

05,01

## Влияние примеси самария на релаксацию намагниченности сплава (NdDy)(FeCo)B

© А.И. Дмитриев<sup>1</sup>, В.В. Кучеряев<sup>2</sup>, Е.И. Куницына<sup>1</sup>, Р.А. Валеев<sup>2</sup>, Р.Б. Моргунов<sup>1,2</sup>,  
В.П. Пискорский<sup>2</sup>, О.Г. Оспенникова<sup>2</sup>, Е.Н. Каблов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт проблем химической физики РАН,  
Черноголовка, Россия

<sup>2</sup> Всероссийский институт авиационных материалов,  
Москва, Россия

E-mail: morgunov2005@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 20 января 2016 г.)

Обнаружено, что небольшие добавки Sm ( $\sim 1-3$  at.%) в несколько раз замедляют релаксацию намагниченности в магнитном поле в сплаве (NdDy)(FeCo)B. Эффективное „замораживание“ спонтанной релаксации магнитного момента связано с существенным увеличением потенциальных барьеров для движения доменных стенок при введении ионов Sm, обладающих иной симметрией одноионной анизотропии, чем ионы Nd и Dy. Полученные результаты могут быть использованы для стабилизации свойств жестких магнитов.

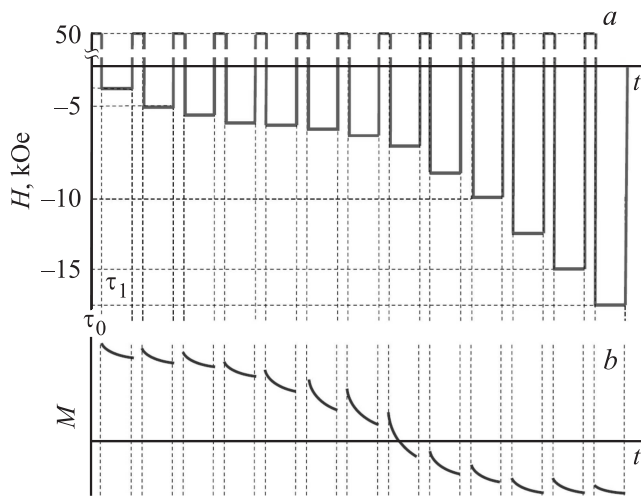
Работа поддержана грантом РФФИ (проект № 16-07-00863а).

### 1. Введение

Процессы релаксации намагниченности длительное время привлекают внимание специалистов ввиду проявления все новых фундаментальных принципов формирования магнитных свойств материалов. На этом пути было обнаружено туннелирование намагниченности в высокоспиновых нанокластерах [1], туннелирование доменных стенок [2], особенности спектров магнитного шума [3], статистические закономерности элементарных событий перемагничивания [4]. Все эти явления, как и классическое перемагничивание сплавов путем термоактивационного преодоления барьеров доменными стенками, определяются высотой потенциальных барьеров, разделяющих состояния намагниченности с различной энергией. Известно, например, что в высокоспиновых молекулярных кластерах высота барьера определяется величиной одноионной магнитной анизотропии ионов, входящих в состав кластера [1]. Высота барьера для движения доменной стенки пропорциональна кристаллической анизотропии и определяется спин-орбитальным взаимодействием. Для ионов одинаковой симметрии часто характерно аддитивное сложение их вкладов в результирующую кристаллическую анизотропию. Однако до сих пор не до конца ясно, что происходит при совмещении нескольких различных ионов, отличающихся симметрией одноионной анизотропии в составе одного и того же соединения. Как показано в настоящей работе, ионы с разной симметрией поля анизотропии создают существенные изменения в рельефе потенциальных барьеров доменных стенок, значительно меняя динамику спонтанной релаксации намагниченности.

Релаксация намагниченности в промышленных магнитах и управление ею с помощью добавок примеси в магнитотвердых сплавах являются другой важной проблемой, на решение которой направлена наша ра-

бота. Известно, что качество магнита определяется не только запасаемой магнитной энергией, коэрцитивной силой и намагниченностью насыщения, формируемыми на момент его изготовления. Решающее значение имеют длительность сохранения этих характеристик и стабильность магнита при рабочей температуре. Обычно испытания временной стабильности постоянных магнитов производят в течение  $10^4-10^5$  h, определяя относительное уменьшение намагниченности за это время [5]. Недостатком данной методики являются не только колоссальные затраты времени, но и необходимость повышения температуры и получения температурной зависимости динамики релаксации намагниченности. При этом полученные выводы *a priori* обобщаются на все другие температуры в предположении, что вариации температуры не меняют физических механизмов релаксации. В действительности же, поскольку динамика релаксации намагниченности определяется не только высотой энергетических барьеров для движения доменных стенок, но и спектром термических флуктуаций, в общем случае изменение температуры может сложным образом влиять на параметры „старения“ магнитов. В настоящей работе нами использован метод размагничивания образцов в магнитном поле, обратном исходной намагниченности [6]. Это позволяет не только сократить время эксперимента на несколько порядков величины, но и сохранять температуру, требуемую условиями эксплуатации магнита. Ранее нами было показано, что в спеченных постоянных магнитах  $(Nd_{1-x}Sm_xDy)(FeCo)B$  в широком диапазоне температур  $T = 36-350$  K применима модель формирования гистерезиса, обусловленного зародышеобразованием обратной магнитной фазы, а при высоких температурах  $T = 150-350$  K перемагничивание обусловлено смещением доменных границ, задерживаемых препятствиями, полуширина которых меньше толщины доменной границы [7]. Отметим, что физические аспекты



**Рис. 1.** Схема переключения магнитного поля в магнитометре (а) и отклик намагниченности в виде ее временных зависимостей (b).

временной стабильности редкоземельных магнитов в литературе почти не затрагиваются и исследованы очень слабо (см., например, [8]).

Цель настоящей работы заключалась в поиске таких условий легирования редкоземельных магнитов  $(\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Dy})(\text{FeCo})\text{B}$ , которые существенным образом стабилизировали бы их намагниченность, затормаживая ее самопроизвольную релаксацию, однако при этом не меняли бы основных физических характеристик магнитов.

## 2. Методика

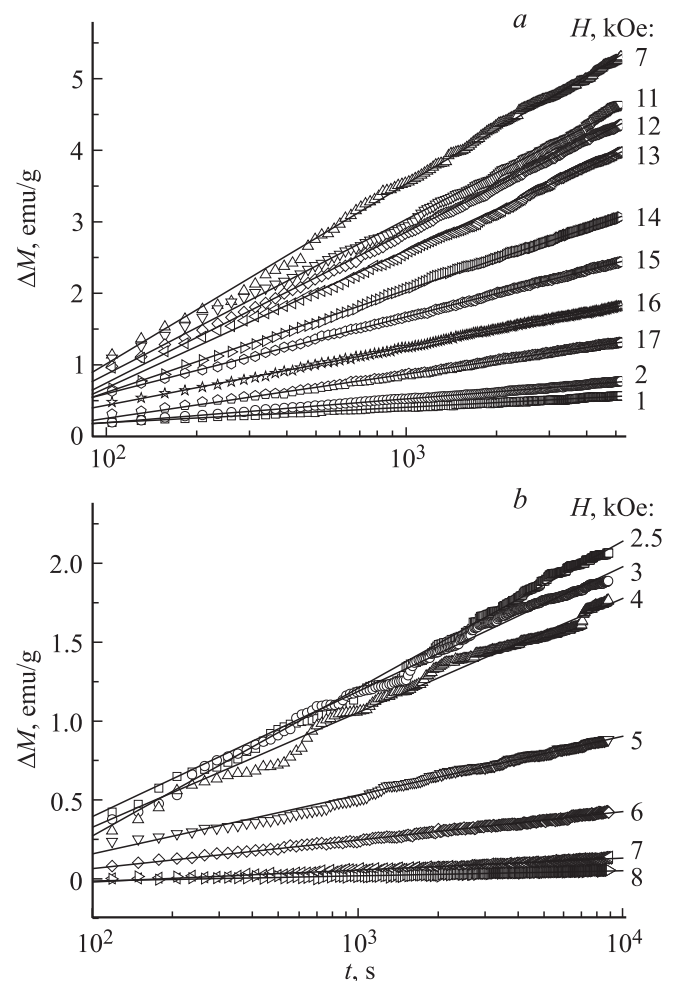
Образцы  $(\text{Nd}_{10.85-x}\text{Sm}_x\text{Dy}_{5.35})(\text{Fe}_{60.14}\text{Co}_{17.96})\text{B}_{5.7}$  (здесь  $x$  — атомная доля самария) были получены путем спекания в высоковакуумной печи частиц сплава со средним размером  $200\ \mu\text{m}$  [9]. Результаты химического и фазового анализа приведены в [10], а детальное исследование обменного взаимодействия и магнитной анизотропии — в [11]. Исследование неоднородности материалов и локального химического состава фаз проводилось методом микрорентгеноспектрального анализа с помощью анализатора JСМА-733. Образцы состояли из двух фаз:  $(\text{NdSmDy})_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$  и  $(\text{NdSmDy})_1(\text{FeCo})_4\text{B}$ , доли которых составляли 85 и 15% соответственно. Было исследовано два типа образцов с разными концентрациями самария: образец № 1 с  $x = 3\ \text{at.}\%$  и образец № 2 с  $x = 0.8\ \text{at.}\%$ .

Для образцов, имеющих форму пластинки размером  $0.5 \times 2 \times 4\ \text{mm}$ , с помощью магнитометра MPMS 5XL Quantum Design были получены временные зависимости намагниченности  $M(t)$  в различных магнитных полях  $H$  при  $T = 300\ \text{K}$ . На рис. 1 представлена схема переключения внешнего магнитного поля в экспериментах по измерению зависимостей  $M(t)$ . Сначала образец на-

магничивался до насыщения в магнитном  $H = 50\ \text{kOe}$  (превышающем поле насыщения  $H_S$ ). Время экспозиции образца в магнитном поле составляло 300 с. После выдержки образца в магнитном поле  $H = 50\ \text{kOe}$  в течение 300 с включалось поле, направленное против вектора намагниченности образца. Время развертки поля составляло около 90 с. После установки отрицательного магнитного поля происходила запись временной зависимости намагниченности образца. Длительность измерения зависимостей  $M(t)$  составляла  $\sim 5200\ \text{s}$ . На рис. 1, b показано схематическое изображение временных зависимостей намагниченности  $M(t)$  образцов.

## 3. Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 2 показаны зависимости  $\Delta M(t)$  в образцах № 1 (рис. 2, a) и № 2 (рис. 2, b) при температуре  $T = 300\ \text{K}$  в различных магнитных полях в логарифми-



**Рис. 2.** Временные зависимости изменения магнитного момента  $\Delta M(t)$  при температуре  $T = 300\ \text{K}$  в различных магнитных полях в полулогарифмических координатах для образцов № 1 (a) и 2 (b). Сплошными линиями показаны аппроксимации.

ческих временных шкалах. Из рис. 2 видно, что зависимости  $\Delta M(t)$  спрямляются в полулогарифмических координатах. Сплошными линиями показаны аппроксимации зависимостей  $\Delta M(t)$  функцией

$$\Delta M \sim S \ln t. \tag{1}$$

Тангенс угла наклона зависимости  $\Delta M(t)$  в полулогарифмических координатах соответствует магнитной вязкости  $S = dM/d(\ln t)$ . Логарифмическая зависимость намагниченности от времени определяется суперпозицией релаксационных процессов с широким распределением времен релаксации, каждому из которых отвечает элементарный акт отрыва доменной стенки от препятствия (дефекта).

Из рис. 2 видно, что угол наклона прямых, а значит, и магнитная вязкость являются немонотонными функциями напряженности магнитного поля. На рис. 3 показаны зависимости  $S(H)$  при  $T = 300$  К для образца № 1 (с максимумом при  $H = 8.5$  кОе) и для образца № 2 (с максимумом при  $H = 2$  кОе). Сравнивая рис. 3 с рис. 4, на котором изображены петли магнитного гистерезиса, можно увидеть, что максимумы на зависимостях  $S(H)$  очень близки к коэрцитивным силам этих образцов, равным  $H_c = 8.5$  кОе для образца № 1 и  $H_c = 2$  кОе для образца № 2.

Для анализа зависимости магнитной вязкости  $S$  от напряженности магнитного поля (рис. 3) необходимо учесть, что вязкость пропорциональна необратимой магнитной восприимчивости образца  $\chi_{irr}$  [12]

$$S = S_V \chi_{irr}, \tag{2}$$

где коэффициент пропорциональности  $S_V$  — приведенная магнитная вязкость, характеризующая материал и не зависящая от формы образца в отличие от  $S$  и  $\chi_{irr}$  [12]. Необратимая магнитная восприимчивость определяется выражением [13]

$$\chi_{irr} = \frac{\chi}{1 + N\chi}, \tag{3}$$

где  $\chi = dM/dH$  — угловой коэффициент касательной (рис. 4), проведенной к участку петли гистерезиса, соответствующему размагничиванию образца (сумма обратимой и необратимой составляющих магнитной восприимчивости),  $N = 2.1$  — размагничивающий фактор [7]. На рис. 5 для образцов № 1 и 2 показаны зависимости  $\chi(H)$ , из которых получались зависимости  $\chi_{irr}(H)$  согласно выражению (3). Обе зависимости имеют максимумы в магнитных полях, соответствующих коэрцитивным силам этих образцов.

Далее определялась зависимость от магнитного поля для так называемой приведенной вязкости  $S_V = S/\chi_{irr}(H)$ . Зависимость  $S_V(H)$  определяется выражением [14]

$$S_V = -\frac{k_B T}{(\partial E / \partial H)_T}, \tag{4}$$

где  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура,  $E$  — энергия активации релаксации. Вид зависимости

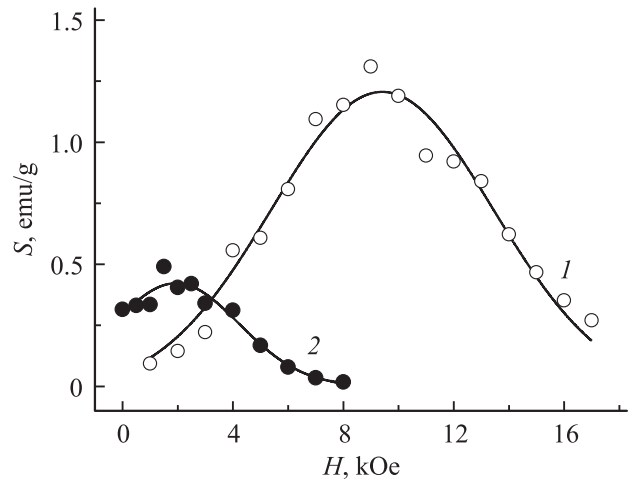


Рис. 3. Зависимости магнитной вязкости  $S$  от напряженности магнитного поля  $H$  при температуре  $T = 300$  К для образцов № 1 и 2. Номера кривых здесь и далее соответствуют номерам образцов.

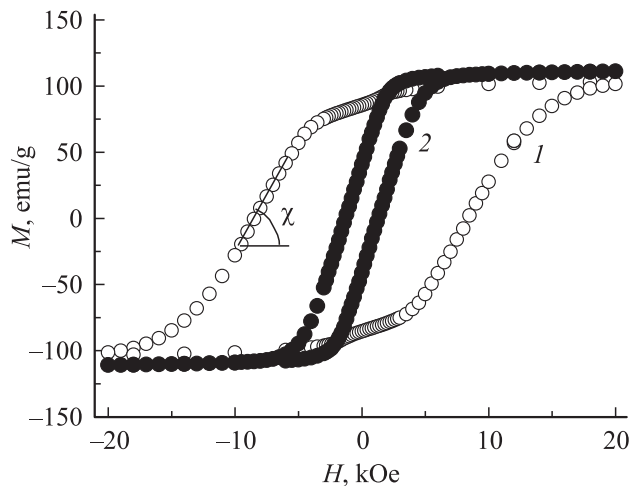


Рис. 4. Петли магнитного гистерезиса образцов № 1 и 2 при температуре  $T = 300$  К. Магнитное поле направлено вдоль оси легкого намагничивания.

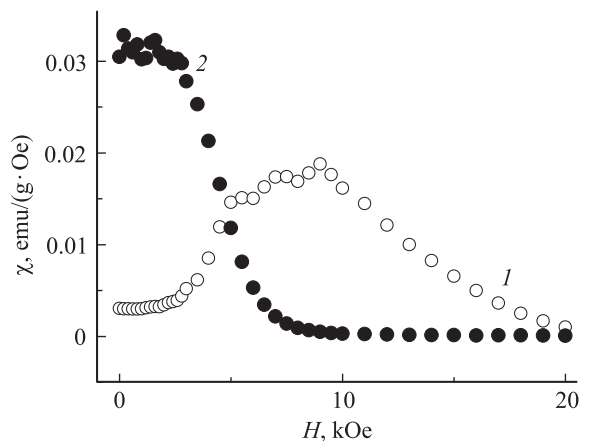
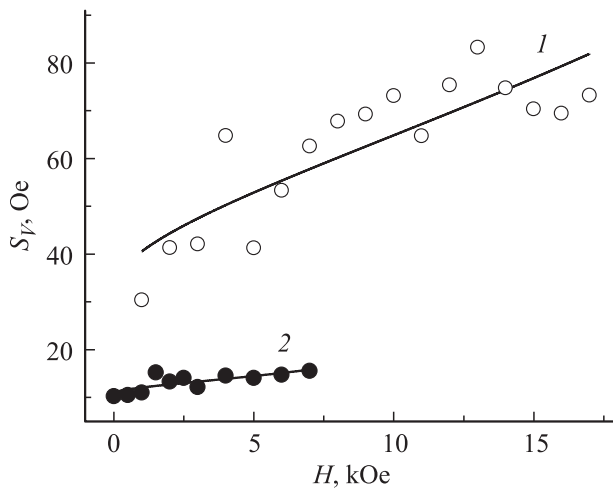


Рис. 5. Зависимости магнитной восприимчивости  $\chi = dM/dH$  от напряженности магнитного поля при температуре  $T = 300$  К для образцов № 1 и 2.



**Рис. 6.** Зависимости приведенной магнитной вязкости  $S_V$  от напряженности магнитного поля для образцов № 1 и 2 при температуре  $T = 300$  К. Сплошной линией показана аппроксимация.

$S_V(H)$  определяется характером пиннинга доменных стенок. В случае слабого пиннинга энергия активации релаксации определяется выражением [14]

$$E = 31\gamma b^2 \left(1 - \frac{H}{H_0}\right), \quad (5)$$

где  $\gamma$  — поверхностная плотность энергии доменных стенок,  $4b$  — толщина доменной стенки,  $H_0$  — значение порогового магнитного поля отрыва доменной стенки от дефекта в отсутствие термической активации. В случае сильного пиннинга энергия активации релаксации определяется выражением [9]

$$E = \frac{4fb}{3} \left[1 - \left(\frac{H}{H_0}\right)^{1/2}\right]^{3/2}, \quad (6)$$

где  $f$  — сила, необходимая для единичного депиннинга. Случаи слабого и сильного пиннинга определяются условием  $\beta = 3f/(8\pi\gamma b)$ : если  $\beta < 1$ , имеет место слабый пиннинг; если  $\beta > 1$ , имеет место сильный пиннинг.

Подстановка выражения (5) в (4) в том случае, когда имеет место слабый пиннинг, дает выражение для магнитной вязкости

$$S_V = k_B T H_0 / 31\gamma b^2,$$

которое предсказывает независимость  $S_V$  от  $H$ , что явно противоречит наблюдаемой экспериментальной зависимости  $S_V(H)$  (рис. 6). Подстановка выражения (6) в (4) в случае сильного пиннинга дает выражение для магнитной вязкости

$$S_V = \frac{k_B T}{fb} \frac{(HH_0)^{1/2}}{\left[1 - \left(\frac{H}{H_0}\right)^{1/2}\right]^{1/2}}. \quad (7)$$

На рис. 6 сплошными линиями показаны аппроксимации зависимостей  $S(H)$  с помощью выражения (7).

Из аппроксимации для образца № 1 было определено значение произведения  $fb = 4 \cdot 10^{-11}$  erg, соответствующее работе, которую нужно совершить для единичного депиннинга. Для образца № 2 было найдено значение  $fb = 2 \cdot 10^{-10}$  erg. Эти значения  $fb$  близки по порядку величины к полученным ранее для магнитов Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B [12].

#### 4. Заключение

Обнаружено значительное замедление релаксации намагниченности в сплаве (NdDy)(FeCo)B при добавлении небольшого количества примеси Sm ( $\sim 1-3$  at.%). Симметрия одноионной анизотропии самария типа „легкая плоскость“ отличается от симметрии одноионной анизотропии Nd и Dy, поэтому ионы самария существенно модифицируют потенциальный профиль для движения доменных стенок, значительно увеличивают работу, которую нужно совершить для единичного открепления доменной стенки. Самарий может быть использован в качестве эффективной добавки для стабилизации свойств постоянных редкоземельных магнитов.

#### Список литературы

- [1] D. Gatteschi, R. Sessoli. *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 268 (2003).
- [2] J. Brooke, T.F. Rosenbaum, G. Aeppli. *Nature* **413**, 610 (2001).
- [3] L. Neel. *J. Phys. Radium* **11**, 49 (1950).
- [4] E.P. Wohlforth. *J. Phys. F* **14**, 2155 (1984).
- [5] R.W. Chantrell, A. Lyberatos, E.P. Wohlforth. *J. Phys. F* **16**, L145 (1986).
- [6] L. Wang, J. Ding, Y. Li, Y.P. Feng, X.Z. Wang. *J. Magn. Magn. Mater.* **206**, 127 (1999).
- [7] Е.Н. Каблов, О.Г. Оспенникова, В.П. Пискорский, Д.В. Королев, Е.И. Куницына, А.И. Дмитриев, Р.Б. Моргунов. *ФНТ* **42**, 60 (2016).
- [8] J.F. Herbst. *Rev. Mod. Phys.* **63**, 819 (1991).
- [9] Е.Н. Каблов, В.П. Пискорский, Р.А. Валеев, О.Г. Оспенникова, И.И. Резчикова, Н.С. Моисеева. *Металлы* **4**, 53 (2014).
- [10] Е.Н. Каблов, О.Г. Оспенникова, Д.Е. Каблов, В.П. Пискорский, Е.И. Куницына, А.И. Дмитриев, Р.А. Валеев, Д.В. Королев, И.И. Резчикова, А.Д. Таланцев, Р.В. Моргунов. *J. Appl. Phys.* **117**, 243 903 (2015).
- [11] 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).
- [12] D. Givord, P. Tenaud, T. Viadieu, G. Hadjipanayis. *J. Appl. Phys.* **61**, 3454 (1987).
- [13] С.К. Mylvaganam, P. Gaunt. *Phil. Mag. B* **44**, 581 (1981).
- [14] P. Gaunt. *Phil. Mag. B* **48**, 261 (1983).