоположных направлениях магнитные свойства сплавов $RE-TM-\text{B}$ при их легировании медью. В частности, нам не удалось найти публикации, в которых сообщалось бы о наблюдении в результате замещения переходных металлов медью конкурирующего поведения подрешеток редкоземельных и переходных металлов. Поэтому целью настоящей работы является попытка поиска структурно-химических изменений, инициированных небольшими добавками меди в основной магнитной фазе $(\text{PrDy})_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$ методом спектроскопии Мессбауэра, а также установление соответствующего отклика в магнитных свойствах сплава $(\text{PrDy})-(\text{FeCo})-\text{B}$.

2. Методика экспериментов

Интерметаллическое соединение $(\text{Pr,Dy})_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B}$ с пространственной группой $P4_2/mnm$ [1] является

основной магнитной фазой (фаза 2–14–1) магнитотвердых материалов $(\text{Pr,Dy})-(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)-\text{B}$ с высокой температурной стабильностью остаточной индукции [2]. Когда $x > 0.2$, данные магнитотвердые материалы относятся к фазовой диаграмме $RE-\text{Co}-\text{B}$, что принципиально отличает их от системы $\text{Nd}-\text{Fe}-\text{B}$ как по фазовому составу, так и по магнитным свойствам [10–12]. Подробное описание технологии создания сплава $(\text{PrDy})-(\text{FeCo})-\text{B}$, обладающего магнитной текстурой, приводится в [10]. Образцы были изготовлены по технологии, включающей дробление слитка до размера частиц менее $630\mu\text{m}$, тонкий помол в среде трифтортрихлорэтана и спекание полученного порошка в магнитном поле. Медь вводили в материал на стадии тонкого помола, добавляя ее к порошку состава $(\text{Pr}_{0.52}\text{Dy}_{0.48})_{13.6}(\text{Fe}_{0.65}\text{Co}_{0.35})_{79.5}\text{B}_{6.9}$ (см. таблицу). Анализ локального химического состава фаз проводился методом качественного и количественного микрорентгеноспектрального анализа на аппарате SUPERPROB-733 (JCMSA-733, фирма JEOL, Япония). Локальность анализа $1\mu\text{m}^2$, глубина анализа $1\mu\text{m}$. В результате были получены зависимости процентного содержания C_{phase} различных фаз (1 — $RE_2TM_{14}\text{B}$, 2 — $RE-TM_4\text{B}$, 3 — $RE-TM_2\text{B}_2$, 4 — $RE-TM$, 5 — $RE-TM_2$, 6 — $RE_5TM_2\text{B}_6$, 7 — $RE-TM-\text{B}_2$, 8 — $(RE-TM)-\text{O}$) от концентрации меди C_{Cu} (рис. 2). Из таблицы видно, что медь замещает железо в фазе 2–14–1, оставляя содержание Co практически неизменным. С увеличением содержания Cu до 6.3 at.% уменьшается до нуля содержание фазы $RE-TM_4\text{B}$ (1–4–1) — единственной фазы, проявляющей точку компенсации в заданном температурном диапазоне. Из рис. 2 также следует, что с ростом C_{Cu} содержание основной магнитной фазы $RE_2TM_{14}\text{B}$ возрастает от 75 до 87 vol.%, что согласуется с результатами, полученными в [5]. Значительное содержание меди, замещающей ионы железа, обнаружено в фазе $(\text{Pr,Dy})(\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Co})_2$.

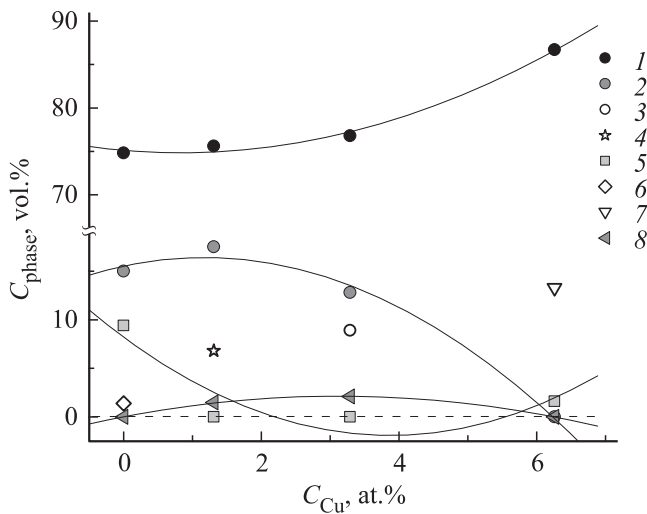


Рис. 2. Зависимость процентной доли фаз C_{phase} от концентрации меди в образцах. 1 — $RE_2TM_{14}B$, 2 — $RE-TM_4B$, 3 — $RE-TM_2B_2$, 4 — $RE-TM$, 5 — $RE-TM_2$, 6 — $RE_5TM_2B_6$, 7 — $RE-TM-B_2$, 8 — $(RE-TM)-O$.

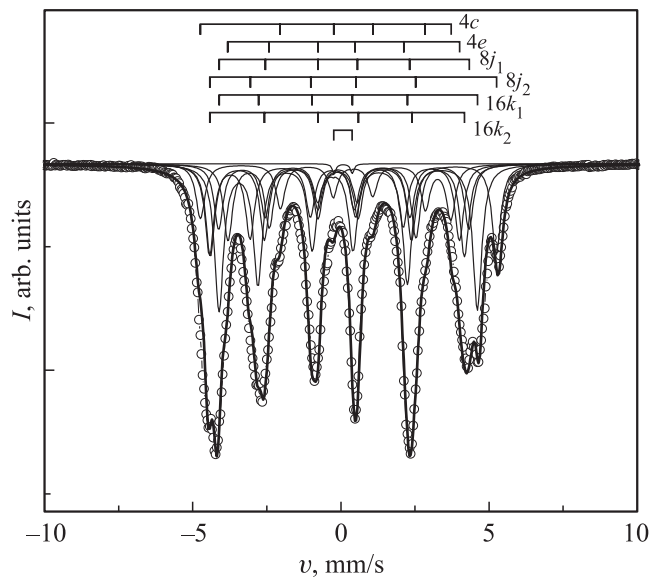


Рис. 3. Спектр Мессбауэра образца $(Pr_{0.52}Dy_{0.48})_{13}(Fe_{0.65}Co_{0.35})_{80-x}Cu_xB_7$ с $x = 6$ at.%, записанный при $T = 290$ К в отсутствие внешнего магнитного поля. Жирная сплошная линия — аппроксимация спектра суммой шести секстетов и дублета. Тонкие сплошные линии — отдельные секстеты и дублет.

Спектры поглощения Мессбауэра для ^{57}Fe были записаны в режиме постоянного ускорения с помощью преобразователя WissEl при $T = 290$ К. В качестве источника использовался ^{57}Co в матрице Rh. Расшифровка спектра проводилась с помощью построения модельного спектра и его последующей подгонки к экспериментальному спектру путем варьирования всего набора сверхтонких параметров. Изомерный химический сдвиг получен относительно α -Fe. Спектры Мессбауэра (при-

мер спектра приведен на рис. 3) раскладывались на шесть зеемановских секстетов, отвечающих шести неэквивалентным позициям атомов железа в элементарной ячейке, и дублет, отвечающий небольшой концентрации парамагнитной фазы. Пример разложения показан на рис. 3 тонкими сплошными линиями.

Поскольку 87 vol.% в образце занимала основная магнитная фаза $RE_2TM_{14}B$, процедура отнесения секстетов к атомным позициям, занимаемым ионами железа, проводилась по методике, описанной в [13]. Атомная позиция $8j_2$ имеет наибольшее число соседних атомов железа и наибольшее сверхтонкое поле среди шести атомных позиций. Поэтому таким типам атомов соответствует внешний секстет в спектре Мессбауэра (рис. 3). Два типа позиций $16k_1$ и $16k_2$ должны относиться к двум хорошо разрешаемым линиям при 5 mm/s. Эти позиции обладают одинаковым количеством соседних атомов железа, но позиция $16k_1$ соседствует с одним атомом бора. Поэтому нужно полагать, что позиции $16k_2$ отвечает большее сверхтонкое поле и расщепление линий. Приписывание позиции $8j_1$ осуществлялось по меньшей интенсивности соответствующего ей секстета после того, как секстет, отвечающий $8j_2$, был определен. Наконец, два самых слабых секстета соответствуют позициям $4e$ и $4c$, имеющим 9 и 8 соседних ионов железа соответственно. Поэтому секстет, отвечающий атомной позиции $4c$, характеризуется наименьшим сверхтонким полем (рис. 3).

Намагниченность в постоянном магнитном поле M и магнитная восприимчивость в переменном магнитном поле (действительная и мнимая части) были измерены с помощью магнитометра (MPMS 5XL Quantum design). Измерения в постоянном поле проводились при температурах от 2 до 370 К в магнитных полях до $H = 50$ kOe. Измерения в переменном поле осуществлялись при температурах от 2 до 370 К, амплитуде переменного поля 2 Oe и частотах от 1 до 1400 Hz.

Во всех магнитных измерениях магнитное поле было направлено вдоль оси легкого намагничивания образца, совпадающей с направлением текстуры зерен основной магнитной фазы 2–14–1. С целью учета анизотропии формы образца (размагничивающих факторов) на примере образца без меди были проведены измерения температурных и полевых зависимостей для пластинки и шарика. Сравнение полученных данных позволило учесть поправочные коэффициенты для вычитания эффектов размагничивания, вклад которых в намагниченность не превышал 10% и практически не влиял на результаты анализа экспериментов в большинстве случаев. Поэтому для всех других образцов измерения проводили, используя пластинки размером $0.5 \times 2 \times 4$ mm и учитывая экспериментально полученные поправочные коэффициенты.

3. Экспериментальные результаты

На рис. 4 приведены зависимости заселенностей атомных позиций f от концентрации меди в образце x .

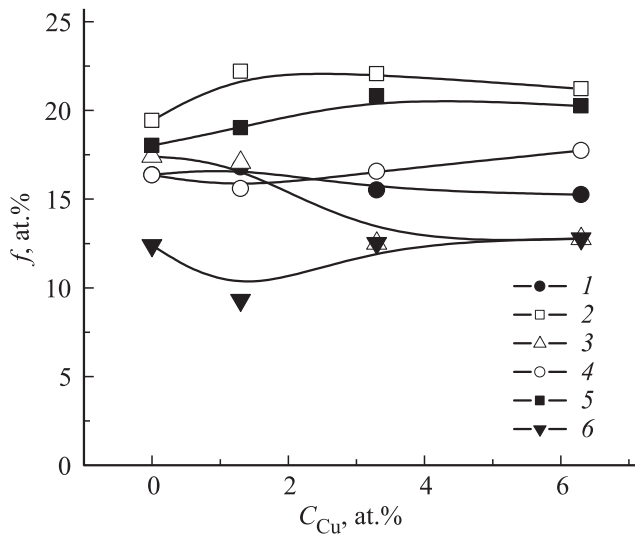


Рис. 4. Зависимости заселенностей f атомных позиций $4e$ (1), $4c$ (2), $8j_1$ (3), $8j_2$ (4), $16k_1$ (5), $16k_2$ (6) ионами железа от концентрации меди.

Заполнение атомных позиций в узлах $4e$ (1), $4c$ (2), $8j_1$ (3), $8j_2$ (4), $16k_1$ (5), $16k_2$ (6) зависит от x : с ростом концентрации меди увеличивается заполнение ионами железа узлов $4c$, $16k_1$, $8j_2$ и уменьшается заполнение узлов $4e$, $8j_1$. Заселенность узла $16k_2$ немонотонно зависит от x . Однако эти вариации малы, и сравнительно надежным, на наш взгляд, является уменьшение вклада ионов железа в позиции $8j_1$ на 5%, что свидетельствует о замещении железа медью. Довольно слабые вариации концентрации железа в других узлах ($\sim 1-3\%$) не позволяют утверждать, вследствие чего происходит наблюдаемое уменьшение концентрации железа в узлах $8j_1$: за счет замещения медью или за счет роста заселенности железом других узлов. Не исключено также, что железо замещается и другими элементами, например бором, который может диффундировать в фазу 2–14–1 из соседних зерен других фаз, где его концентрация значительно выше.

Насыщение намагниченности в исследуемых образцах достигалось при значительно меньших полях чем 50 кОе

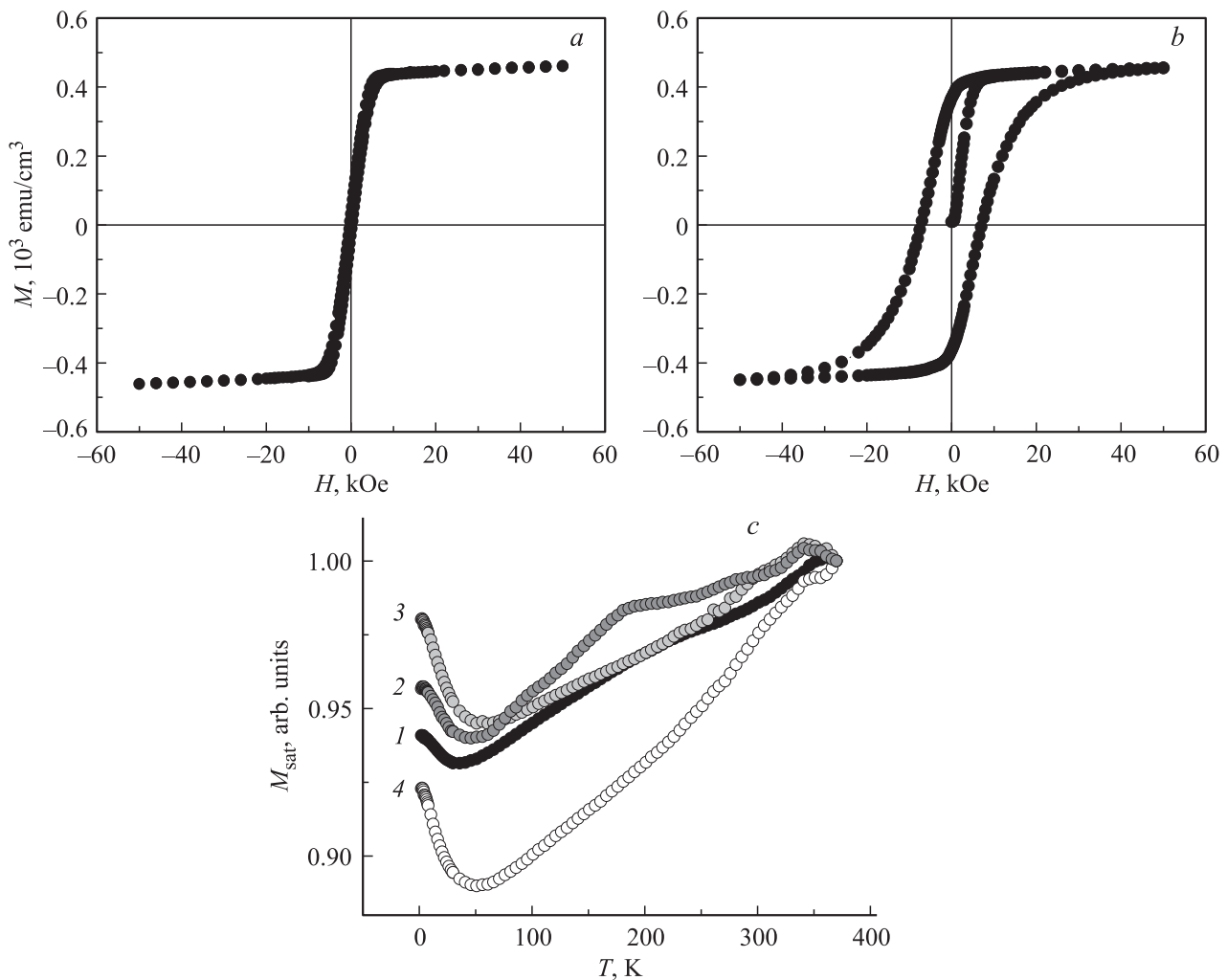


Рис. 5. Петли гистерезиса намагниченности образца $(Pr_{0.52}Dy_{0.48})_{12.7}(Fe_{0.65}Co_{0.35})_{74.5}Cu_{6.3}B_{6.5}$ при температуре 300 (a) и 2 К (b); температурная зависимость намагниченности насыщения M_{sat} в магнитном поле 5Т для серии образцов с различными концентрациями меди (c): $x = 0$ (1), 1.3 (2), 3.3 (3) и 6.3 at.% (4).

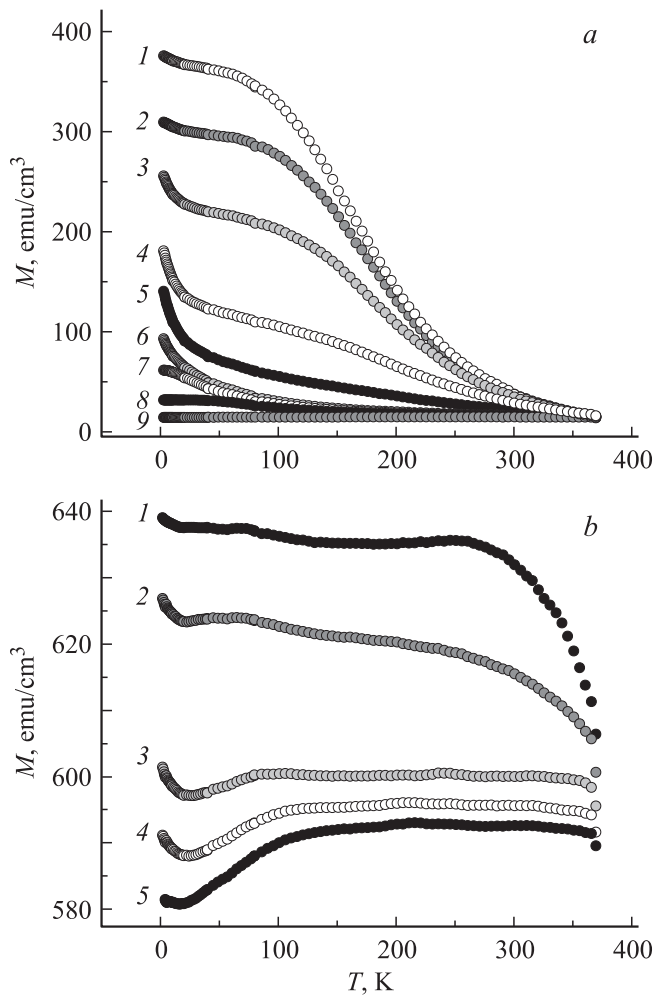


Рис. 6. Зависимости намагниченности образца $(Pr_{0.52}Dy_{0.48})_{13}(Fe_{0.65}Co_{0.35})_{80-x}Cu_xB_7$ с содержанием меди $x = 6$ (a) и 0 ат.%, полученные в магнитном поле 20 Oe после охлаждения образца от 370 до 2 K в различных магнитных полях. H , кOe: a) 1 — 50, 2 — 10, 3 — 8, 4 — 6.25, 5 — 5, 6 — 1, 7 — 0.5, 8 — 0.2, 9 — 0.02; b) 1 — 10, 2 — 5, 3 — 2, 4 — 1, 5 — 0.5.

(максимальное поле магнитометра) как при высоких (рис. 5, a), так и при низких температурах (рис. 5, b). Поэтому для измерений температурных зависимостей намагниченности насыщения в дальнейшем было использовано магнитное поле 50 кOe. Коэрцитивная сила при 2 K была заметно больше, чем при 300 K (рис. 5).

Для установления того, какой отклик дает изменение концентрации ионов железа в подрешетке TM в магнитных свойствах исследуемых сплавов, были получены зависимости намагниченности насыщения M_{sat} от температуры для всех образцов серии (рис. 5, c). Все зависимости $M_{sat}(T)$ имеют минимум в районе $T \sim 30-50$ K, что может означать наличие низкотемпературной фазы с соответствующей температурой Кюри T_c . На это обстоятельство указывает также и тот факт, что низкотемпературный рост намагниченности систематически зависит от концентрации меди, оказываясь сильнее в об-

разцах с большей концентрацией Cu. Последнее может быть связано с увеличением вклада низкотемпературной фазы в температурную зависимость намагниченности насыщения с ростом концентрации меди (рис. 5, c). Следовательно, низкотемпературный „хвост“ намагниченности насыщения может соответствовать некоторой фазе, содержащей медь.

Для проверки этого предположения нами были получены температурные зависимости намагниченности образца в слабом магнитном поле 20 Oe (измерительное поле), не искажающем термомагнитную предысторию образца с $x = 6$ ат.% (рис. 6, a). При этом образец охлаждался от температуры 370 K, при которой он практически размагничивался, до температуры 2 K в различных магнитных полях. Из рис. 6, a видно, что магнитное поле, в котором происходило охлаждение (намагничивающее поле), сильно влияет на полученные зависимости $M(T)$, положение минимума намагниченности при этом остается неизменным. Если принять гипотезу о том, что имеется две магнитные фазы с $T_{c1} \sim 30$ K и $T_{c2} > 370$ K, то полученные результаты можно интерпретировать следующим образом. С уменьшением намагничивающего поля от 50 кOe вплоть до 0.5 кOe наблюдается сначала резкий спад намагниченности высокотемпературной фазы. Затем по мере дальнейшего уменьшения намагничивающего поля наблюдается исчезновение намагниченности также и низкотемпературной фазы. Сравнение температурных зависимостей остаточной намагниченности, полученных при охлаждении в различных полях в образцах с примесью меди (рис. 6, a) и без примеси меди (рис. 6, b), свидетельствует о различиях в поведении высокотемпературной фазы 2–14–1 в этих образцах. Это подтверждает предположение о том, что примесь меди замещает ионы железа преимущественно в данной фазе,

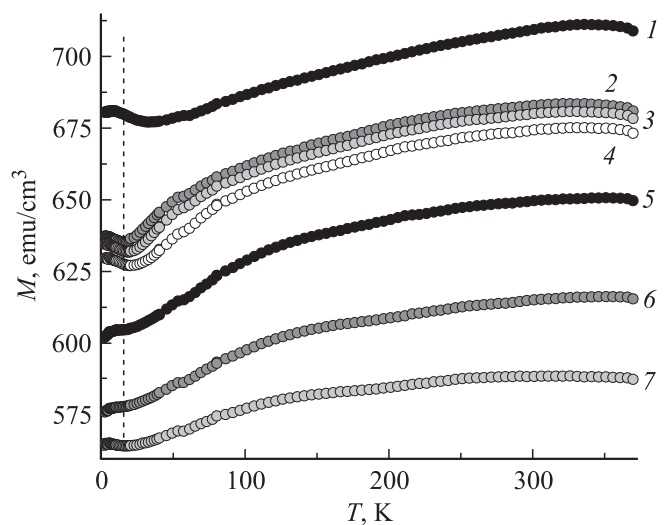


Рис. 7. Температурные зависимости намагниченности образца $(Pr_{0.52}Dy_{0.48})_{13.6}(Fe_{0.65}Co_{0.35})_{79.5}B_{6.9}$, полученные после охлаждения образца от 370 до 2 K в магнитном поле 20 Oe, измеренные в полях: 50 (1), 10 (2), 8 (3), 5 (4), 2 (5), 1 (6) и 0.2 кOe (7).

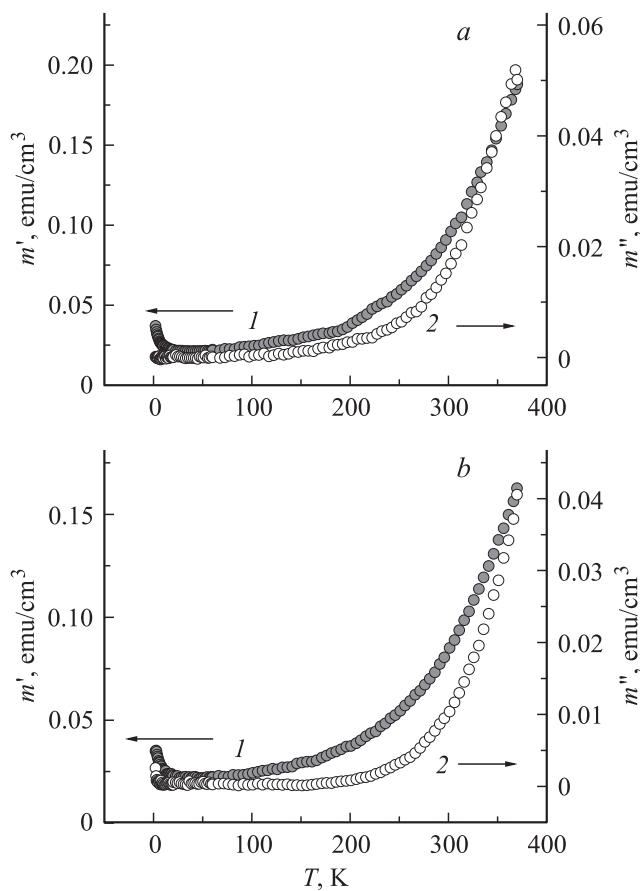


Рис. 8. Температурные зависимости действительной m' (1) и мнимой m'' (2) частей магнитных восприимчивостей образца $(\text{Pr}_{0.52}\text{Dy}_{0.48})_{13}(\text{Fe}_{0.65}\text{Co}_{0.35})_{80-x}\text{Cu}_x\text{B}_7$ в переменном магнитном поле с содержанием меди $x = 6$ at.%. Переменное магнитное поле амплитудой 2 Ое ориентировано вдоль оси легкого намагничивания образца и имеет частоту 1 (а) и 1400 Нз (б).

и свидетельствует о правильности отнесения линий в спектрах Мессбауэра к фазе 2–14–1.

В образце без примеси меди, охлажденном в слабом магнитном поле 20 Ое, минимум на температурной зависимости намагниченности наблюдается при всех полях, в которых производятся измерения (рис. 7). Примерное положение минимума обозначено на рисунке штриховой линией.

Температурные зависимости действительной и мнимой частей магнитной восприимчивости в переменном магнитном поле при частотах 1 и 1400 Нз содержат левое крыло низкотемпературного максимума при $T < 20\text{--}30$ К и правое крыло высокотемпературного максимума $T > 250\text{--}300$ К. Вероятно, эти максимумы отвечают низкотемпературной и высокотемпературной магнитным фазам (рис. 8).

4. Обсуждение результатов

Возможность анализировать каналы обменного взаимодействия и обсуждать суммирование одноионной

анизотропии атомов в общую магнитную анизотропию в сплавах $RE\text{--}TM\text{--}B$ связана с наличием информации о заполнении атомных узлов кристаллической решетки различными химическими элементами. В рамках используемой методики мессбауэровской спектроскопии мы могли судить лишь о заполнении позиций атомами железа, а об изменениях заполнения остальными атомами — только по косвенным признакам. Кроме того, полученные спектры мы относили к одной-единственной главной магнитной фазе 2–14–1 потому, что положения пиков в спектрах Мессбауэра совпадали с известными значениями для этой фазы. Однако, разумеется, и другие фазы и их легирование медью могли влиять на спектры Мессбауэра. Поэтому для анализа микроскопических изменений, произошедших при легировании медью, требуется отбор вкладов, связанных с влиянием других магнитных фаз.

Переходя к обсуждению магнитных свойств сплавов и влияния на них легирования медью отметим, что характерной особенностью всех образцов является присутствие минимума на температурной зависимости M_{sat} независимо от содержания и наличия Cu. Это означает, что минимум не связан с наличием фазы, содержащей медь. Новизна полученных результатов заключается в том, что в подобных сплавах никогда ранее не обнаруживались немонотонные температурные зависимости с минимумом намагниченности насыщения. Представляются возможными три гипотезы, объясняющие наличие минимумов на зависимостях $M_{\text{sat}}(T)$.

1. Минимум может быть точкой компенсации какой-либо ферримагнитной фазы, отличной от основной 2–14–1, находящейся в межзеренных прослойках либо в поверхностных слоях зерен основной фазы 2–14–1.

2. Минимум может быть обусловлен возникновением спин-переориентационного перехода при изменении баланса магнитной анизотропии.

3. Объяснение может заключаться в наличии низкотемпературной фазы с температурой Кюри $T_c \sim 30\text{--}50$ К, которая вносит вклад в низкотемпературной области, где вклад ферримагнитной фазы 2–14–1 уменьшается.

Обсудим каждую из этих возможностей с точки зрения ее реалистичности в наших условиях.

Если предположить, что минимум M_{sat} при 30–50 К на всех образцах определяется присутствием фаз, имеющих точку компенсации на температурной зависимости намагниченности, то следовало бы ожидать, что магнитное поле, в котором охлаждался образец, практически не должно влиять на вид температурной зависимости остаточной намагниченности. Кроме того, поскольку присутствие минимума на температурной зависимости M_{sat} не зависит от наличия Cu, гипотезу о вкладе ферримагнитной фазы, обладающей точкой компенсации и содержащей медь, приходится отбросить. Однако в результате легирования медью может возникать фаза, в которой ионы железа замещены бором, диффундирующим из соседних зерен фазы 1–4–1 и других

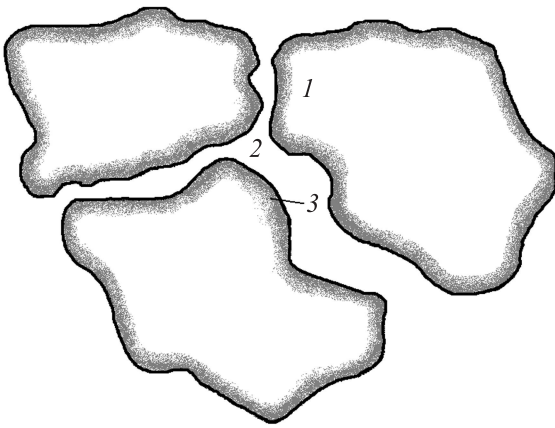


Рис. 9. Схематическое изображение зерен основной фазы (1), межзеренного пространства (2) и поверхности зерен, обогащенной медью (3).

фаз с высокими концентрациями бора. В этом случае механизм появления точки компенсации мог бы быть следующим.

В работе [14] показано, что в процессе спекания или отжига бор может замещать в фазе 2–14–1 атомы Co и Fe, ослабляя обменную связь между ионами RE и 3d-подрешеткой. Вероятнее всего, степень замещения Co и Fe бором наиболее высока в поверхностном слое зерен фазы 2–14–1 (область 3 на рис. 9). В поверхностном слое резко уменьшена намагниченность 3d-подрешетки, так что она может оказаться меньше намагниченности подрешетки Dy при низких температурах. В фазе $RE_2Fe_{14}B$ величина обменного интеграла внутри подрешетки Fe составляет $(4.2–5.4) \cdot 10^{-22}$ eV в зависимости от типа редкоземельных элементов [15]. Внутри RE-подрешетки обменные интегралы равны $1.07 \cdot 10^{-22}$ eV (для Dy–Dy) и $3.71 \cdot 10^{-24}$ eV (для Pr–Pr) [15]. В подрешетке TM атомы железа составляют только третью часть, а остальное это атомы кобальта. Величина обменного интеграла внутри подрешетки Co значительно больше [10]. Таким образом, обмен внутри подрешетки RE на порядок меньше, чем внутри TM-подрешетки. В этих условиях точку компенсации наблюдать невозможно, особенно при низких температурах. Необходимым условием наблюдения точки компенсации является превышение намагниченностью „слабой“ подрешетки намагниченности „сильной“ подрешетки при низких температурах. В основной магнитной фазе $(Pr_{0.48}Dy_{0.52})(Fe_{0.66}Co_{0.34})_{14}B$ намагниченность на формульную единицу составит $0.96 \mu_{Pr} - 1.04 \mu_{Dy} + 9.24 \mu_{Fe} + 4.76 \mu_{Co}$. При этом намагниченность подрешетки Dy будет равна $7.28 \mu_B$, в то время как намагниченность TM-подрешетки составит $9.24 \mu_{Fe} + 4.76 \mu_{Co} = 27.0 \mu_B$ [16]. Следовательно, намагниченность подрешетки TM должна стать меньше чем $7.28 \mu_B$. Это возможно только в том случае, если бор заместит все железо и намагниченность формульной единицы станет равна $6.66 \mu_B < 7.28 \mu_B$. Эта возможность

в наших условиях несильного легирования медью представляется нереалистичной. Таким образом, объяснить присутствие минимума на температурной зависимости намагниченности наличием фазы, обладающей точкой компенсации в районе 30 К, не удастся.

Как видно из таблицы, в образцах с содержанием меди $x = 0, 1.3, 3.3$ at.% присутствует фаза $(PrDy)(Fe_{0.50}Cu_xCo_{0.50-x})_4B$, т.е. фаза 1–4–1. Количество данной фазы составляет 13–18 vol.%. В образце с $x = 6.3$ at.% данная фаза не обнаружена. Известно, что соединение $DyCo_{4-x}Fe_xB$ при 300 К имеет анизотропию типа „легкая плоскость“ для всех x [17]. Соединение $PrCo_{4-x}Fe_xB$ также имеет анизотропию типа „легкая плоскость“ выше температуры 77 К [18]. По-видимому, и $(Pr_{0.43}Dy_{0.57})(Fe_{0.50}Co_{0.50})_4B$ также будет иметь анизотропию типа „легкая плоскость“, поскольку оба эти соединения имеют гексагональную ячейку с близкими параметрами решетки [17,19]. В работе [20] показано, что соединение $Dy(Fe_{0.5}Co_{0.5})_4B$ имеет $T_c = 300$ К, что резко отличается от наблюдаемой температуры минимума намагниченности насыщения 30–50 К. Наличие Pr, очевидно, может только увеличить T_c , поскольку его момент упорядочен ферромагнитно с моментами Co, Fe. Таким образом, и спин-переориентационные переходы в фазах, присутствующих в данных сплавах, не объясняют минимум на зависимости $M_{sat}(T)$. Однако фаза Лавенса $RE(Fe,Co)_2$ и фаза $RE(Fe,Co)_3$ обладают точками компенсации [21,22], и небольшие концентрации этих фаз в межзеренном пространстве не позволяют окончательно отбросить гипотезу о том, что наблюдаемый минимум $M_{sat}(T)$ является точкой компенсации.

По данным фазового анализа в образце $(Pr_{0.52}Dy_{0.48})_{13.1}(Fe_{0.65}Co_{0.35})_{76.9}Cu_{3.3}B_{6.7}$ присутствует фаза $(Pr_{0.93}Dy_{0.07})(Fe_{0.08}Cu_{0.08}Co_{0.84})_2B_2$, известная как фаза 14–2–2 [23,24]. Ее температура Кюри не превышает 30 К [13,23], что весьма близко к температуре минимума намагниченности насыщения (рис. 5). Низкую температуру Кюри могут иметь и другие фазы, в том числе присутствующие в виде наночастиц. Это объяснение представляется нам наиболее достоверным и отвечающим полученным экспериментальным данным.

5. Выводы

1. Обнаружено, что легирование небольшими концентрациями меди сплава (PrDy)–(FeCo)–B приводит к изменению заполнения атомных позиций в основной магнитной фазе $(PrDy)_2(FeCo)_{14}B$. Перераспределение ионов Co и Fe в элементарной ячейке основной магнитной фазы происходит по мере увеличения концентрации меди (до 6 at.%) и заключается в основном в убывании заселенности узла $8j_1$ ионами железа.

2. В исследуемых образцах наблюдается минимум намагниченности насыщения, который может отвечать вкладу дополнительной низкотемпературной магнитной

фазы в межзеренном пространстве либо модифицированной приграничной зоне зерен основной магнитной фазы 2–14–1.

3. Установлено, что исследованные сплавы ведут себя не как совокупность всех фаз в их составе (по отдельности эти фазы давно изучены в виде совершенных монокристаллов), а как новый материал с взаимным влиянием фаз друг на друга.

Список литературы

- [1] J.E. Van Dam, G.J. Van Den Berg. *Phys. Status Solidi A* **3**, 11 (1970).
- [2] J.B. Staunton. *Rep. Prog. Phys.* **57**, 1289 (1994).
- [3] R.S. Mottram, A.J. Williams, I.R. Harris. *J. Magn. Magn. Mater.* **234**, 80 (2001).
- [4] A. Kianvash, I.R. Harris. *J. Appl. Phys.* **70**, 6453 (1991).
- [5] G. Sadullahoglu, B. Altuncevahir, O. Addemir. *Acta Physica Pol. A* **125**, 1172 (2014).
- [6] R. Gholamipour, A. Beitollahi, V.K. Marghussian, T. Ohkubo. *Physica B* **398**, 51 (2007).
- [7] T. Shimoda, K. Akioda, O. Kobayashi, T. Yamagami. *J. Appl. Phys.* **64**, 5290 (1988).
- [8] C.H. Lin, C.J. Chen, C.D. Wu, W.C. Chang, S.K. Chen, T.S. Chin. *IEEE Trans. Magn.* **MAG-26**, 2607 (1990).
- [9] E. Galego, H. Takiishi, R. Nunes de Faria. *J. Mater. Res.* **10**, 273 (2007).
- [10] J.F. Herbst. *Rev. Mod. Phys.* **63**, 819 (1991).
- [11] Е.Н. Каблов, В.П. Пискорский, Р.А. Валеев. *Металлы* **4**, 49 (2014).
- [12] В.П. Пискорский, Г.С. Бурханов, О.Г. Оспенникова, Р.А. Валеев, И.С. Терешина, Е.А. Давыдова. *Металлы* **3**, 84 (2010).
- [13] X. Liao, Z. Altounian, D.H. Ryan. *Phys. Rev. B* **47**, 11 230 (1993).
- [14] Е.Н. Каблов, В.П. Пискорский, Р.А. Валеев, О.Г. Оспенникова, И.И. Резчикова, Н.С. Моисеева. *Металлы* **4**, 53 (2014).
- [15] H.-S. Li, Z.-W. Zhang, M.-Z. Dang. *J. Magn. Magn. Mater.* **71**, 355 (1988).
- [16] S. Sinnema, J.J.M. Franse, R.J. Radwanski, K.H.J. Buschow, D.B. de Mooij. *J. de Phys.* **46**, C6-301 (1985).
- [17] Z. Drzazga, A. Winiarska, F. Stein. *J. Less-Comm. Met.* **153**, L21 (1989).
- [18] S.Y. Jiang, W.E. Wallace, E. Burzo. *J. Magn. Magn. Mater.* **61**, 257 (1986).
- [19] A.T. Pedziwiatr, S.Y. Jiang, W.E. Wallace, E. Burzo, V. Pop. *J. Magn. Magn. Mater.* **66**, 69 (1987).
- [20] H. Mayot, O. Isnard, F. Grandjean, G.J. Long. *J. Appl. Phys.* **103**, 093 917 (2008).
- [21] N.P. Thuy, N.M. Hong, T.D. Hien, J.J.M. Franse. *Proc. 17th Int. Workshop on rare-earth magnets and their applications and 6th Int. Symp. on magnetic anisotropy and coercivity in rare earth-transition metal alloys. Pittsburgh, Pennsylvania, USA (1990).* P. 60–78.
- [22] J.F. Herbst, J.J. Croat. *J. Appl. Phys.* **53**, 4304 (1982).
- [23] Ю.Б. Кузьма, Н.Ф. Чабан. *Двойные и тройные системы, содержащие бор. Металлургия, М.* (1990). 320 с.
- [24] L. Lingwei, Y. Nishimura, D. Huo, Z. Qian, K. Nishimura. *J. Appl. Phys.* **110**, 083 915 (2011).