

05,01

Конкуренция одноионной анизотропии ионов Sm и Dy при спин-переориентационном переходе в супермагнитах $(Nd_{1-x-y}Sm_xDy_y)(FeCo)B$

© Е.Н. Каблов¹, О.Г. Оспенникова¹, В.П. Пискорский¹, Д.В. Королев¹, Е.И. Куницына²,
А.Д. Таланцев², Р.Б. Моргунов^{1,2}

¹ Всероссийский институт авиационных материалов,
Москва, Россия

² Институт проблем химической физики РАН,
Черноголовка, Россия

E-mail: morgunov2005@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 13 октября 2015 г.)

Установлено, что в супермагнитах $(Nd_{1-x-y}Sm_xDy_y)(FeCo)B$ увеличение концентрации Sm в диапазоне $x = 0.05-0.18$ приводит к сдвигу температуры спин-переориентационного перехода в сторону больших температур, в то время как добавление Dy ведет к снижению температуры перехода. Одноионная анизотропия ионов Sm и Dy имеет различную симметрию, давая вклады противоположных знаков в результирующую магнитную анизотропию кристаллической решетки. Поэтому пороговую температуру спин-переориентационного перехода T_S , которая определяется балансом магнитных анизотропий подрешеток, можно регулировать с помощью ионов различной симметрии.

1. Введение

Хорошо известно, что релятивистское спин-орбитальное взаимодействие вносит определяющий вклад в намагниченность ферромагнитных сплавов, управляя ключевыми параметрами кристаллической магнитной анизотропии. Вопрос о вкладах одноионной магнитной анизотропии отдельных ионов в результирующую магнитную анизотропию кристаллической решетки не является закрытым [1–3]. Недостаток экспериментальных данных о конкуренции ионов с различной симметрией одноионной анизотропии до сих пор не позволил в общем виде описывать и предсказывать результат суммирования одноионных анизотропий в твердых телах. Особый интерес этот вопрос вызывает применительно к группе сплавов тетрагональной кристаллической структуры (рис. 1, а), называемых супермагнитами 4-го поколения, с общей формулой RE-TM-B (RE — ионы редкоземельных металлов, TM — ионы переходных металлов, B — бор) [4–6]. Эти сплавы характеризуются максимальным, близким к теоретическому, значением запасенной магнитной энергии и занимают лидирующее положение среди постоянных магнитов, представляя собой удобную платформу для химического дизайна магнитных свойств (благодаря их многокомпонентности и возможности замены редкоземельных и переходных ионов). Магнитная анизотропия супермагнитов почти полностью определяется подрешеткой редкоземельных элементов, однако предсказательная сила существующих теоретических представлений о формировании значения константы анизотропии K в зависимости от химического состава сплавов слаба. В частности, легирование супермагнитов $(NdDy)(FeCo)B$ ионами Sm приводит

обычно к конкурирующим температурным зависимостям магнитной анизотропии компонент Sm и Nd, Dy, которые приводят к спин-переориентационному переходу в районе 120–150 К [7–9]. Вместе с тем, хорошо известно, что лишь ионы Sm, Er и Tm обладают одноионной анизотропией типа „легкая плоскость“, в то время как остальные типы редкоземельных ионов имеют симметрию поля анизотропии типа „легкая ось“ [8]. Поэтому совмещение таких групп ионов в подрешетке RE должно создавать возможность тонкой подстройки симметрии и величины тензора магнитной анизотропии кристалла. Исследование намагниченности сплавов в постоянном магнитном поле несет очень опосредованную, трудно интерпретируемую информацию о магнитной анизотропии и ее вариациях. Значительно более информативным является исследование действительной и мнимой частей магнитной восприимчивости в окрестности температуры спин-переориентационного перехода T_S в переменном магнитном поле. Поэтому нашей целью был поиск условий для обнаружения разнонаправленных откликов магнитной восприимчивости в переменном магнитном поле на добавление ионов Sm и Dy в подрешетку редкоземельных элементов в супермагнитах $(Nd_{1-x-y}Sm_xDy_y)(FeCo)B$ (x и y — доли, взятые по группе редкоземельных металлов).

2. Методика экспериментов и приготовление образцов

Образцы $(Nd_{1-x-y}Sm_xDy_y)(FeCo)B$ приготавливались путем прессования и спекания частиц сплава размером 500–600 μm в высоковакуумной печи. Подробно

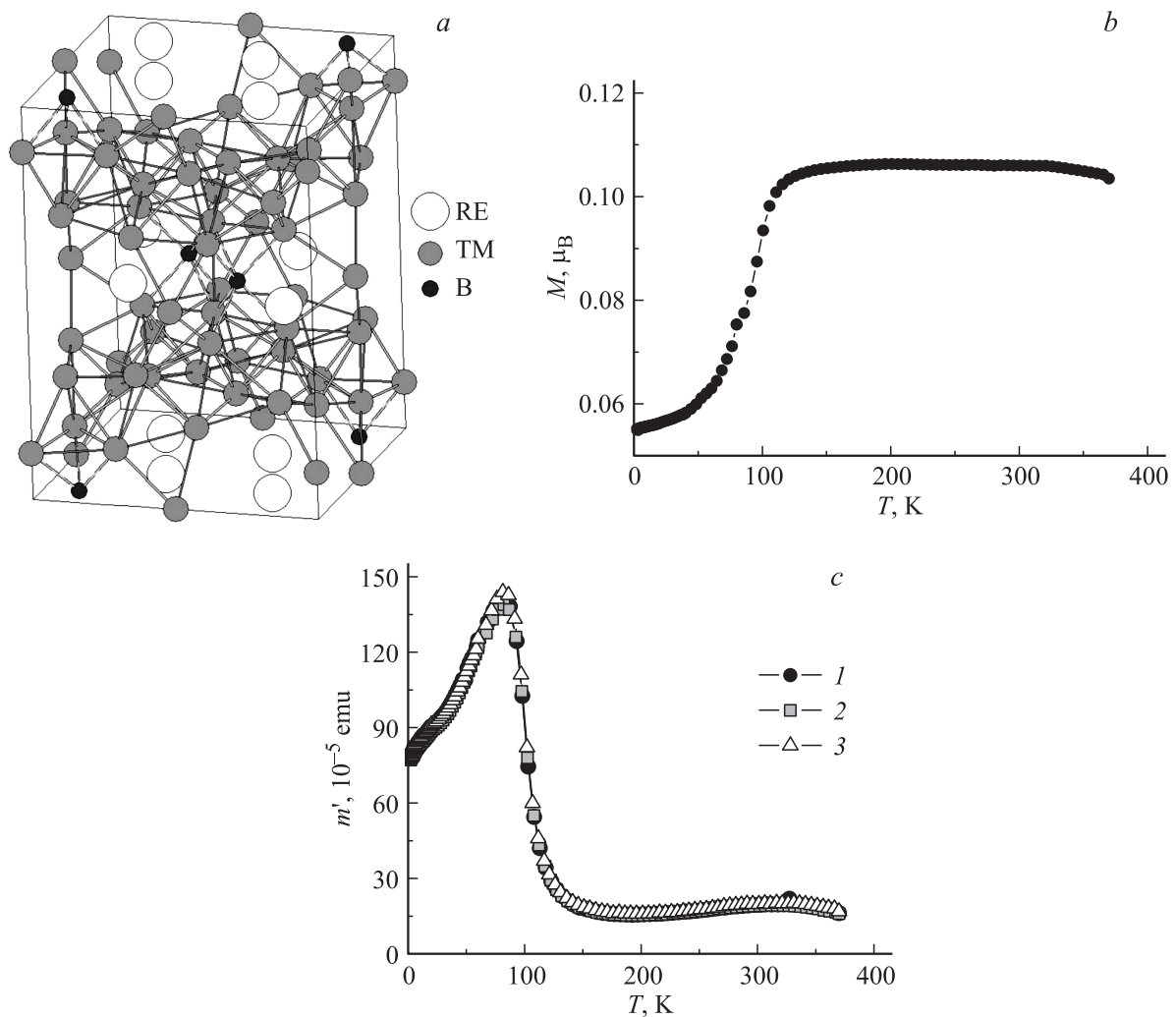


Рис. 1. (a) — атомная структура основной магнитной фазы $(\text{NdSmDy})_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$, (b) — температурная зависимость намагниченности образца $x = 0.05$, измеренная в постоянном магнитном поле 20 Ое после его охлаждения от 370 К в нулевом магнитном поле, (c) — температурные зависимости действительной m' части магнитной восприимчивости образца с концентрацией самария $x = 0.05$ в переменном магнитном поле амплитудой 2 Ое с частотами: 1 (1), 40 (2), 1400 Hz (3).

методика их приготовления и результаты химического и фазового анализа, а также кристаллическая структура основной магнитной фазы приведены в [10,11]. Исследование неоднородности материалов и локального химического состава фаз проводили методом микро-рентгеноспектрального анализа с помощью анализатора „JСМА-733“ (фирма JEOL). Диапазон регистрируемых микроанализатором элементов от В (атомный номер $Z = 5$) до U ($Z = 92$), глубина анализа до $1 \mu\text{m}$. Доля фаз $(\text{Nd}_{1-x-y}\text{Sm}_x\text{Dy}_y)_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$ (рис. 1, a) и $(\text{Nd}_{1-x-y}\text{Sm}_x\text{Dy}_y)_2(\text{FeCo})_2\text{B}$ составляла $\sim 80\text{--}84\%$ и $16\text{--}20\%$ соответственно. С помощью СКВИД магнетометра MPMS 5XL Quantum design были также измерены температурные зависимости действительной m' и мнимой m'' частей магнитной восприимчивости в переменном магнитном поле с амплитудой 2 Ое в температурном диапазоне 2–350 К. Частоты переменного магнитного поля составляли 1–1400 Hz.

3. Экспериментальные результаты

Как и в большинстве сплавов RE-TM-B, содержащих самарий, ниже температуры $T_s = 120$ К наблюдается резкое уменьшение намагниченности образца M (рис. 1, b), которое можно интерпретировать как спин-переориентационный переход [7–9], возникающий в результате разбалансировки вкладов редкоземельных элементов в магнитную анизотропию. Подробное количественное описание этого процесса было выполнено в [12,13]. Подтверждением предположения об „опрокидывании“ намагниченности в результате разбалансировки вкладов различных ионов при понижении температуры является отсутствие частотной зависимости положения максимума на температурной зависимости магнитной восприимчивости (рис. 1, c).

Спин-переориентационный переход обнаруживается также по максимуму действительной m' и мнимой m''

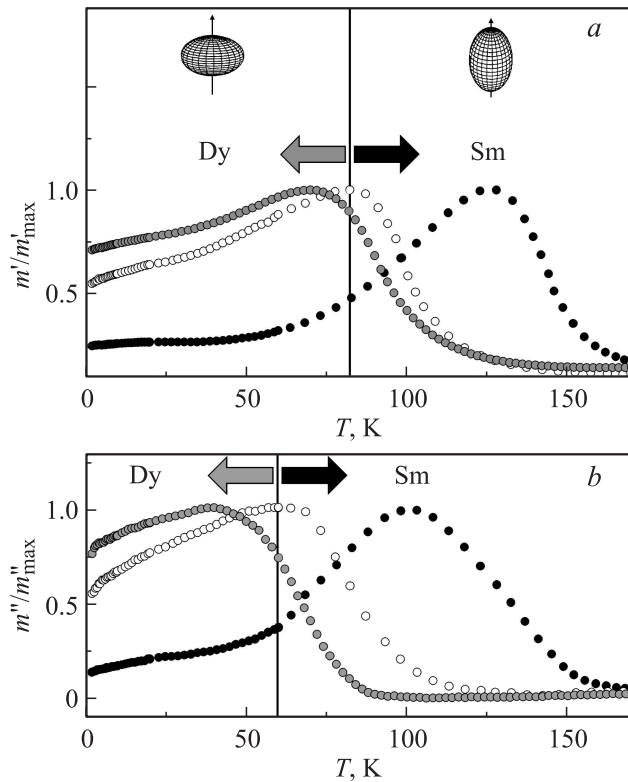


Рис. 2. Температурные зависимости действительной m' (a) и мнимой m'' (b) частей магнитной восприимчивости, нормированных на их значения в точках максимума. На врезке показаны соответствующие изоэнергетические поверхности одноионной анизотропии ионов Dy и Sm [7].

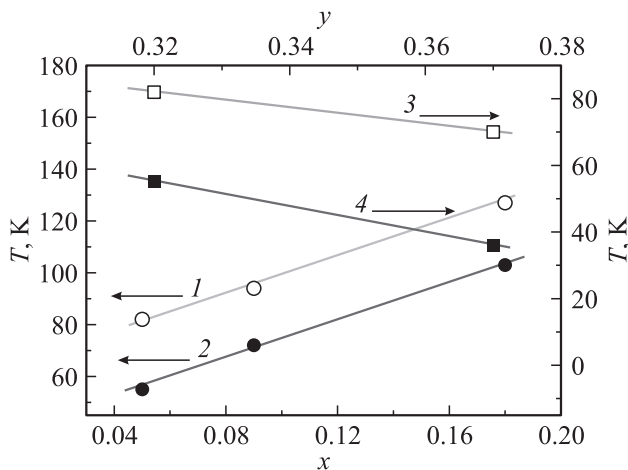


Рис. 3. Зависимости температуры максимума действительной (1) и (3) и мнимой (2) и (4) частей магнитной восприимчивости от доли самария x (1) и (2); диспрозия y (3) и (4).

частей магнитной восприимчивости на зависимостях этих величин от температуры (рис. 2). Использование образцов $(Nd_{1-x-y}Sm_xDy_y)(FeCo)B$ с варьируемыми атомными концентрациями самария x и диспрозия y позволило установить, что рост концентрации самария

при неизменной концентрации диспрозия приводит к увеличению T_s , определяемой по максимуму температурной зависимости $m'(T)$ (рис. 2). Если увеличивать концентрацию диспрозия (при неизменной концентрации самария), наблюдается снижение величины T_s (рис. 2). Приготовление нескольких образцов с разными значениями x и y дало возможность построить зависимости положения максимума T_s от этих концентраций (рис. 3).

4. Обсуждение

Ранее в [14] также наблюдали уменьшение температуры спин-переориентационного перехода при добавлении диспрозия, однако механизм этого явления был иной. В [15] было показано, что замена редкоземельных ионов в магнитных сплавах RE-TM-B может вызывать изменение констант анизотропии в результате изменения микроструктуры и увеличения роли поверхностной анизотропии зерен. Однако этот эффект, проявляющийся лишь для наноразмерных зерен, не мог наблюдаться в нашей работе, поскольку средний размер зерна составлял 1–10 μm . Изменение температуры спин-переориентационного перехода в постоянном магнитном поле при увеличении концентрации эрбия в $Er_{2-x}Dy_xFe_{14}$ наблюдали в [16] и интерпретировали как конкуренцию магнитных анизотропий эрбия и диспрозия. Следовательно, обсуждение полученных результатов должно строиться с учетом конкуренции одноионных анизотропий ионов Nd, Dy, Sm, значения которых при комнатной температуре хорошо известны и приведены в таблице.

Полная энергия тетрагональной ферромагнитной системы E складывается из магнитной кристаллической анизотропии и зеемановского взаимодействия

$$E(\Theta, \varphi, H) = K_1 \sin^2 \Theta + K_2 \sin^4 \Theta - H \cdot M_s. \quad (1)$$

Прямыми измерениями анизотропии намагниченности в [1] показано, что вклад компоненты $K_2 \sin^4 \Theta$ (проявляющийся в сплавах, легированных самарием, при температурах 80–150 K) влияет на температуру спин-переориентационного перехода. Это находится в полном соответствии с разложением магнитной анизотропии на две компоненты: принадлежащую ионам Nd и Dy с анизотропией „легкая ось“ и ионам Sm с анизотропией „легкая плоскость“ [13] (рис. 4). Из рис. 4 видно, что самарий начинает давать вклад при понижении температуры ниже 150 K.

Одной из причин сдвига максимума магнитной восприимчивости на ее температурной зависимости может быть изменение критического поля нуклеации H_N^{min} , которое определяется константами анизотропии K_1 и K_2 [17]. Однако, при условии $K_2 \rightarrow 0$, очевидно выполняющемся в наших опытах (см. таблицу), справедливо выражение

$$H_N^{min} = K_1/J_s. \quad (2)$$

Константы анизотропии K_1 и K_2 , намагниченность в насыщении J_s и поле анизотропии H_A сплавов с одним типом редкоземельного иона при комнатной температуре [18]

Сплав	$K_1, 10^6 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}$	$K_2, 10^6 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}$	$J_s, \text{ T}$	$H_A, \text{ T}$
$\text{Nd}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$	4.3	0.65	1.61	6.7
$\text{Sm}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$	-12	0.29	1.52	15 (в плоскости)
$\text{Dy}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$	4	0	0.71	15

Если связывать наличие максимума на зависимости $m'(T)$ с достижением условий для зарождения фазы обратной намагниченности, то ионы Sm должны были бы понижать пороговое поле нуклеации H_N^{min} , а ионы Dy — повышать его величину. Учитывая линейную убывающую зависимость коэрцитивной силы H_c от температуры (рис. 4, b), можно прийти к выводу о

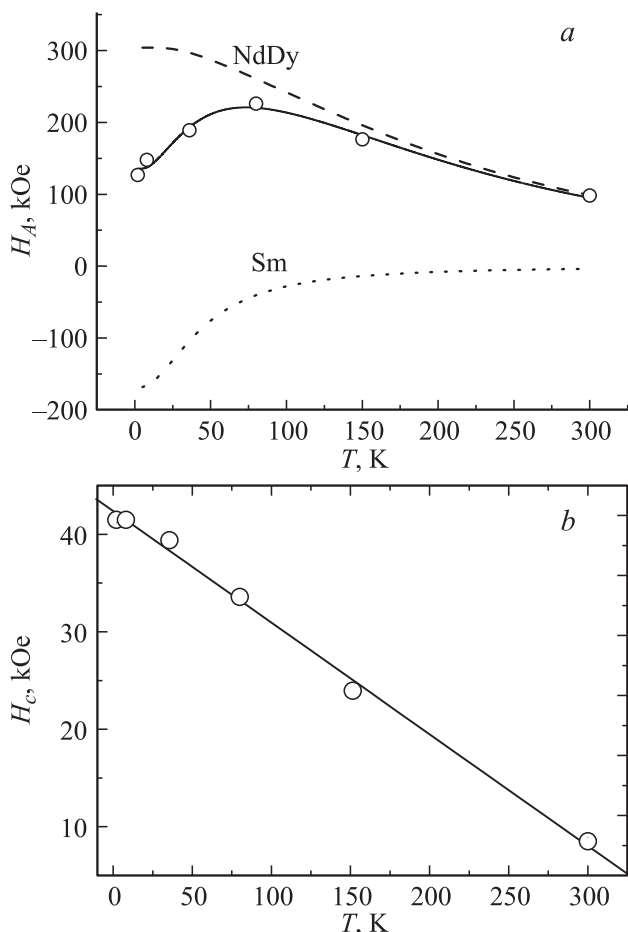


Рис. 4. (a) — температурная зависимость поля анизотропии H_A образца с концентрацией Sm $x = 0.05$. Сплошной линией показана аппроксимация. Штриховым пунктиром показан вклад подрешетки Nd и Dy, точечным — подрешетки Sm, (b) — зависимость коэрцитивной силы H_c основной фазы от температуры в образце с концентрацией Sm $x = 0.05$. Поле направлено вдоль главной оси намагниченности образца.

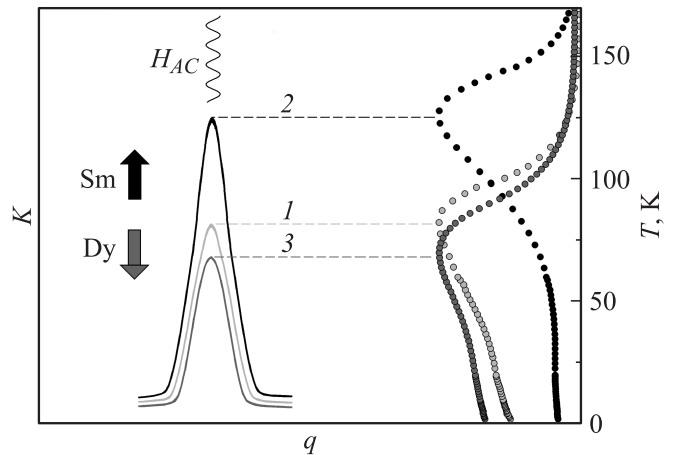


Рис. 5. Схематическая зависимость результирующей константы анизотропии K от конфигурационной координаты q в исходном состоянии (1), в результате легирования самарием (2) и после легирования диспрозием (3). Пунктирными линиями показано соответствие профиля $K(q)$ экспериментальным зависимостям $m'(T)$.

том, что изменение порогового поля нуклеации равносильно движению по температурной шкале максимума кривой $m'(T)$ в сторону больших температур при добавлении самария и в сторону низких температур при добавлении диспрозия. Учитывая наклон линейной зависимости $H_c(T)$, равный — 110 Oe/K, и полагая $H_N^{\text{min}} \sim H_c$, получим оценки для изменения H_N^{min} при добавлении диспрозия $\Delta H_N^{\text{min}} = -1.2 \text{ kOe}$ и самария $\Delta H_N^{\text{min}} = 5 \text{ kOe}$.

Схематически можно представить ситуацию в виде зависимости константы анизотропии K от конфигурационной координаты q , которая отражает существование порогового значения магнитной анизотропии (рис. 5). Переменное магнитное поле H исполняет роль модулятора, сканирующего профиль барьера $K(q)$. Добавление редкоземельных ионов различного типа приводит к увеличению (в случае самария) или уменьшению (в случае диспрозия) высоты барьера и соответствующей температуры спин-переориентационного перехода, регистрируемой по максимуму зависимости $m'(T)$. Это и является причиной соответствующего сдвига максимума магнитной восприимчивости на температурной зависимости.

5. Выводы

Обнаружено смещение температуры спин-переориентационного перехода, направление которого определяется знаком одноионной анизотропии иона, добавляемого в сплав $(\text{Nd}_{1-x-y}\text{Sm}_x\text{Dy}_y)(\text{FeCo})\text{B}$. Ионы Dy с анизотропией „легкая ось“ смещают переход в сторону меньших температур, а ионы Sm с анизотропией „легкая плоскость“ повышают температуру спин-переориентационного перехода. Показано, что измерение динамической магнитной восприимчивости в переменном магнитном поле является эффективным методом обнаружения упомянутых изменений магнитной анизотропии.

Список литературы

- [1] J.S. Cook, P.L. Rossiter. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **15**, 509 (1989).
- [2] E. Burzo. *Rep. Prog. Phys.* **61**, 1099 (1998).
- [3] H.R. Kirchmayr. *J. Phys. D* **29**, 2763 (1996).
- [4] K.J. Strnat. *Proc. IEEE* **78**, 923 (1990).
- [5] R. Skomski, P. Manchanda, P. Kumar, B. Balamurugan, A. Kashyap, D.J. Sellmyer. *IEEE Trans. Magn.* **49**, 3215 (2013).
- [6] S.D. Bader. *Rev. Mod. Phys.* **78**, 1 (2006).
- [7] S. Yehia, S.H. Aly. *J. Magn. Magn. Mater.* **212**, 195 (2000).
- [8] J. Fidler, T. Schrefl. *J. Appl. Phys.* **79**, 5029 (1996).
- [9] S. Radha, A.K. Nigam, S.H. Lim. *J. Phys. Conf. Ser.* **200**, 032070 (2010).
- [10] Е.Н. Каблов, В.П. Пискорский, Л.А. Брук. В сб.: *Авиационные материалы*. Изд. МИСИС, ВИАМ, М. (2002). С. 191–197.
- [11] В.П. Пискорский, Р.А. Валеев, Н.В. Назарова, Е.Б. Чабина, Е.А. Давыдова. В сб.: *Горный информационно-аналитический бюллетень*. Изд. МГГИ, М. (2007). С. 185–191.
- [12] Е.Н. Каблов, О.Г. Оспенникова, В.П. Пискорский, Р.А. Валеев, Д.В. Королев, И.И. Резчикова, Е.И. Куницына, А.Д. Таланцев, А.И. Дмитриев, Р.Б. Моргунов. *ЖЭТФ* **148**, 493 (2015).
- [13] E.N. Kablov, O.G. Ospennikova, D.E. Kablov, V.P. Piskorskii, E.I. Kunitsyna, A.I. Dmitriev, R.A. Valeev, D.V. Korolev, I.I. Rezhikova, A.D. Talantsev, R.B. Morgunov. *J. Appl. Phys.* **117**, 243903 (2015).
- [14] Ch. Rong, N. Poudyal. *J. Ping Liu. Phys. Letters A* **374**, 3967 (2010).
- [15] B. XiaoQian, G. XueXu, Z. Jie, Z. ShouZeng. *Sci. China Technol. Sci.* **53**, 2323 (2010).
- [16] S.D. Niarchos, A. Simopoulos. *Solid State Commun.* **59**, 669 (1986).
- [17] G. Martinek, H. Kronmuller. *J. Magn. Magn. Mater.* **86**, 177 (1990).
- [18] J.I. Betancourt. *Rev. Mexicana Fis.* **48**, 283 (2002).