

УДК 537.622

Е.Н. Каблов¹, О.Г. Оспенникова¹, В.П. Пискорский¹, Д.В. Королев¹,
Е.И. Куницына², А.Д. Таланцев², Р.Б. Моргунов^{1,2}, Е.А. Сульянова¹

СПИН-ФЛОП ПЕРЕХОД В СПЛАВЕ (NdSmDy)(FeCo)B, ОБНАРУЖИВАЕМЫЙ В ПЕРЕМЕННОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-S2-47-50

Обнаружено смещение температуры спин-флоп перехода в сторону больших температур при увеличении концентрации Sm в сплаве (Nd_{1-x-y}Sm_xDy_y)(FeCo)B, а увеличение в нем концентрации Dy вызывает снижение температуры перехода, поскольку ионы Sm и Dy дают вклады противоположных знаков в магнитную анизотропию кристаллической решетки. Предложен новый метод обнаружения спин-флоп переходов и количественной оценки их температуры, а также определения необходимых концентраций редкоземельных металлов с помощью измерений действительной и мнимой частей магнитной восприимчивости в переменном магнитном поле.

Ключевые слова: магнитный материал, спин-флоп переход, коэрцитивная сила, легирование, кобальт.

The shift of the spin-flop transition towards higher temperatures with increasing in Sm concentration in (Nd_{1-x-y}Sm_xDy_y)(FeCo)B alloy was revealed. Increase in Dy concentration causes the decrease of the temperature of transition because the contributions of Sm and Dy ions to the magnetic anisotropy of the crystal lattice are of opposite signs. The new method of revealing of the spin-flop transitions and quantitative estimation of their temperatures as well as the method of determining sufficient concentrations of rare-earth metals by means of measurement of the real and imaginary parts of the magnetic susceptibility in the alternating magnetic field have been developed.

Keywords: magnetic material, spin-flop transition, coercivity, alloying, cobalt.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации

[Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики РАН [Federal State Budgetary Science establishment Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences] E-mail: director@icp.ac.ru

Введение

Сплавы с общей формулой RE–TM–B (RE – ионы редкоземельных металлов, TM – ионы переходных металлов, B – бор) [1–11] характеризуются максимальным, близким к теоретическому, значением запасенной магнитной энергии и занимают лидирующее положение среди постоянных магнитов. Магнитная анизотропия супермагнитов почти полностью определяется подрешеткой редкоземельных элементов. В частности, легирование супермагнитов типа (NdDy)(FeCo)B ионами Sm приводит обычно к конкурирующим температурным зависимостям магнитной анизотропии компонент Sm, Nd и Dy, которые приводят к спин-переориентационному переходу [12–14]. 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» [13]. Наличие спин-переориентационного (спин-флоп) перехода можно отнести скорее к паразитным факторам, ухудшающим эксплуатационные свойства магнитов, увеличивающих температурный коэффициент индукции (ТКИ), создающих неудобный температурный профиль намагниченности, не допускающий простую аппроксимацию параболиче-

скими функциями с целью вычитания температурных эффектов. Поэтому необходимо сдвигать спин-флоп переходы из температурного диапазона эксплуатации готовых изделий как можно дальше. К сожалению, методы смещения температуры этого перехода и методы его обнаружения в настоящее время плохо изучены. В результате приготавливаемые сплавы часто случайно оказываются в рабочей или нерабочей температурных зонах.

Цель работы – создание экспериментальных условий для обнаружения спин-флоп перехода и установления его чувствительности к концентрациям ионов Sm и Dy в сплаве типа (Nd_{1-x-y}Sm_xDy_y)(FeCo)B по измерениям магнитной восприимчивости в переменном магнитном поле.

Материалы и методы

Образцы из сплава типа (Nd_{1-x-y}Sm_xDy_y)(FeCo)B изготавливали путем прессования и спекания монокристаллических частиц сплава в высоковакуумной печи. Подробно методика их приготовления и результаты химического и фазового анализа, а также кристаллическая структура основной магнитной фазы приведены в работах [15, 16]. Исследование неоднородности материалов и локального химического

состава фаз проводили методом микрорентгеноспектрального 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 мкм. Доля фаз $(Nd_{1-x-y}Sm_xDy_y)_2(FeCo)_{14}B$ и $(Nd_{1-x-y}Sm_xDy_y)_2(FeCo)_2B$ составляла ~80–84 и 16–20% соответственно. С помощью СКВИД-магнитометра MPMS 5XL Quantum Design также получены температурные зависимости действительной m' и мнимой m'' частей магнитной восприимчивости в переменном магнитном поле с амплитудой 2 Э в температурном диапазоне 2–350 К. Частота переменного магнитного поля составляла 1–1400 Гц.

Результаты

Как и для большинства сплавов типа RE–TM–B, содержащих самарий, при охлаждении ниже температуры $T_s=120$ К наблюдается резкое уменьшение намагниченности образца M (рис. 1, а), которое можно интерпретировать как спин-флоп переход [12–14], возникающий в результате разбалансировки вкладов редкоземельных элементов в магнитную анизотропию. Подробное количественное описание этого процесса выполнено в работах [17, 18]. 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, б).

Спин-флоп переход обнаруживается также по максимуму действительной m' и мнимой m'' частей магнитной восприимчивости на зависимостях этих величин от температуры (рис. 2). Использование образцов сплава типа $(Nd_{1-x-y}Sm_xDy_y)(FeCo)B$ с варьруемыми атомными концентрациями самария x и диспрозия y позволило установить, что рост концентрации самария при неизменной концентрации диспрозия приводит к увеличению температуры T_s , определяемой по максимуму температурной зависимости $m'(T)$ (рис. 1, б). Если увеличивать концентрацию диспрозия (при неизменной концентрации самария), наблюдается снижение величины температуры T_s (рис. 2). Изготовление нескольких образцов с разными значениями x и y дало возможность построить зависимости положения максимума температуры T_s от этих концентраций (рис. 3).

Обсуждение и заключения

Ранее в работе [19] также наблюдали уменьшение температуры спин-переориентационного перехода при добавлении диспрозия, однако механизм этого явления был иной. В работе [20] показано, что замена редкоземельных ионов в магнитных сплавах типа 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 данной работе, поскольку средний размер зерна составлял 1–10 мкм. Изменение температуры спин-флоп перехода в постоянном магнитном поле при увеличении концентрации эрбия в магнитных сплавах типа $Er_{2-x}Dy_xFe_{14}B$ наблюдали в работе [21] и интерпретировали как конкуренцию магнитных анизотропий эрбия и диспрозия. Следовательно, обсуждение полученных результатов должно строиться с учетом конкуренции одноионных анизотропий ионов Nd, Dy и 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:

$$E(\theta, H) = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta - H \cdot M_S, \quad (1)$$

где θ – угол между направлением оси «легкого» намагничивания и намагниченностью; H – напряженность магнитного поля; M_S – намагниченность насыщения; K_1 и K_2 – константы анизотропии.

В работе [1] прямыми измерениями анизотропии намагниченности показано, что компонента $K_2 \sin^4 \theta$ вносит вклад в величину E в диапазоне температур 80–150 К в сплавах, легированных самарием, и является причиной спин-переориентационного перехода. Этот процесс находится в полном соответствии с разложением магнитной анизотропии на две компоненты, принадлежащие: ионам Nd и Dy с анизотропией «легкая ось» и ионам самария с анизотропией «легкая плоскость» [18]. Из статьи [18] следует, что самарий начинает вносить вклад при понижении температуры ниже 150 К.

Одной из причин сдвига максимума магнитной восприимчивости на ее температурной зависимости может быть изменение критического поля нуклеации напряженностью H_{Nmin} , которое определяется константами анизотропии K_1 и K_2 [23]. Однако при условии $K_2 \rightarrow 0$, очевидно выполняющемся в данных исследованиях (см. таблицу), справедливо выражение:

$$H_{Nmin} = K_1 / M_S. \quad (2)$$

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 напряженностью H_{Nmin} , а ионы Dy – повышать его величину. С учетом линейной убывающей зависимости коэрцитивной силы H_{cl} от температуры [18] можно сделать вывод о 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 коэрцитивной силы $H_{cl}(T)$, равный -110 Э/К [18], и

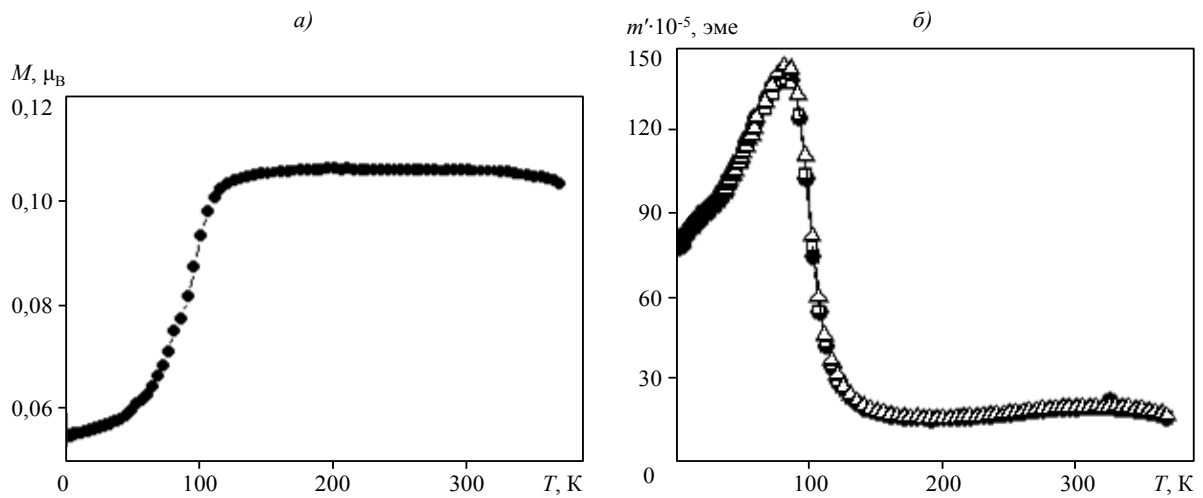


Рис. 1. Температурные зависимости намагниченности образца с концентрацией самария 0,05% (мольн.), измеренные в постоянном магнитном поле 20 Э (а) после его охлаждения с температуры 370 К в «нулевом» магнитном поле, а также действительной m' части магнитной восприимчивости образца в переменном магнитном поле (б) с амплитудой 2 Э и частотой 1 (●), 40 (□) и 1400 Гц (Δ)

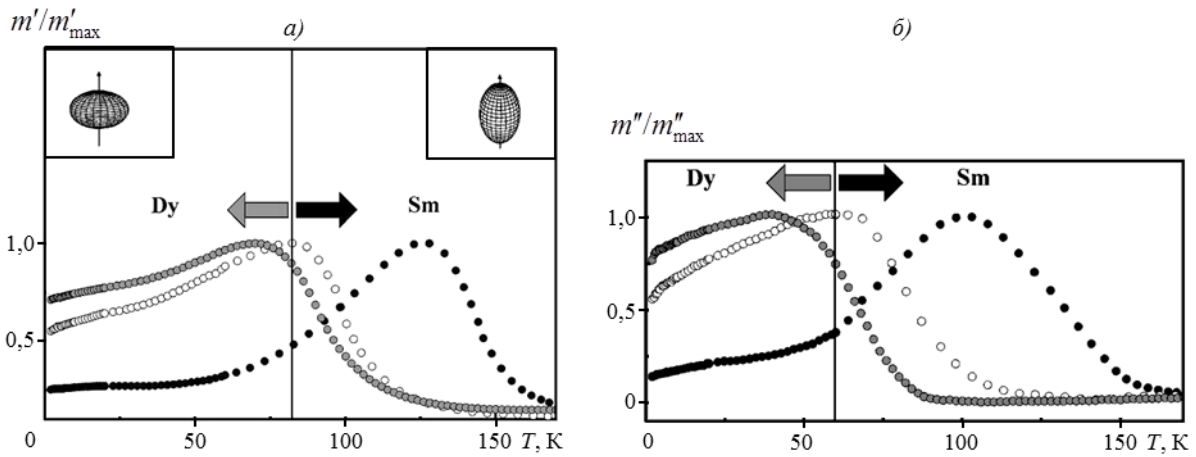


Рис. 2. Температурные зависимости действительной m' (а) и мнимой m'' частей (б) магнитной восприимчивости, нормированных по их значениям в точках максимума. На

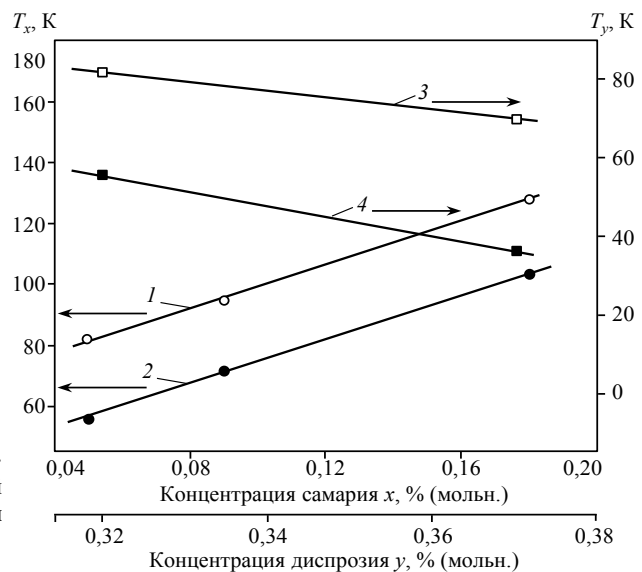


Рис. 3. Зависимости температуры максимума действительной (1, 3) и мнимой (2, 4) частей магнитной восприимчивости от концентрации самария x (1, 2) и диспрозия y (3, 4)

Константы анизотропии K_1 и K_2 , намагниченность насыщения M_s и поле анизотропии H_A сплавов с одним типом редкоземельного иона при комнатной температуре [22]

Сплав	$K_1 \cdot 10^6$	$K_2 \cdot 10^6$	M_s	H_A
	Дж·м ³		Т	
Nd ₂ (FeCo) ₁₄ B	4,3	0,65	1,61	6,7
Sm ₂ (FeCo) ₁₄ B	-12	0,29	1,52	15 (в плоскости)
Dy ₂ (FeCo) ₁₄ B	4	0	0,71	15

полагая $H_{N_{\min}} \sim H_{c1}$, получим значения для изменения величины напряженности $H_{N_{\min}}$ при добавлении диспрозия $\Delta H_{N_{\min}} = -1,2$ кЭ и самария $\Delta H_{N_{\min}} = 5$ кЭ.

Добавление редкоземельных ионов различного типа приводит к увеличению (в случае самария) или уменьшению (в случае диспрозия) соответствующей температуры спин-переориентационного перехода, регистрируемой по максимуму зависимости $m'(T)$, что и приводит к соответствующему сдвигу максимума магнитной восприимчивости на температурной зависимости.

Предложен эффективный метод обнаружения спин-флоп перехода и его зависимости от концен-

трации редкоземельных элементов с помощью измерения динамической магнитной восприимчивости в переменном магнитном поле. Обнаружено смещение температуры спин-флоп перехода, направление которого определяется знаком одноионной анизотропии иона, добавляемого в сплав состава $(Nd_{1-x-y}Sm_xDy_y)(FeCo)B$. Ионы Dy с анизотропией «легкая ось» смещают переход в сторону меньших температур, а ионы Sm с анизотропией «легкая плоскость» повышают температуру спин-переориентационного перехода.

ЛИТЕРАТУРА

- Cook J.S., Rossiter P.L. Rare-earth iron boron supermagnets //Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. 1989. V. 15. P. 509–550.
- Burzo E. Permanent magnets based on R–Fe–B and R–Fe–C alloys //Rep. Prog. Phys. 1998. V. 61. P. 1099–1266.
- Kirchmayr H.R. Permanent magnets and hard magnetic materials //J. Phys. D: Appl. Phys. 1996. V. 29. P. 2763–2778.
- Strnat K.J. Modern Permanent Magnets for Applications in Electro-Technology //Proceedings of the IEEE. 1990. V. 78. P. 923–946.
- Skomski R., Manchanda P., Kumar P., Balamurugan B., Kashyap A., Sellmyer D.J. Predicting the Future of Permanent-Magnet Materials //In: IEEE Transactions On Magnetics. 2013. V.49. P. 3215–3220.
- Bader S.D. Colloquium: Opportunities in nanomagnetism //Reviews of modern physics. 2006. V. 78. №1. P. 1–15.
- Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» //Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33.
- Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Вершков А.В. Редкие металлы и редкоземельные элементы – материалы современных и будущих высоких технологий //Труды ВИАМ. 2013. №2. Ст. 01 (viam-works.ru).
- Каблов Е.Н., Сиваков Д.В., Гуляев И.Н., Сорокин К.В., Федотов М.Ю., Гончаров В.А. Методы исследования конструкционных композиционных материалов с интегрированной электромеханической системой //Авиационные материалы и технологии. 2010. №4. С. 17–20.
- Каблов Е.Н., Морозов Г.А., Крутиков В.Н., Муравская Н.П. Аттестация стандартных образцов состава сложнелегированных сплавов с применением эталона //Авиационные материалы и технологии. 2012. №2. С. 9–11.
- Чабина Е.Б., Алексеев А.А., Филонова Е.В., Лукина Е.А. Применение методов аналитической микроскопии и рентгеноструктурного анализа для исследования структурно-фазового состояния материалов //Труды ВИАМ. 2013. №5. Ст. 06 (viam-works.ru).
- Yehia S., Aly S.H. Magnetic anisotropy and spin reorientation in Nd₂Fe₁₄B //J. Magn. and Magn. Mat. 2000. V. 212. P. 195–200.
- Fidler J., Schrefl T. Overview of Nd–Fe–B magnets and coercivity (invited) //J. Appl. Phys. 1996. V. 79. P. 5029–5034.
- Radhal S., Nigam A.K., Lim S.H. Magnetic properties of crystalline SmFe₂B alloys //J. Physics: Conference Series. 2010. V. 200. P. 032070.1–032070.4.
- Каблов Е.Н., Пискорский В.П., Брук Л.А. Постоянные магниты из сплавов Nd–Fe–B //В кн. Авиационные материалы. Избранные труды «ВИАМ»: Юбилейный науч.-технич. сб. М.: МИСИС–ВИАМ, 2002. С. 191–197.
- Пискорский В.П., Валеев Р.А., Назарова Н.В., Чабина Е.Б., Давыдова Е.А. Влияние самария на магнитные свойства и фазовый состав материалов NdDy–Fe–Co–B //Горный информационно-аналитический бюллетень. Функциональные материалы: тематическое приложение. 2007. С. 185–191.
- Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Пискорский В.П. и др. Аномальное влияние добавок Sm на магнитные свойства интерметаллидов $(Nd_{1-x}Sm_xDy_y)(FeCo)B$ //ЖЭТФ. 2015. Т. 148. №3. С. 493–502.
- Kablov E.N., Ospennikova O.G., Kablov D.E. et al. Bifurcation of magnetic anisotropy caused by small addition of Sm in $(Nd_{1-x}Sm_xDy_y)(FeCo)B$ magnetic alloy //J. Appl. Phys. 2015. V. 117. P. 243903.1–243903.5.
- Rong Ch., Poudyal N. Size-dependent spin-reorientation transition in Nd₂Fe₁₄B nanoparticles // J. Ping Liu, Physics Letters A. 2010. V. 374. P. 3967–3970.
- XiaoQian B., Xu G.X., Jie Z., Zeng Z.Sh. Effect of additive elements on exchange coupling and spin reorientation transition of nanocrystalline single-phase Nd–Fe–B alloy //Science China Technological Sciences. 2010. V. 53. P. 2323–2327.
- Niarchos S.D., Simopoulo A. Temperature variation of the spin reorientation in Er_{2-x}Dy_xFe₁₄B alloys //Solid State Comm. 1986. V. 59. P. 669–672.
- Betancourt J.I. Nanocrystalline hard magnetic alloys //Revista Mexicana de Fisica. 2002. V. 48. №4. P. 283–289.
- Martinek G., Kronmuller H. Influence of grain orientation on the coercive field in Fe–Nd–B permanent magnets //J. Magn. and Magn. Mat. 1990. V. 86. P. 177–183.