

Mat. 1990. 86. P. 349. [11] Szytula A., Siek S.//J. Magn. and Magn. Mat. 1982. 27. P. 49. [12] Leciejewicz J., Szytula A., Bazela W., Siek S.//Ibid. 1990. 89. P. 29. [13] Duraj M., Duraj R., Szytula A.//Ibid. 1989. 82. P. 319. [14] Капекко Т., Yasui H., Kamotato T. et al.//J. de Phys. Colloque C8. Suppl. 12. 1988. 49. P. C 8-441. [15] Гражданкина Н. П., Мирсаев И. Ф., Новиков М. А. и др.//ФММ. 1981. 51. С. 547.

Поступила в редакцию
07.10.92

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1993. Т. 34, № 5

УДК 669.017

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА СОЕДИНЕНИЙ $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ti}$

О. А. Золотухин, В. В. Зубенко, Т. И. Иванова, С. А. Никитин,
В. В. Сергеев, И. В. Телегина, И. С. Терешина
(кафедра общей физики для естественных факультетов)

Проведено исследование кристаллической структуры фазового состава и магнитных свойств соединений $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ti}$ ($x=0, 1, 2, 3, 5$). Изучена температурная зависимость намагниченности, определены температура Кюри T_c и намагниченность насыщения монокристаллов, выделенных из слитков сплавов $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ti}$. Методом вращающих моментов найдены значения констант одноосной магнитной анизотропии. Установлено, что соединения $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ti}$ обладают высокими значениями магнитной энергии, намагниченности насыщения и магнитной анизотропии. Показано, что температура Кюри сильно возрастает по мере замещения железа кобальтом, достигая значения $T_c=960$ К у состава $\text{SmFe}_6\text{Co}_5\text{Ti}$, что обеспечивает повышенное значение термостабильности данных сплавов.

Введение

Поиск новых магнитных материалов для постоянных магнитов в настоящее время интенсивно ведется во многих лабораториях мира. Весьма перспективными в этом отношении являются соединения на основе редких земель и $3d$ -переходных металлов. При рассмотрении нового соединения, предложенного в качестве материала для изготовления постоянных магнитов, необходимо принимать во внимание не только его магнитные характеристики, но и технологию изготовления сплава, а также стоимость исходного сырья. Кроме того, важное значение приобретает температурная стабильность магнитных свойств постоянных магнитов, так как весьма часто они используются в электротехнических устройствах, работающих при повышенных температурах, а также в изделиях большой мощности с сильными полями перемагничивания.

В последние годы некоторые исследовательские группы направили свои усилия на изучение соединений типа RFe_{11}T , где $\text{T} = \text{V}, \text{Ti}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Si}$ [1—10]. Данные соединения обладают достаточно высокими значениями анизотропии, температуры Кюри и намагниченности насыщения. Эти соединения перспективны для разработки новых высокоэнергетических постоянных магнитов, в которых большая величина коэрцитивной силы достигается либо путем дисперсионного твердения, либо путем ориентировки быстро закаленных лент, порошков.

Целью данной работы было получение монокристаллов соединений $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ti}$, где $x=0, 1, 2, 3, 5$, и исследование их магнитных свойств. Ранее в работах [2, 7, 10] были изучены магнитные свойства

этих соединений на текстурированных порошковых образцах и поликристаллах. Установлено, что легирование кобальтом повышает температуру Кюри T_c и приводит к увеличению намагниченности насыщения в некотором интервале концентраций Co . В литературе отсутствуют данные о магнитных свойствах монокристаллов этой системы, за исключением $SmFe_{11}Ti$ [3].

Получение образцов и их рентгеноструктурные исследования

Образцы соединений $SmFe_{11-x}Co_xTi$ были выплавлены в аргонодуговой печи на водоохлаждаемом поду. С целью создания большей равномерности состава слитки неоднократно переплавлялись. Состав шихты весом около 500 г соответствовал стехиометрии сплавов. Используются измельченные исходные компоненты, тщательно перемешанные.

Взвешивание шихты до плавки и выплавленного слитка показало совпадение состава компонентов в соответствии со стехиометрией приводимых ниже химических формул. Равномерность распределения элементов (и одновременно контроль химического состава) определялась при помощи электронного микроскопа DSM-960 «Оптон». Разброс элементного состава по исследованным областям слитков не превысил 5%.

Фазовый состав выплавленных сплавов контролировался по дифрактограммам. Рентгенографирование осуществлялось на дифрактометре ДРОН-3. Использовалось медное фильтрованное излучение. Слитки имели ярко выраженную крупнокристаллическую субструктуру, что резко искажало соотношение интенсивностей интерференционных максимумов. Были получены дифрактограммы как с плоской поверхности слитков, так и с порошкообразных специально подготовленных образцов, при этом принимались меры, снижающие эффект крупнокристаллическости образцов (быстрое вращение образца в своей плоскости и колебание относительно главных осей гониометра, большая поверхность образца).

Все образцы были фактически однофазными, хотя на дифрактограммах и присутствовало несколько максимумов, не относящихся к решетке типа $ThMn_{12}$. Но поскольку число этих максимумов было мало, то невозможно идентифицировать их однозначно. С большой долей вероятности в образцах присутствует α -железо. Возможно присутствие и фазы типа Th_2Zn_{17} , отмеченное в работе [2] при исследовании этой же системы $SmFe_{11-x}Co_xTi$. Необходимо отметить, что использованные монокристалльные методы структурного анализа для отбора образцов с целью последующих исследований магнитных свойств (см. ниже) ни разу не выявили монокристаллических формирований, отличных от структуры $ThMn_{12}$.

Структура $ThMn_{12}$ имеет объемноцентрированную тетрагональную решетку Браве с пространственной группой $I4/mmm$. Две формульные единицы занимают позиции $2(a)$ (атомы PЗМ) и $8(i)$, $8(j)$, $8(f)$ (атомы $3d$ -металла). Сопоставление интенсивностей структурно чувствительных рефлексов и расчет структурного фактора качественно подтверждают такое распределение, но однозначно не позволяют установить преимущественное заселение тех или иных позиций при замене в образцах железа на кобальт.

Для проведения магнитных измерений из слитков сплавов выделялись, как правило, монокристаллические области (сростки монокристаллов, оси c которых имели малую разориентацию относительно друг

друга). Для анализа препарированных образцов использовались методы прямой и обратной съемки в полихроматическом излучении (от медного или молибденового зеркал рентгеновской трубки), методы вращения и колебания, рентгенографирования плоскостей обратной решетки в КФОРе, метод топографии «на отражение» и другие специальные методы.

Отметим, что прецизионные измерения, выполненные как на поликристаллических, так и на монокристаллических образцах, показывают, что с увеличением концентрации кобальта параметры кристаллической решетки и объем элементарной ячейки соединений $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ti}$ уменьшаются. Это объясняется тем, что металлический радиус у атома кобальта меньше, чем у железа. Этот результат коррелирует с изменением параметров решетки, рассчитанных по закону Вегарда (таблица 1).

Таблица 1

x	a, Å	c, Å	V, Å ³	ρ_{exp} , г/см ³	ρ_{theor} , г/см ³	
					(1)	(2)
0	8,560	4,792	351,1	7,50	7,717	—
1	8,551	4,785	349,9	7,60	7,770	7,71
2	8,551	4,785	349,9	7,65	7,802	7,73
3	8,538	4,768	347,6	7,69	7,883	7,84
5	8,498	4,767	344,3	7,95	8,018	7,98

Примечание. Значения ρ_{theor} (1) получены из результатов рентгеноструктурного анализа, (2) — по элементному составу.

В этой же таблице приведены плотности, определенные пикнометрическим методом (ρ_{exp}), а также плотности, вычисленные из рентгено-

структурных определений, и плотности, следующие из определенного элементного состава. Расхождение расчетных значений плотности связано как с погрешностями измерения элементного состава, так и с отклонениями от стехиометрии. Величина отклонения от стехиометрии не превышала 5% по самарию и 10% по титану.

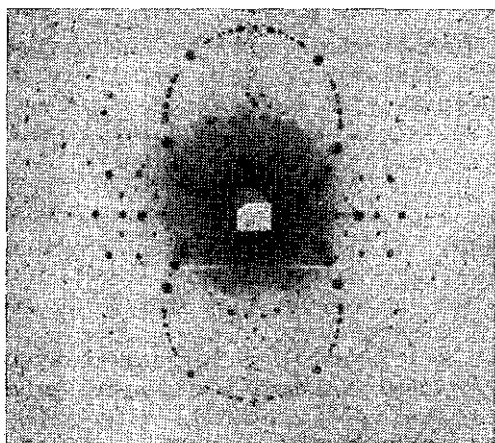


Рис. 1. Лауэграмма монокристалла $\text{SmFe}_9\text{Co}_2\text{Ti}$; направление $\langle 110 \rangle$ параллельно первичному пучку

В полученных слитках были выделены хорошо сформированные монокристаллы (см. лауэграмму на рис. 1). Однако размер и вес кристаллов обычно были невелики: 0,3—0,1 мм и 0,01—0,001 мг соответственно. В некоторых случаях можно было найти достаточно большие монокристаллы (сростки), как правило, один большой и два-три мелких, с другими ориентировками осей c . Кроме этого в слитках были

обнаружены крупные образования, состоящие из большого числа монокристаллов, оси с которых имели преимущественную ориентировку вдоль некоторого направления (разориентировка $\sim 15-20^\circ$).

Магнитные свойства соединений $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ti}$

Все монокристаллические образцы, на которых проводились магнитные измерения, были всесторонне исследованы методами рентгеноструктурного анализа, причем для каждого образца непосредственно определялись: фазовый состав, монокристалличность, симметрия, длина периодов идентичности выбранных направлений, интенсивность и индексы рефлексов рентгенограммы, совершенство кристаллической

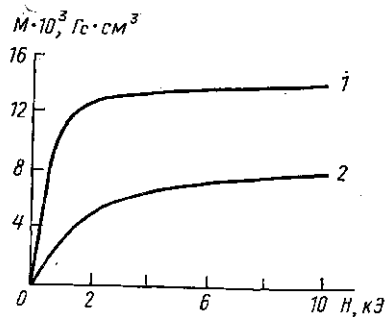


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость магнитного момента M монокристалла $\text{SmFe}_9\text{Co}_2\text{Ti}$ от внешнего поля при $H||c$ (1) и $H\perp c$ (2); $T=300\text{ K}$

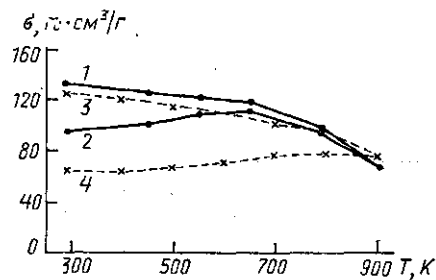


Рис. 3

Рис. 3. Температурная зависимость удельной намагниченности образца соединения $\text{SmFe}_9\text{Co}_5\text{Ti}$: сплошные линии — при $H=20\text{ кЭ}$, $H||\text{ОЛН}$ (1) и $H\perp\text{ОЛН}$ (2); штриховые — при $H=10\text{ кЭ}$, $H||\text{ОЛН}$ (3) и $H\perp\text{ОЛН}$ (4)

решетки, различие кристаллической ориентировки соседних областей материала, параметры элементарной ячейки.

Многочисленные исследования небольших, специально выделенных из слитка объемов материала позволили выбрать образцы без присутствия в них других фаз, кроме тетрагональной типа ThMn_{12} .

Измерения намагниченности, коэрцитивной силы и остаточной намагниченности проводились на вибрационном и маятниковом магнитометрах на монокристаллических образцах, сростках монокристаллов и на поликристаллических образцах. Кривые намагниченности снимались в полях до 20 кЭ в температурном интервале от 77 до 1000 К. В качестве примера можно привести полевою зависимость магнитного момента монокристалла $\text{SmFe}_9\text{Co}_2\text{Ti}$ при комнатной температуре (рис. 2). Из рис. 2 видно, что в магнитных полях до 10 кЭ не наблюдается пересечения кривых, снятых вдоль оси легкого намагничивания (ОЛН) и вдоль оси трудного намагничивания (ОТН), что указывает на наличие большой магнитной анизотропии. На рис. 3 представлена температурная зависимость намагниченности для соединения $\text{SmFe}_9\text{Co}_5\text{Ti}$. Данный состав также обладает высокой магнитной анизотропией, и температурные зависимости намагничивания вдоль ОЛН и ОТН сильно отличаются по характеру. Монотонное уменьшение намагниченности вдоль ОЛН характерно для ферромагнетиков при $H||\text{ОЛН}$. Рост намагниченности вдоль ОТН при приближении к точке Кюри типичен для ферромагнетиков с высокой магнитной анизотропией для $H\perp\text{ОЛН}$ [11], если величина поля не достигает поля магнитного насы-

нения. Этот рост обусловлен сложным спин-переориентационным переходом вблизи точки Кюри при $H \perp ОЛН$. Как показали исследования полевой и температурной зависимостей намагниченности насыщения соединений $SmFe_{11-x}Co_xTi$, ход этих зависимостей, представленный на рис. 2 и 3, характерен и для других соединений системы $SmF_{11-x}Co_xTi$. Намагниченность насыщения в соединениях $SmFe_{11-x}Co_xTi$ возрастает с увеличением содержания Co в исследованном диапазоне концентраций ($x=0, 1, 2, 3, 5$), достигая своего максимального значения при $x=3$.

Температура Кюри определялась как температура наиболее резко падения намагниченности при переходе из ферромагнитного состояния в парамагнитное. Эффект замещения железа кобальтом в соединениях $SmF_{11-x}Co_xTi$ очень сильно влияет на T_c этих соединений: так, $T_c=615$ К для $SmFe_{11}Ti$ и $T_c=960$ К для $SmFe_8Co_3Ti$, причем при замещении каждого атома железа кобальтом температура Кюри возрастает в среднем на $80^\circ C$. Значения температур Кюри и намагниченности насыщения σ_s соединений $SmFe_{11-x}Co_xTi$ помещены в табл. 2. Кон-

Таблица 2

Состав	T_c , К	σ_s , Гс·см ³ /г	$K_1 \cdot 10^{-7}$, эрг/см ³	$B_s=4\pi I_s$, кГс	$\frac{Wm}{MГс \cdot \text{Э}}$	H_a , кЭ	Структура образца
$SmFe_{11}Ti$	615	126	4,03	11,87	2,80	84,6	Монокристалл
$SmFe_{10}CoTi$	720	132	4,12	12,60	3,16	82,1	Монокристалл
$SmFe_9Co_2Ti$	820	127	3,45	12,20	2,96	71	Сросток монокристаллов
$SmFe_8Co_3Ti$	870	139	2,60	13,40	3,58	48	Сросток монокристаллов
$SmFe_6Co_5Ti$	960	133	5,20	13,30	3,53	98	Сросток монокристаллов

Примечание. Все приведенные величины даны при $T = 300$ К.

станты магнитной анизотропии определялись из кривых вращающих моментов $L(\varphi)$, полученных с помощью магнитного анизометра, в магнитных полях до 16 кЭ и в диапазоне температур от 77 до 300 К. В качестве примера на рис. 4 приведены кривые вращающего момента для соединения $SmFe_{11}Ti$ при различных температурах. Поскольку соединения $SmFe_{11-x}Co_xTi$ являются высокотемпературными одноос-

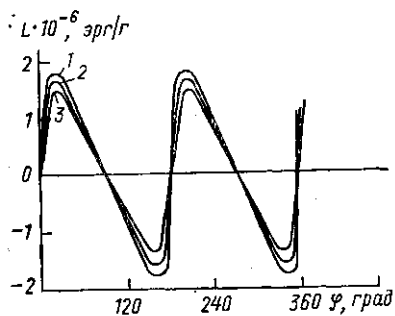


Рис. 4. Кривые вращающего момента $L(\varphi)$ для монокристалла $SmFe_{11}Ti$ при 78 К (1), 200 К (2) и 300 К (3) в магнитном поле $H=16$ кЭ

ными ферромагнетиками, анизотропией в базисной плоскости можно пренебречь ($K_3=0$). Тогда, учитывая тетрагональный характер кристаллической решетки соединений $SmFe_{11-x}Co_xTi$, выражение для магнитокристаллической энергии можно записать в виде

$$E = K_0 + K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta, \quad (1)$$

где θ — угол между осью c и магнитным моментом M_s образца. В связи с этим в нашей работе магнитокристаллическая анизотропия исследовалась только в плоскости, содержащей ось c .

Для образца тетрагональной симметрии выражение для вращающего момента в этой плоскости можно записать в виде

$$L = -K_1 \sin 2\theta - K_2 [\sin 2\theta - (1/4) \sin 4\theta]. \quad (2)$$

Если в данных магнитных полях не происходит магнитного насыщения, то для определения констант магнитной анизотропии необходимо экспериментальную кривую $L(\varphi)$ пересчитать в кривую $L(\theta)$, где θ — угол, который вычисляется по формуле [12]:

$$\theta = \varphi + \arcsin(L/HM_s). \quad (3)$$

В соответствии с формулой (2) константа магнитокристаллической анизотропии K_1 может быть определена по производной $\partial L/\partial\theta$ вблизи ОЛН (в предположении $K_1 \gg K_2$): $(\partial L/\partial\theta)_{\theta=0} = 2K_1$.

Полученные таким образом значения констант магнитной анизотропии K_1 , а также значения эффективного поля магнитной анизотропии H_a приведены в табл. 2.

Обсуждение полученных результатов

Исследованные нами редкоземельные сплавы $\text{SmFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{Ti}$ обладают довольно высокими значениями констант магнитной анизотропии и намагниченности насыщения. Поэтому представляет интерес проанализировать комплекс их магнитных свойств для того, чтобы установить их перспективность в качестве материала для постоянных магнитов. Следует напомнить, что для получения хороших постоянных магнитов важное значение имеют особенности микроструктуры этих сплавов, которые обеспечиваются соответствующей технологией их приготовления. Экспериментальные значения магнитных параметров для соединений $\text{SmFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{Ti}$ даны в табл. 2. Отметим, что при легировании железа кобальтом в соединениях $\text{SmFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{Ti}$ температура Кюри возрастает. Такая зависимость является характерной для этого класса соединений.

Сравнение значений температур Кюри соединений $\text{SmFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{Ti}$ и $\text{YFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{Ti}$ [7, 13, 14] показывает, что здесь преобладающее влияние на значение температуры Кюри оказывает $3d$ -подрешетка, поскольку замещение магнитного Sm на немагнитный Y во всех изученных образцах только незначительно воздействует на зависимость T_c от концентрации кобальта. Решающим фактором в увеличении T_c в этих системах является возрастание обменного взаимодействия внутри $3d$ -подрешетки при замещении железа кобальтом.

Одноосный характер магнитной анизотропии этих соединений создает хорошие предпосылки для изготовления постоянных магнитов из порошков сплавов соединений $\text{SmFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{Ti}$.

В табл. 2 представлены значения удельной намагниченности насыщения σ_s и магнитной индукции насыщения B_s . На основе этих значений было вычислено предельное теоретическое значение магнитной энергии W_m , которая может быть получена для магнитных материалов на основе изучаемых соединений. Максимальная магнитная энергия соединения $\text{SmFe}_{11}\text{Ti}$ $W_m = 2,8 \text{ МГс} \cdot \text{Э}$, что приблизительно в два раза меньше, чем у соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, широко используемого для изготовления постоянных магнитов. Однако замещение железа кобальтом в системе $\text{SmFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{Ti}$ приводит к возрастанию величины максимальной магнитной энергии при $x=3$ (см. табл. 2) до значений $3,58 \text{ МГс} \cdot \text{Э}$.

Нами было определено эффективное поле магнитной анизотропии $H_a = 2K_1/M_s$ по найденным значениям констант магнитной анизотропии и намагниченности насыщения. Для соединения $\text{SmFe}_{11}\text{Ti}$ при комнат-

ной температуре $H_a=84,6$ кЭ, затем оно уменьшается при легировании железа кобальтом. Для соединения $\text{SmFe}_6\text{Co}_5\text{Ti}$ H_a составляет 98 кЭ. Такое высокое значение H_a создает предпосылки для изготовления постоянных магнитов из материала состава $\text{SmFe}_6\text{Co}_5\text{Ti}$ с высоким значением коэрцитивной силы. В интервале температур от 300 до 600 К образец $\text{SmFe}_6\text{Co}_5\text{Ti}$ обладает высокими термостабильными свойствами: так, при повышении температуры выше 600 К коэффициент термостабильности становится равным 0,13—0,16. Высокое значение коэффициента термостабильности $\text{SmFe}_6\text{Co}_5\text{Ti}$ обусловлено высоким значением температуры T_c этого соединения, которая на 360 К выше, чем T_c у $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

Таким образом, результаты данного исследования показывают, что высокоанизотропные соединения $\text{SmFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{Ti}$ обладают высокими значениями магнитной энергии, магнитного момента насыщения, магнитной анизотропии и температуры Кюри, что делает их перспективными при использовании в качестве материалов для термостабильных постоянных магнитов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ohashi K., Yokoyama T., Osugi R., Tawara Y.//IEEE Trans. Magn. 1987. MAG-23. P. 3101. [2] Cheng S. F., Sinha V. K., Xu Y. et al.//J. Magn. and Magn. Mat. 1988. 75. P. 330. [3] Ohashi K., Tawara Y., Osugi R., Shima M.//J. Appl. Phys. 1988. 64. P. 5714. [4] Coey J. M. D.//J. Magn. and Magn. Mat. 1989. 80. P. 9. [5] Bo-Ping Hu, Hong-Shuo Li, Gavidan J. P., Coey J. M. D.//J. Phys. Condens. Matter. 1989. 1. P. 755. [6] Sinha V. K., Cheng S. F., Wallace W. E., Sancar S. G.//J. Magn. and Magn. Mat. 1989. 81. P. 227. [7] Андреев А. В., Богаткин А. Н., Кудреватых и др.//ФММ. 1989. 68, № 1. С. 70. [8] Hu J., Wang T., Zhang S. et al.//J. Magn. and Magn. Mat. 1988. 74. P. 22. [9] Ding J., Rosenberg M.//J. Magn. and Magn. Mat. 1989. 80. P. 105. [10] Solzi M., Xue R., Pareti L.//J. Magn. and Magn. Mat. 1990. 88. P. 44. [11] Никитин С. А. Магнитные свойства редкоземельных металлов и сплавов. М., 1989. [12] Ono F., Ohtzu Y., Yamada O.//J. Phys. Soc. Japan. 1986. 55. P. 4014. [13] Yang Y., Hong S., Zhang Z., et al.//Solid State Commun. 1988. 68. P. 175. [14] Cheng S. F., Sinha V. K., Ma B. M. et al.//J. Appl. Phys. 1991. 69. P. 5605.

Поступила в редакцию
28.10.92

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1993. Т. 34, № 5

УДК 537.534.6

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ДЕСТРУКЦИИ МНОГОАТОМНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ В РЕЗУЛЬТАТЕ ПЕРЕЗАРЯДКИ С ИОНАМИ

М. Б. Гусева, П. В. Шibaев, Б. М. Костишко,
Е. А. Ошерович, М. Э. Тимофеева
(кафедра физической электроники)

Предлагается новая модель деструкции многоатомных молекул при взаимодействии их с ионами инертных газов. В качестве критерия деструкции связей молекулы используются величины изменения их энергий за счет перераспределения заряда между ионом и молекулой.

Введение

В последнее время большой интерес вызывает проблема изучения ионно-стимулированных реакций, происходящих в скрещенных молеку-