

05,11

Спин-переориентационный переход в микропроводах α -Fe с аморфной оболочкой PrDyCoFeB

© О.В. Коплак¹, Е.В. Дворецкая¹, Д.В. Королев², Р.А. Валеев², В.П. Пискорский²,
А.С. Денисова³, Р.Б. Моргунов^{1,2,3}

¹ Институт проблем химической физики РАН,
Черноголовка, Россия

² Всероссийский институт авиационных материалов,
Москва, Россия

³ Первый московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова,
Москва, Россия

E-mail: o.koplak@gmail.com

Поступила в Редакцию 17 марта 2020 г.

В окончательной редакции 17 марта 2020 г.

Принята к публикации 17 марта 2020 г.

Обнаружен спин-переориентационный переход, сопровождающийся многократным уменьшением продольной намагниченности микропроводов α -Fe/PrDyCoFeB при 245 К в нулевом магнитном поле. Увеличение магнитного поля, при котором микропровод нагревается от 2 К, приводит к значительному смещению температуры перехода от 245 К при 0 Т до 70 К при 1 Т. В перпендикулярном направлении изменение намагниченности при критической температуре перехода почти отсутствует. Наблюдается скачок магнитной анизотропии микропровода и его магнитной восприимчивости в малых полях при критической температуре. Магнитный фазовый переход обусловлен переходом между ферромагнитным состоянием оболочки PrDyCoFeB при высоких температурах в состояние изинговского спинового стекла при низких температурах.

Ключевые слова: ферромагнитные микропровода, магнитная анизотропия, размагничивающий фактор, спин-переориентационный переход.

DOI: 10.21883/FTT.2020.08.49599.060

1. Введение

Ферромагнитные микропровода, изготовленные из редкоземельных высококоэрцитивных сплавов, представляют собой новый тип объектов, привлекающих значительный интерес в связи с высокой магнитной анизотропией их редкоземельной компоненты. Однокомпонентные микропровода, полностью состоящие из сплавов NdFeB [1] или GdNdDyFeB [2] лишь частично обладают функциональными свойствами, связанными с высокими значениями магнитного поля рассеяния, которое необходимо для создания магнитного пинцета. С помощью таких магнито жестких микропроводов можно, например, захватывать магнитомеченные биологические объекты и транспортировать [3]. Однако открепление магнитомеченного объекта в заданной точке затруднено тем, что остаточная намагниченность микропровода высока, т.е. использование цельных микропроводов ограничено возможностью управления их намагниченностью. Отчасти эта проблема может быть решена путем создания двух и более компонентных проводов, например, состоящих из ядра и оболочки с различной магнитной анизотропией. Тогда направления намагниченностей компонент микропровода могли бы переключаться внешними факторами. Примером подобных микропроводов могут служить недавно созданные нашей группой микропровода на основе 3d- и 4f-металлов сочетающие α -Fe-ядро и аморф-

ную оболочку PrDyCoFeB [4–7]. Эти микропровода в малых полях имеют прямоугольную петлю гистерезиса из-за быстрого перемагничивания в ядре α -Fe. Намагниченность оболочки направлена в сторону противоположную намагниченности ядра при внешнем нулевом поле и меняет свое направление при увеличении внешнего поля вплоть до достижения одинакового направления намагниченностей ядра и оболочки при комнатной температуре [7]. Такая система обладает возможностью переключения взаимных ориентаций намагниченностей ядра и оболочки, а, следовательно, и результирующего поля рассеяния микропровода. Поэтому микропровода с ядром и оболочкой с различающимися магнитными свойствами являются готовыми магнитными пинцетами с регулируемой силой захвата магнитомеченных частиц.

В [7] были подробно исследованы угловые зависимости намагниченности микропроводов, которые выявили слегка неколлинеарную ориентацию намагниченности оболочки и ядра, а также позволили показать, что аморфная оболочка не обладает анизотропией и коэрцитивной силой, а ее намагниченность в малых полях ~ 100 Ое почти не дает вклада в суммарную намагниченность микропровода. В больших полях ~ 10 кОе ядро микропровода пребывает в магнитном насыщении и имеет такой же магнитный момент, что и при 100 Ое. Поэтому в сильном поле оболочка дает основной вклад в намагниченность микропровода. Насыщение магнитного

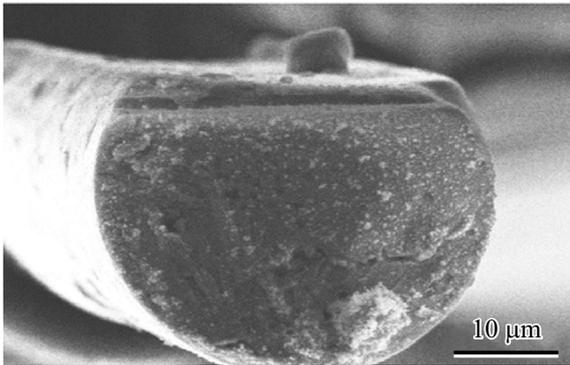


Рис. 1. Изображение микропровода α -Fe/PrDyCoFeB в сканирующем электронном микроскопе.

момента редкоземельной аморфной оболочки достигает-ся вблизи 10 кОе потому, что спин-орбитальное взаимодействие Dy, Pr достаточно сильное.

Цель данной работы заключалась в анализе температурной зависимости магнитной анизотропии и других характеристик микропроводов, состоящих из ядра α -Fe и оболочки PrDyFeCoB, а также в использовании температурных вариаций магнитной анизотропии для переключения намагниченности микропроводов.

2. Методика и образцы

Методика изготовления микропроводов, основанная на сверхбыстром охлаждении капли расплава PrDyFeCoB на вращающемся холодном диске, подробно описана в статьях [4–7], где также был проведен структурно-химический анализ, указывающий на наличие компонент α -Fe и аморфного материала PrDyFeCoB в равных объемных долях. Форма микропроводов не была идеально цилиндрической, поскольку при быстром охлаждении расплава одна сторона микропровода соприкасалась с барабаном (см. рис. 1). Изображения микропроводов были получены в сканирующем автоэмиссионном электронном микроскопе SUPRA 25 (Zeiss). Во всех экспериментах использовался один и тот же микропровод длиной ~ 15 мм и диаметром ~ 70 μ m (рис. 1). Зависимости $M(H)$ при разных температурах и температурные зависимости $M(T)$ магнитного момента были получены с помощью СКВИД магнетометра Quantum Design MPMSXL в диапазоне $T = 2$ –350 К и $H = \pm 10$ кОе.

3. Экспериментальные результаты

На рис. 2, *a* представлены температурные зависимости магнитного момента микропровода в продольном магнитном поле 0–10 кОе. Эти зависимости были получены в процессе нагрева образца, предварительно охлажденного в нулевом поле до 2 К. При критической температуре $T_{crit} \sim 245$ К в нулевом магнитном поле наблюдается

резкий скачок остаточного магнитного момента. Многократно возрастает магнитный момент, измеряемый в слабых полях 50–200 Ое. С ростом измерительного магнитного поля наблюдается уменьшение величины скачка вплоть до почти полного его исчезновения, а также смещение критической температуры до 70 К при 10 кОе (рис. 2, *a*). Измерение температурной зависимости магнитного момента в магнитном поле 0–1 кОе, направленном перпендикулярно оси микропровода (т. е. в трудной оси намагничивания), указывает лишь на слабые вариации M вблизи критической температуры (рис. 2, *b*). В более высоких полях скачок перпендикулярной составляющей магнитного момента пропадает (не показано на рис. 2, *b*). По-видимому, небольшие скачки перпендикулярной составляющей магнитного момента являются следствием неточной установки мик-

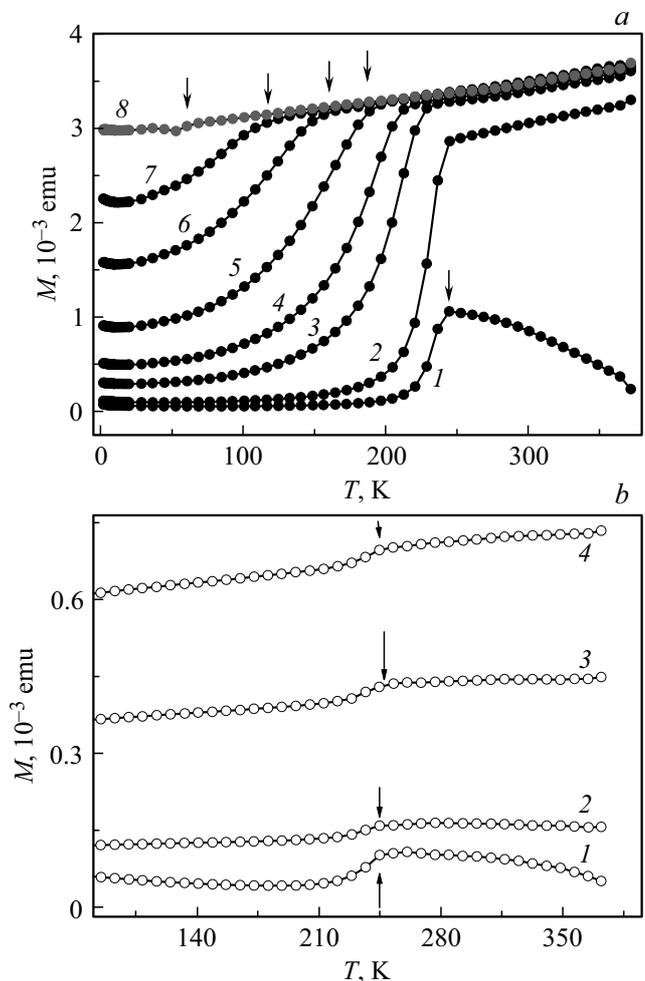


Рис. 2. *a* — зависимости магнитного момента микропровода от температуры в магнитном поле, направленном вдоль оси микропровода: 0 Ое (1), 50 Ое (2), 300 Ое (3), 600 Ое (4), 1 кОе (5), 2 кОе (6), 3 кОе (7), 10 кОе (8); *b* — зависимости магнитного момента микропровода от температуры в магнитном поле, направленном перпендикулярно оси микропровода: 0 Ое (1), 200 Ое (2), 600 Ое (3), 1 кОе (4). Вертикальными стрелками показаны критические температуры переходов.

ропровода в магнетометре (точность $5\text{--}10^\circ$), которая приводит к небольшой ненулевой проекции поля на ось микропровода. Положение скачка намагниченности на рис. 2, *b* практически не зависит от величины приложенного поля потому что его небольшая проекция на ось микропровода не достигает достаточных значений. Сдвиг критической температуры в параллельной ориентации поля в том же диапазоне $0\text{--}1$ кОе (рис. 2, *a*) оказывается довольно заметным от 245 до 180 К. Таким образом, сдвиг критической температуры под действием магнитного поля наблюдается только при его ориентации вдоль оси микропровода. Это указывает на существенное значение анизотропии формы микропровода в наблюдаемом спин-переориентационном переходе и ее вклад в баланс других видов магнитной анизотропии.

Из магнитного гистерезиса, записанного в перпендикулярной и параллельной ориентациях микропровода при 2 и при 300 К (рис. 3, *a, b*) следует, что намагниченность насыщения M_s практически не изменяется

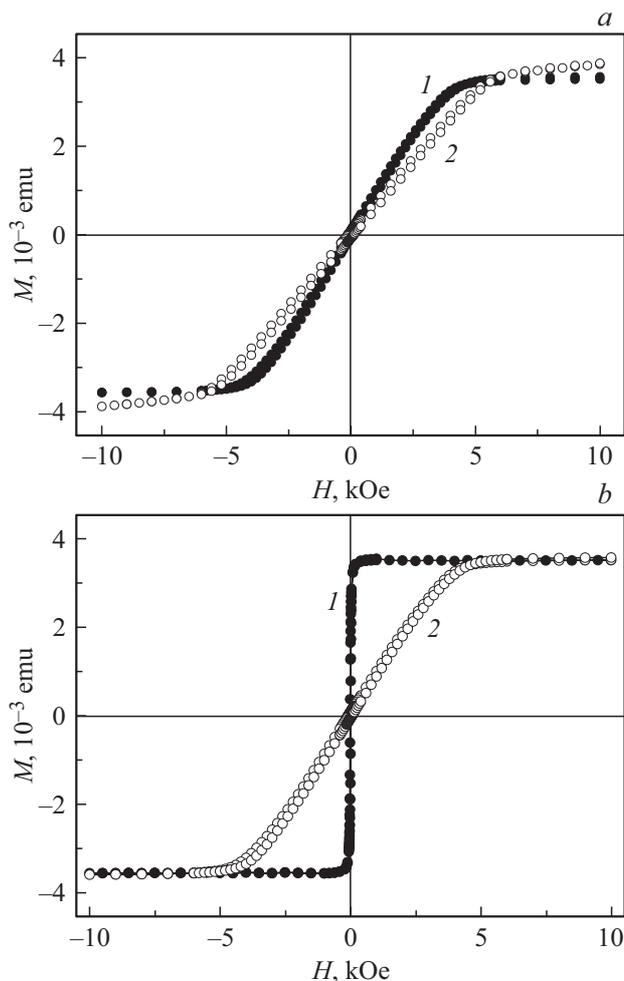


Рис. 3. *a* — петли магнитного гистерезиса, записанного при 2 К в магнитном поле, направленном вдоль оси микропровода (1) и перпендикулярно его оси (2); *b* — петли магнитного гистерезиса, записанного при 300 К в магнитном поле, направленном вдоль оси микропровода (1) и перпендикулярно его оси (2).

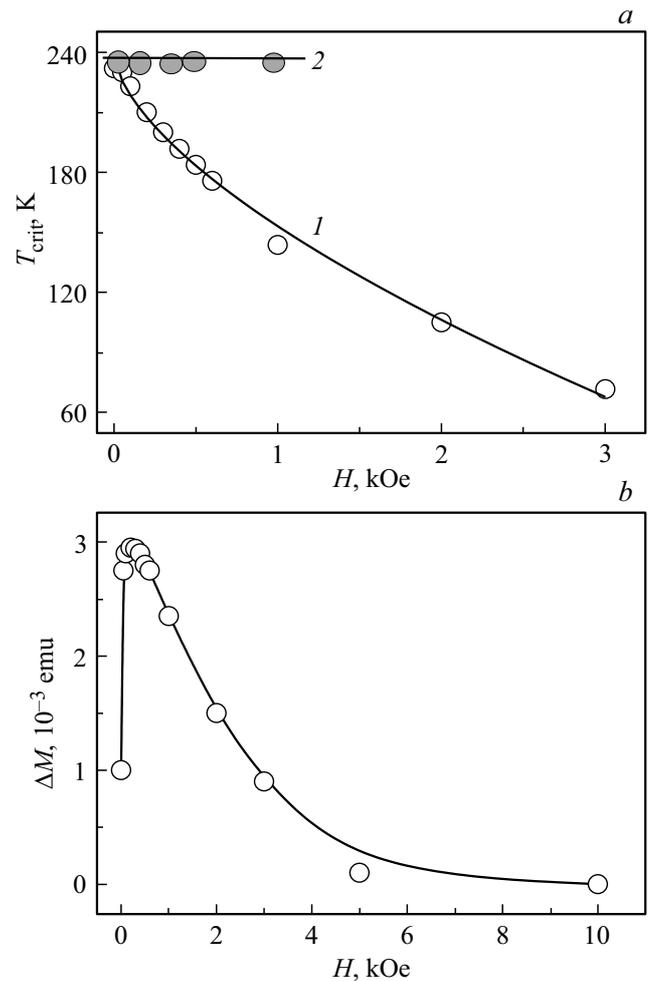


Рис. 4. *a* — зависимости критической температуры перехода T_{crit} от магнитного поля, приложенного вдоль оси микропровода (1) и перпендикулярно оси (2) при нагреве образца от 2 К. Сплошной линией показана аппроксимация, описанная в тексте; *b* — зависимость величины скачка намагниченности ΔM от магнитного поля, приложенного вдоль оси микропровода.

в исследуемом температурном диапазоне (нами были записаны гистерезисы и при промежуточных температурах). Следовательно, поле размагничивания $2\pi M_s$, характеризующее анизотропию формы микропроводов, является температурно-независимой частью магнитной анизотропии, в отличие от магнитокристаллической анизотропии, соответствующее поле которой должно изменяться с температурой.

Зависимости критической температуры T_{crit} и величины скачка магнитного момента ΔM от магнитного поля представлены на рис. 4, *a, b*. Критическая температура монотонно уменьшается с ростом поля (рис. 4, *a*). Абсолютная величина скачка ΔM зависит от приложенного поля немонотонно, быстро набирая необходимую амплитуду с ростом поля вплоть до 300 Ое, а затем уменьшаясь с ростом поля от 300 Ое до 10 кОе (рис. 4, *b*). Немонотонность зависимости $\Delta M(H)$ можно объяснить тем, что в слабых полях само значение намагниченности

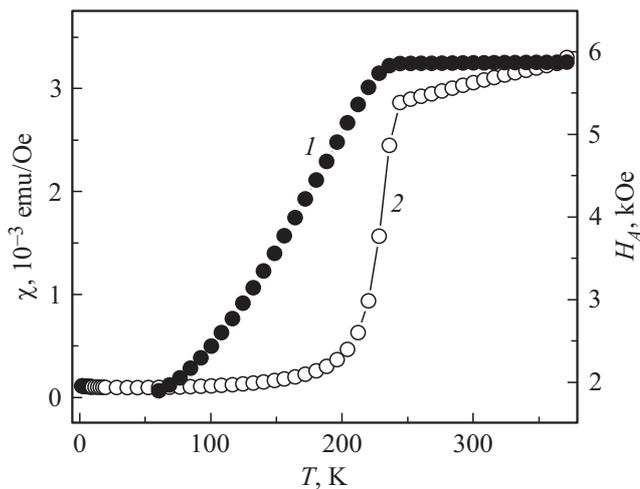


Рис. 5. Зависимости поля магнитной анизотропии H_A (1) и магнитной восприимчивости $\chi = dM/dH$ в поле $H = 50$ Ое (2) от температуры при направлении поля вдоль оси микропровода.

мало и сильно растет с ростом поля (см. рис. 2). В более сильных полях, где намагниченность начинает приближаться к насыщению этот фактор не играет роли, и зависимость $\Delta M(H)$ становится монотонно убывающей.

Для определения температурной зависимости суммы магнито-кристаллической анизотропии и анизотропии формы, величина полной магнитной анизотропии H_A определялась как разность $H_A = H_S - H_0$ поля насыщения H_S и поля H_0 пересечения восходящей и нисходящей ветвей гистерезиса, записанного в магнитном поле, направленном вдоль оси микропровода. На рис. 5 представлена зависимость $H_A(T)$, которая претерпевает резкое уменьшение ниже критической температуры. Отметим, что, хотя данные для величины H_A были получены из высокополевой части магнитного гистерезиса (на это указывает значение H_A , достигающее 6 кОе), ее скачок наблюдается при температуре, близкой к критической температуре в нулевом поле (рис. 2). Таким образом, в отличие от анизотропии формы, магнито-кристаллическая анизотропия резко изменяется при 245 К.

Для того, чтобы определить, относятся ли температурные изменения намагниченности микропровода к его ядру или оболочке, мы воспользовались тем обстоятельством, что в малых полях основной вклад в намагниченность микропровода дает его ядро [7]. Представляло интерес установить, как изменяются характеристики микропровода в слабых магнитных полях. В качестве такой характеристики была выбрана магнитная восприимчивость микропровода $\chi = dM/dH$, определяемая как наклон кривой намагничивания $M(H)$ в магнитном поле $H = 50$ Ое. Из рис. 5 видно, что зависимость $\chi(T)$ также претерпевает резкий скачок при 245 К. Это указывает на значительный вклад температурных изменений намагниченности ядра микропровода. Как будет показано далее,

это не означает, что магнитная анизотропия изменяется именно в материале ядра α -Fe, намагниченность которого весьма чувствительна к механическим напряжениям на интерфейсе с DyPrFeCoB.

4. Обсуждение

Наблюдаемый скачок намагниченности при достижении критической температуры является следствием спин-переориентационного перехода, поскольку компоненты микропровода α -Fe и PrDyFeCoB не демонстрируют структурных фазовых переходов в исследуемой области температур, и их фазовые диаграммы хорошо известны. Спин-переориентационный переход возникает в результате конкуренции магнитной анизотропии в редкоземельной подрешетке (RE) и подрешетке переходных металлов (TM), либо при конкуренции магнито-кристаллической анизотропии и анизотропии формы микропровода, описанной в [8,9]. В сплавах RE-TM-B обменное взаимодействие между подрешетками RE и TM антиферромагнитно для тяжелых редкоземельных элементов, таких как Pr и Dy. Конфигурационный беспорядок в аморфных материалах этого типа возникает вследствие случайного расположения осей одноионной анизотропии редкоземельных ионов [10,11]. Можно ожидать, что в силу небольших различий между атомами Dy и Pr в подрешетке RE, свойства аморфного сплава DyFeB, описанные в [12], близки к свойствам оболочки PrDyFeCoB в микропроводах, исследуемых в нашей работе. Спин-переориентационный переход в сплаве DyFeB при 100–200 К хорошо известен [12]. Ранее установлено, что среднее значение энергии случайной анизотропии D превышает среднее значение обменной энергии J , т.е. $D \gg J$ [13]. При понижении температуры в аморфных сплавах этого типа магнитная структура характеризуется короткодействующим порядком с обменной корреляционной длиной $L \sim (J/D)^2 \sim 1.5$ nm [14], превышающей среднее расстояние между спинами. Измерения температурных зависимостей намагниченности в разных магнитных полях выявили существование характерной границы на диаграмме $H(T)$ в этих сплавах. При низких температурах имеет место типичное спин-стекольное состояние в аморфном сплаве DyFeB. Граница на фазовой диаграмме, отделяющая ферромагнитное и спин-стекольное состояния в [12,15] описывается в рамках подхода Альмейды–Тулеса (Almeida–Thoules), основанном на использовании модели Изинга для спинового стекла [16]:

$$T(H) = T(0) - k(H/H_0)^\delta, \quad (1)$$

где $T(0)$, H_0 — параметры, не зависящие от магнитного поля, оболочка исследуемых нами микропроводов, по-видимому, сочетает свойства гейзенберговского ферромагнетика и изинговского спинового стекла. Аппроксимация зависимости критической температуры от магнитного поля формулой (1) показана на рис. 5, а.

Из этой аппроксимации получены следующие параметры $T(0) = 239$ К, $H_0 = 5.1$ кОе, $\delta = 0.63$. Критическая температура 245 К, полученная из зависимости остаточной намагниченности от температуры (рис. 2, *a*), зависимости магнитной анизотропии и магнитной восприимчивости от температуры (рис. 4) очень близка к значению $T(0) = 239$ К, извлеченному из аппроксимации. Значение показателя степени $\delta = 0.63 \pm 0.02$ почти точно совпадает с теоретическим предсказанием модели Изинга $\delta = 2/3$. Таким образом, наиболее вероятной причиной спин-переориентационного перехода в микропроводе является конфигурационный переход ферромагнетик–спиновое стекло в его оболочке. Признаком такого перехода является зависимость критической температуры от магнитного поля. Отметим, что обменное и магнитное дипольное взаимодействие между ядром и оболочкой микропровода не оставляет неизменной и намагниченность ядра микропровода, что приводит к вариациям его намагниченности и восприимчивости в слабом магнитном поле. Это может быть связано также с высоким значением магнитострикции в редкоземельной оболочке, которая при спин-переориентационном переходе способна значительно изменить механические напряжения на границе ядро–оболочка. Как показано в [17–20] магнитная анизотропия (PrDy)(FeCo)B сплавов легко может контролироваться добавкой ионов редкоземельных металлов Pr, Dy, Gd.

5. Выводы

1) В микропроводе α -Fe/PrDyCoFeB при 245 К обнаружен спин-переориентационный переход, который приводит к скачкообразному изменению остаточной намагниченности, магнитной анизотропии и магнитной восприимчивости микропровода.

2) Увеличение магнитного поля до 10 кОе сдвигает критическую температуру перехода в область температур 70 К, уменьшая при этом величину скачка намагниченности почти до нуля.

3) Анализ магнитной фазовой диаграммы сходных по составу с оболочкой микропровода редкоземельных аморфных сплавов приводит к выводу, что в нем может наблюдаться конфигурационный спиновый переход между высокотемпературным состоянием классического гейзенберговского ферромагнетика и низкотемпературным состоянием изинговского спинового стекла. Зависимость критической температуры перехода от магнитного поля подчиняется классической теории для перехода в сильно неупорядоченной аморфной системе с высокой магнитной анизотропией.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Н.Н. Дремовой АЦКП ИПХФ РАН за помощь в получении СЭМ-изображений микропроводов.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 20-32-70025 „Стабильность“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] R. Szary, I. Luciu, D. Duday, E.A. Perigo, T. Wirtz, P. Choquet, A. Michels. *J. Appl. Phys.* **117**, 17D134 (2015).
- [2] R.B. Morgunov, O.V. Koplak, V.P. Piskorskii, D.V. Korolev, R.A. Valeev, A.D. Talantsev. *J. Magn. Magn. Mater.* **497**, 166004 (2019).
- [3] H. Peng, F. Qin, M. Phan. *Ferromagnetic Microwire Composites: From Sensors to Microwave Applications*. Springer, Cham, Switzerland (2016). 245 p.
- [4] О.В. Коплак, В.Л. Сидоров, Е.И. Куницына, Р.А. Валеев, Д.В. Королев, В.П. Пискорский, Р.Б. Моргунов. *ФТТ* **61**, 2090 (2019).
- [5] О.В. Коплак, Е.И. Куницына, Р.А. Валеев, Д.В. Королев, В.П. Пискорский, Р.Б. Моргунов. *Тр. ВИАМ* **11**, 60 (2019).
- [6] Р.Б. Моргунов, О.В. Коплак, А.Д. Таланцев, Д.В. Королев, В.П. Пискорский, Р.А. Валеев. *Тр. ВИАМ* **7**, 67 (2019).
- [7] О.В. Коплак, Е.В. Дворецкая, А.Д. Таланцев, Д.В. Королев, Р.А. Валеев, В.П. Пискорский, А.С. Денисова, Р.Б. Моргунов. *ФТТ* **62**, 562 (2020).
- [8] R.E. Bornfreund, D.C. Khan, P.E. Wigen, M. Pardavi-Horvath, J.B. Ings, R.F. Belt. *J. Magn. Magn. Mater.* **151**, 181 (1995).
- [9] S.G. Sankar, K.S.V.L. Narasimhan. *J. Magn. Magn. Mater.* **54-57**, 530 (1986).
- [10] E. Kunitsyna, O. Koplak, V. Kucheryaev, R. Valeev, D. Korolev, V. Piskorskii, R. Morgunov, *J. Appl. Phys.* **124**, 163906 (2018);
- [11] А.И. Дмитриев, А.Д. Таланцев, Е.И. Куницына, Р.Б. Моргунов, В.П. Пискорский, О.Г. Оспенникова, Е.Н. Каблов. *ЖЭТФ* **150**, 350 (2016).
- [12] D.J. Sellmyer, S. Nafis. *J. Magn. Magn. Mater.* **54-57**, 113 (1986).
- [13] D.J. Sellmyer, S. Nafis. *J. Appl. Phys.* **57**, 3584 (1985).
- [14] S.J. Pickart, H.A. Alperin, R.J. Gambino, T.R. McGuire. *J. Appl. Phys.* **55**, 1763 (1984).
- [15] V. Dieny, V. Barbara. *J. Phys.* **46**, 293 (1985).
- [16] J.R.L. de Almeida, D.J. Thouless. *J. Phys. A* **11**, 983 (1978).
- [17] Е.Н. Каблов, О.Г. Оспенникова, И.И. Резчикова, Р.А. Валеев, И.В. Чередниченко, Е.И. Куницына, Р.Б. Моргунов, В.П. Пискорский. *ФТТ* **58**, 3, 502 (2016).
- [18] Е.Н. Каблов, О.Г. Оспенникова, Д.Е. Каблов, В.П. Пискорский, Д.В. Королёв, С.А. Курочкин, Е.И. Куницына, А.Д. Таланцев, Р.Б. Моргунов. *ФТТ* **58**, 7, 1272 (2016).
- [19] Е.Н. Каблов, О.Г. Оспенникова, В.П. Пискорский, Р.А. Валеев, Д.В. Королев, О.В. Коплак, Е.И. Куницына, А.Д. Таланцев, Р.Б. Моргунов. *ФТТ* **57**, 6, 1117 (2015).
- [20] Е.Н. Каблов, О.Г. Оспенникова, В.П. Пискорский, Д.В. Королев, Е.И. Куницына, А.Д. Таланцев, Р.Б. Моргунов. *ФТТ* **57**, 11, 2159 (2015).

Редактор К.В. Емцев