

УДК 669.017.72.666.192.

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ЭРБИЯ С ЖЕЛЕЗОМ И НИКЕЛЕМ, ЛЕГИРОВАННЫХ ПАЛЛАДИЕМ

Е. Ф. Казакова, Ю. И. Русняк, Н. А. Тиникашвили, Ю. В. Скурский

(кафедра общей химии)

Исследовано влияние палладия на магнитные характеристики двойных промежуточных фаз систем Er–Fe и Er–Ni в интервале температур 80–350 К. Температура перехода в магнитоупорядоченное состояние ИМС Er₂Ni₇ и Er₂Ni₁₇ уменьшается незначительно при легировании 1 ат.% палладия, а для ИМС Er₂Fe₁₇ практически не изменяется. Коэрцитивная сила изученных фаз также практически не изменяется при растворении в них палладия.

Известно, что в двойных и тройных системах эрбия с металлами триады железа и другими переходными металлами образуется большое количество интерметаллических соединений (ИМС). Некоторые из них, обладая сложными магнитными структурами, имеют хорошие магнитные характеристики. В магнитном отношении наибольший интерес представляют ИМС состава Er₂Me₇ и Er₂Me₁₇, являющиеся структурными гомологами фаз Лавеса [1]. Использование вышеуказанных ИМС в электронных и магнитных устройствах сдерживается их повышенной окисляемостью и низкой технологичностью. Влияние легирующих добавок, улучшающих технологичность, на устойчивость этих фаз и их магнитные характеристики не исследовали. В данной работе изучено влияние палладия на температуру перехода в магнитоупорядоченное состояние и коэрцитивную силу ИМС Er₂Fe₁₇, Er₂Ni₁₇ и Er₂Ni₇.

Исходными материалами для приготовления сплавов служили эрбий дистиллированный (99,67 мас.%), палладий губчатый (порошок 99,9 мас.%), железо карбонильное (порошок 99,95 мас.%), никель в виде стружки (99,95 мас.%). Сплавы готовили плавлением компонентов в дуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом на водоохлаждаемом медном поддоне в атмосфере аргона. Составы сплавов приведены в таблице.

Для приведения сплавов в равновесное состояние образцы отжигались в кварцевых вакуумированных ампулах. Отжиг проводили в электрических печах сопротивления в течение 2500 ч при температуре 600° (регулировка температуры осуществлялась автоматически с точностью до 2°). Закалка образцов проводилась в ледяную воду.

Контроль за химическим и фазовым составом сплавов

осуществлялся с помощью контрольного взвешивания, микроструктурного, рентгенофазового (РФА) и локального рентгеноспектрального (ЛРСА) анализов.

В настоящей работе микроструктуру сплавов изучали на приборе «САМЕВАХ-MICROBEAM» с увеличением в 400–2000 раз и на микроскопе «Neophot-2» при увеличении в 125–400 раз. В качестве химических травителей использовали смесь HNO₃:CH₃COOH = 1:2, 10%-й раствор CH₃COOH, концентрированный раствор FeCl₃.

Рентгенофазовый анализ проводили снятием дифрактограмм с порошка на аппарате «ДРОН-3» на монохроматизированном CuK_α-излучении.

ЛРСА проводили на микроанализаторе «САМЕВАХ-MICROBEAM» по методу внешнего стандарта по K_α-, L_α- и L_β-аналитическим линиям.

Измерения начальной магнитной восприимчивости проводили на оригинальной установке для измерения магнитной восприимчивости в переменном поле H = 1–5 кЭ частотой 20–200 Гц в области температур 78–350 К.

Для измерения намагниченности использовали вибрационный магнитометр в диапазоне температур 80–350 К в постоянных полях до 12 кЭ методом Фарадея.

При растворении палладия в интерметаллических соединениях, образованных РЗМ и элементами триады железа, происходит статистическое замещение атомов 3d-переходного металла [2]. Можно предположить, что и в изучаемых интерметаллидах тройных систем Pd–Er–Fe(Ni) также происходит замещение атомов железа и никеля атомами палладия. Это должно отразиться на магнитном поведении ИМС, поскольку именно взаимодействие Me–Me (Me – металл триады железа) в подрешетке 3d-металла оказывает основное влияние на характер магнитного взаи-

Состав и свойства исследованных сплавов

Состав (ат.%)				Фазовый состав сплава	Структурный тип	Температура Кюри, К	Коэрцитивная сила H _c , кЭ
Pd	Er	Fe	Ni				
–	11	89	–	Er ₂ Fe ₁₇	Th ₂ Ni ₁₇	290±2 К	0,25
1	11	88	–	Er ₂ Fe _{17-x} Pd _x	Th ₂ Ni ₁₇	292±2 К	0,25
–	11	–	89	Er ₂ Ni ₁₇	Th ₂ Ni ₁₇	158±2 К	0,4
1	11	–	88	Er ₂ Ni _{17-x} Pd _x	Th ₂ Ni ₁₇	138±2 К	0,4
–	22	–	78	Er ₂ Ni ₇	Gd ₂ Co ₇	61±2 К	
1	22	–	77	Er ₂ Ni _{7-x} Pd _x	Gd ₂ Co ₇	53±2 К	

модействия в соединениях РЗМ с металлами триады железа.

Изучение физико-химического взаимодействия в тройных системах Pd–Er–Fe(Ni) показало, что растворимость палладия в ИМС $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}$, $\text{Er}_2\text{Ni}_{17}$ и Er_2Ni_7 невелика [3, 4]. Сплавы, соответствующие по составу вышеуказанным ИМС и легированные 1% палладия, имели однофазную микроструктуру. РФА и ЛРСА подтвердили однофазность образцов. ИМС $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}$ и $\text{Er}_2\text{Ni}_{17}$, а также твердые растворы на их основе обладали гексагональной кристаллической решеткой структурного типа $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$. ИМС Er_2Ni_7 и твердый раствор палладия в нем обладали ромбоэдрической кристаллической решеткой структурного типа Gd_2Co_7 , что соответствует литературным данным [5, 6].

Температура Кюри бинарных ИМС систем Pd–Er–Fe(Ni). При измерении точки Кюри (Q_c) интерметаллида $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}$ было определено, что она равна 290 ± 2 К. Добавление 1 ат. % палладия к ИМС $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}$ не приводит к снижению температуры Кюри в пределах ошибки эксперимента ($Q_c = 292 \pm 2$ К), что видно из рис. 1.

На рис. 2, 3 показана температурная зависимость магнитной восприимчивости ИМС $\text{Er}_2\text{Ni}_{17}$ и тройного твердого раствора на его основе. Как показано на рисунках, статистическое замещение атомов никеля атомами палладия приводит к понижению температуры Кюри исходного ИМС от $Q_c = 158 \pm 2$ К до $Q_c = 138 \pm 2$ К.

Статистическое замещение палладием атомов никеля в подрешетке ИМС Er_2Ni_7 приводит также к снижению температуры Кюри. Соединение Er_2Ni_7 имеет температуру Кюри 61 ± 2 К (рис. 3, а). Добавка 1 ат. % Pd приводит к ее понижению до $Q_c = 53 \pm 2$ К (рис. 3, б). Анализ кривой на этом рисунке показывает, что введение палладия в подре-

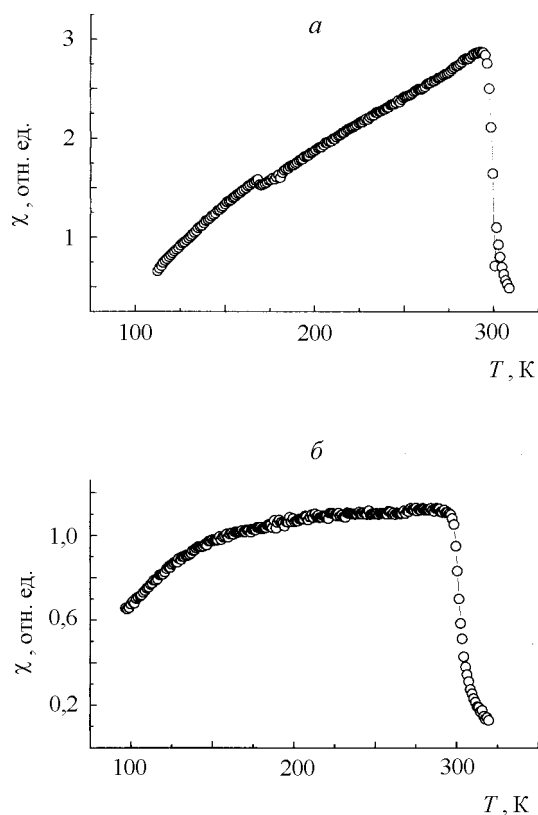


Рис. 1. Температурная зависимость магнитной восприимчивости для: а – соединения $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}$; б – сплава состава $\text{Er}_{11}\text{Fe}_{88}\text{Pd}_1$ (ат.%)

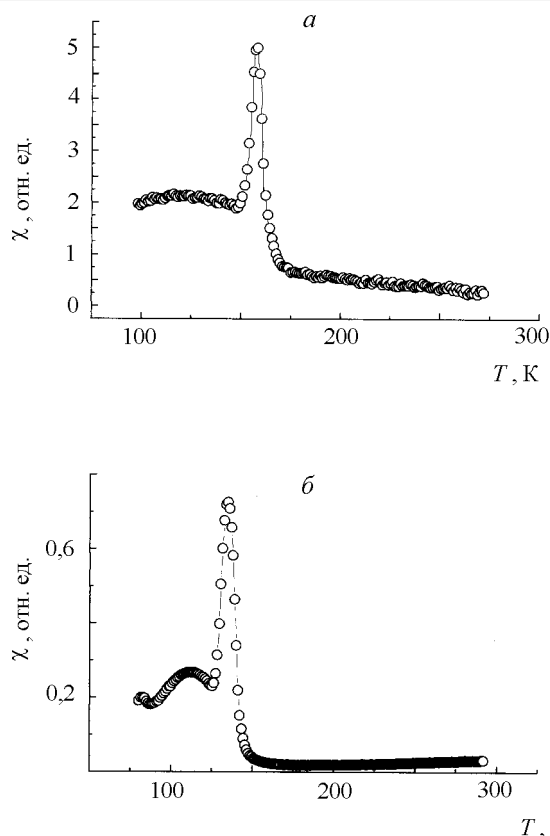


Рис. 2. а) Температурная зависимость магнитной восприимчивости для: а – соединения $\text{Er}_2\text{Ni}_{17}$; б – сплава состава $\text{Er}_{11}\text{Ni}_{88}\text{Pd}_1$ (ат.%)

шетку никеля приводит, по-видимому, к усложнению магнитной структуры данного интерметаллида. Об этом свидетельствует некоторое раздвоение пика вблизи температуры 50 К.

Введение палладия в магнитную подрешетку никеля в соединениях Er_2Ni_7 и $\text{Er}_2\text{Ni}_{17}$, вероятно, приводит к увеличению заполненности d-зоны, что в свою очередь сопровождается снижением эффективного магнитного момента ИМС и, как следствие, ослаблению магнитного взаимодействия в подрешетке. В результате температура перехода в магнитоупорядоченное состояние снижается.

Как указывалось выше, магнитные свойства ИМС эрбия с металлами триады железа определяются, в основном, взаимодействием Me–Me. Введение атомов палладия в магнитную подрешетку 3d-металла должно было способствовать ослаблению взаимодействия Me–Me за счет эффекта разбавления. Однако измерение точки Кюри сплава из области тройного твердого раствора на основе интерметаллида $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}$ показало, что введение 1 ат. % палладия в ферромагнитную подрешетку железа не влияет на Q_c соответствующего бинарного ИМС в пределах ошибки эксперимента (таблица, рис. 1). Причина вышеуказанного явления может заключаться, вероятно, в изменении электронной структуры атомов палладия. Такие изменения электронной структуры атомов благородных металлов (Rh, Pd и др.) в их сплавах были обнаружены ранее [7] и нашли объяснение. По мнению К. П. Белова [8], большая энергия взаимодействия кристаллического поля с ионом палладия в самом металле палладия приводит к низкоспиновому состоянию атомов палладия. Веро-

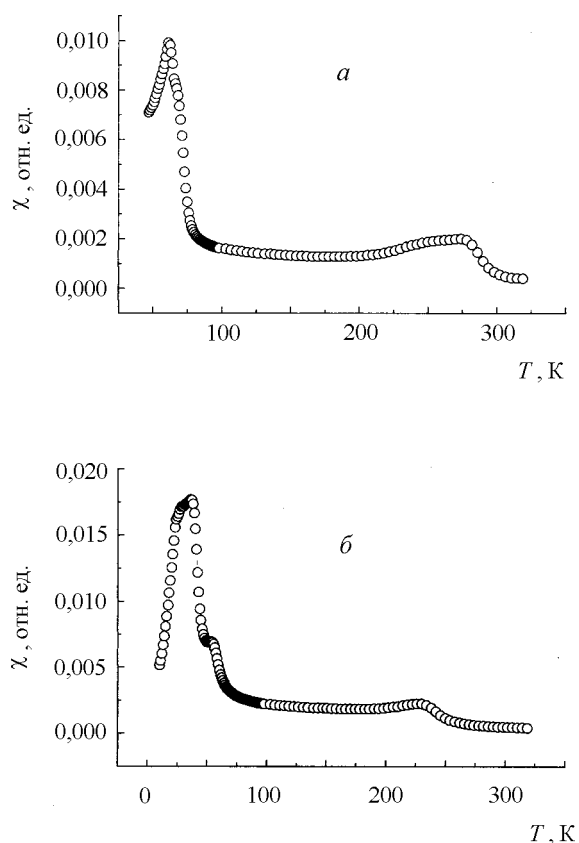


Рис. 3. Температурная зависимость магнитной восприимчивости для: а – соединения Er_2Ni_7 ; б – сплава состава $Er_{22}Ni_{77}Pd_1$ (ат.%)

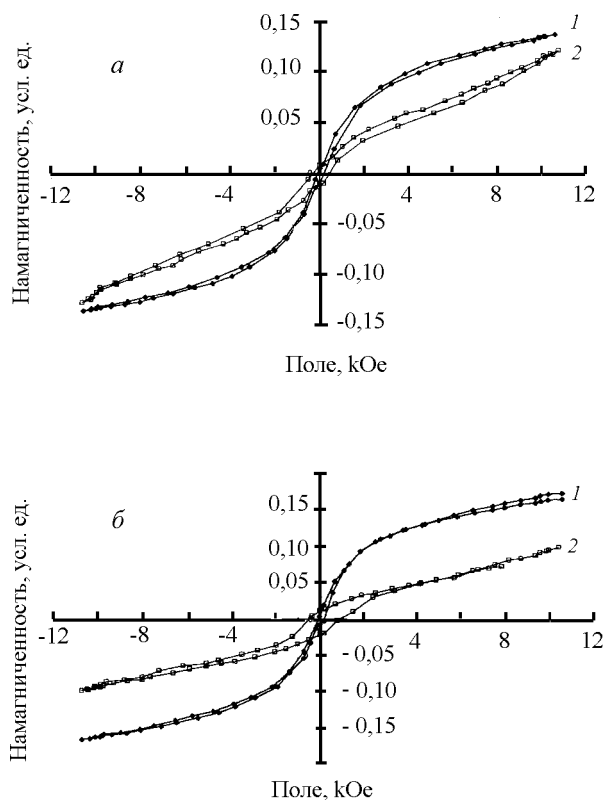


Рис. 4. Петли гистерезиса для: а – соединения Er_2Ni_{17} при комнатной температуре (1) и при 80К (2); б – сплава состава $Er_{11}Ni_{88}Pd_1$ (ат.%) при комнатной температуре (1) и при 80К (2)

ятно, что кристаллическое поле ИМС способствует переходу атомов палладия в высокоспиновое состояние, вследствие чего происходит подмагничивание атома палладия с последующей параллельной или антипараллельной ориентацией магнитных моментов. Таким образом, можно полагать, что подмагничивание атомов палладия в подрешетке железа в ИМС Er_2Fe_{17} не приводит к ослаблению обменного взаимодействия. В результате температура перехода в магнитоупорядоченное состояние сплавов из области твердого раствора на основе ИМС Er_2Fe_{17} остается неизменной.

Коррелятивная сила бинарных интерметаллидов систем $Er-Fe(Co,Ni)$ и тройных твердых растворов на их основе. Измерение коррелятивной силы интерметаллического соединения Er_2Fe_{17} показало, что ее величина для данного интерметаллида равна $\sim 0,25$ кЭ. В результате замещения атомов железа атомами палладия коррелятивная сила не изменилась. Так, в сплаве состава $Er_2Fe_{17} + 1$ ат.% Pd $H_c = 0,25$ кЭ. Статистическое замещение атомов никеля атомами палладия также не вызывает изменения величины коррелятивной силы ИМС Er_2Ni_{17} ($H_c = 0,4$ кЭ) (рис. 4).

Известно, что величина коррелятивной силы связана с подвижностью доменных границ. Чем меньше скорость перемещения доменных границ, тем выше коррелятивная сила. Задержка доменных границ происходит обычно на дефектах кристаллической решетки. Влияние палладия на коррелятивную силу изученных ИМС сходно и может быть связано со сходством строения кристаллических решеток соединений Er_2Fe_{17} , Er_2Ni_{17} и $Er_2Fe_{17-x}Pd_x$, $Er_2Ni_{17-x}Pd_x$.

Таким образом, в настоящем исследовании показано, что влияние палладия на магнитные свойства бинарных ИМС Er_2Fe_{17} , Er_2Ni_{17} и Er_2Ni_7 незначительно вследствие небольшой растворимости. Причем такая магнитная характеристика, как температура перехода в магнитоупорядоченное состояние фазы Er_2Fe_{17} , практически не зависит от ее состава. При растворении палладия коррелятивная сила изученных фаз также практически не изменяется. Таким образом, легирование палладием ИМС РЗМ с металлами триады железа может улучшить их технологические характеристики без ухудшения магнитных свойств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крипякевич П.И. Структурные типы интерметаллических соединений. М., 1974. С. 290.
2. Канделаки М.М., Казакова Е.Ф., Раевская М.В. и др. Влияние палладия на характер взаимодействия иттрия с элементами подгруппы железа. Деп. ВИНТИ № 4002-81 от 10.08.1981.
3. Тиникашвили Н.А., Русняк Ю.И., Портной В.К. и др. // Цветная металлургия. 1997. №5–6. С. 21.
4. Русняк Ю.И., Тиникашвили Н.А., Калмыков К.Б., Раевская М.В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1998. 39. С. 117.
5. Савицкий Е.М., Терехова В.Ф., Калинин В.Б. // Изв. АН СССР. Неорг. Матер. 1971. 7. С. 11.
6. Virkar A.V., Roman A. // J. Les. Com. met. 1969. 18. P. 59.
7. Канделаки М.М. Дис. ... канд. хим. наук. М., 1982.
8. Белов К.П. Редкоземельные магнетики и их применение. М., 1980.