

АНОМАЛЬНОЕ ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК Sm НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ $(Nd_{1-x}Sm_xDy)(FeCo)V$

*Е. Н. Каблов^а, О. Г. Оспенникова^а, Д. Е. Каблов^а, В. П. Пискорский^а,
Р. А. Валеев^а, Д. В. Королев^а, И. И. Резчикова^а, Е. И. Куницына^б,
А. Д. Таланцев^{б*}, А. И. Дмитриев^б, Р. Б. Моргунов^{а,б**}*

^а *Всероссийский институт авиационных материалов
105005, Москва, Россия*

^б *Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия*

Поступила в редакцию 6 марта 2015 г.

В сплавах $(Nd_{1-x}Sm_xDy)(FeCo)V$ разделены вклады «мягкой» $(Nd_{1-x}Sm_xDy)_2(FeCo)_2V$ и «жесткой» $(Nd_{1-x}Sm_xDy)_2(FeCo)_{14}V$ магнитных фаз в температурные и полевые зависимости намагниченности, а также в низкочастотную магнитную восприимчивость. Установлено, что небольшое увеличение концентрации Sm в диапазоне 0.8–3 ат. % приводит к значительному изменению обменных интегралов и поля магнитной анизотропии сплава.

DOI: 10.7868/S0044451015090072

1. ВВЕДЕНИЕ

Сплавы на основе редкоземельных (RE) элементов и переходных металлов (ТМ), легированные бором, RE-TM-B, получили широкую известность в 1980-х годах благодаря достижению в них теоретического предела запасаемой магнитной энергии $(BH)_{max} = (4\pi M_s)^2/4$ (B — индукция магнитного поля, H — его напряженность, M_s — намагниченность насыщения) и исключительным магнитным характеристикам, позволяющим рассматривать их в качестве наиболее совершенных и стабильных магнитов [1, 2]. Например, запасаемая магнитная энергия в сплавах $Nd_2Fe_{14}B$ с тетрагональной кристаллической структурой достигает 290 кДж/м³, многократно превышая все известные значения, полученные до открытия этой фазы [3]. Эти сплавы положили начало целому направлению в инженерии магнитов на основе самых разнообразных фаз и их сочетаний, способных удовлетворять технические запросы в широком диапазоне значений коэрцитивной силы и намагниченности.

С точки зрения фундаментальных исследований, сплавы RE-TM-B также оказались чрезвычайно интересными по нескольким причинам. Во-первых, они позволяли регулировать магнитную анизотропию (достигая перпендикулярной анизотропии) и обменное взаимодействие путем изменения концентраций компонент и, таким образом, понять физические принципы, управляющие этими фундаментальными характеристиками [1, 2, 4]. Во-вторых, они развивают и дополняют широко известное направление совершенствования сплавов FeCoB, используемых в спинтронике для создания туннельного магнитосопротивления [5], давая представление о роли орбитального магнитного момента атомов в формировании перпендикулярной магнитной анизотропии. Наконец, в-третьих, сплавы RE-TM проявляют несимметричное обменное взаимодействие, которое вместе с обменным взаимодействием Гейзенберга и магнитной анизотропией формирует экзотические неколлинеарные спиновые структуры и необычные типы намагниченности [6].

Магниты на основе $Nd(FeCo)V$ и $Sm(FeCo)V$, а также сплавы с легкими RE-элементами, $DyPr(FeCo)V$, исследованы довольно подробно, и число публикаций по этим соединениям в настоящее время велико [7–10]. Атомная структура основной

*E-mail: artgtx32@mail.ru

**E-mail: morgunov2005@yandex.ru

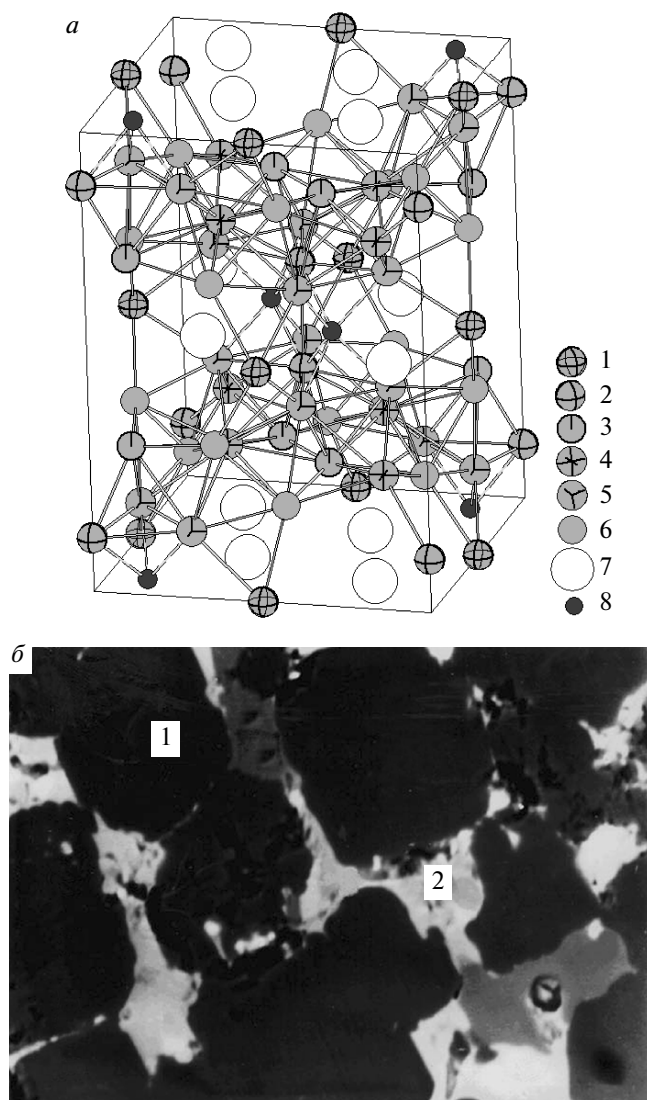


Рис. 1. *а*) Атомная структура основной магнитной фазы $(Sm_xDyNd_{1-x})_2(FeCo)_{14}B$. В элементарной ячейке переходные металлы Fe и Co занимают атомные позиции $4c$ (1), $4e$ (2), $8j_1$ (3), $8j_2$ (4), $16k_1$ (5), $16k_2$ (6); RE-металлы (7), атомы В (8). *б*) Микрорентгено-спектральный анализ образца с концентрацией самария $x = 0.81\%$. Увеличение $\times 1500$. Темные области (1) отвечают фазе 2-14-1, светлые области (2) — фазе 2-2-1

магнитной фазы $(Sm_xDyNd_{1-x})_2(FeCo)_{14}B$, изучаемой в нашей работе, хорошо известна и имеет тетрагональную симметрию (пространственная группа $P4_2/mnm$) (рис. 1*а*). Эта фаза детально изучена в монокристаллах $Nd_2(FeCo)_{14}B$ и $Sm_2(FeCo)_{14}B$ [1]. Имеется шесть кристаллографически различных позиций для ионов Co и Fe, две позиции, занятые

RE-элементами, и одна позиция, занятая бором. Эта структура содержит восемь слоев, перпендикулярных оси c , которая является главной осью намагничивания. Подробно координаты, локальное окружение, а также длины связей приведены в обзоре [4]. Отметим, что анализ многочисленных исследований сплавов RE-TM-B показывает, что их атомная структура не чувствительна к замене типов RE- или TM-ионов. От относительной концентрации Co и Fe, например, зависит заполняемость узлов, перечисленных на рис. 1*а*. В обзорах [1, 4] приведены типичные значения магнитных моментов RE- и TM-ионов, установленные с помощью нейтронографии, спектроскопии Мессбауэра и измерения намагниченности. Например, ион железа в сплаве $Nd_2Fe_{14}B$ при температуре $T = 4.2$ К по данным спектроскопии Мессбауэра имеет следующие значения магнитного момента, в зависимости от узла, который он занимает: $2.08\mu_B$ ($16k_1$), $2.16\mu_B$ ($16k_2$), $2.43\mu_B$ ($8j_1$), $2.06\mu_B$ ($8j_2$), $1.97\mu_B$ ($4c$), $2.28\mu_B$ ($4e$). Эти значения слабо изменяются при переходе от сплава $Nd_2Fe_{14}B$ к сплаву $Dy_2Fe_{14}B$.

В нашей работе были изготовлены спеченные магниты $(Nd_{1-x}Sm_xDy)(FeCo)B$, исследование которых поможет найти фундаментальные закономерности обменного взаимодействия между магнитными подрешетками RE и TM. Баланс обменных взаимодействий в сложных сплавах RE-TM-B и их взаимосвязь и физические принципы, управляющие результирующими магнитными свойствами, в настоящее время поняты не до конца. Кроме того, известно [11], что сплавы Sm, Er и Tm могут обладать магнитной анизотропией типа «легкая плоскость», отличаясь этим от соединений с другими RE-металлами, в которых, как правило, наблюдается анизотропия типа «легкая ось». О переходных режимах между этими состояниями в литературе упоминается мало, что делает важным изучение небольших добавок Sm и их влияния на поле анизотропии и другие параметры магнитов. Поэтому целью нашей работы было установление роли небольших добавок самария $x = 0.7-3\%$ в формировании обменного взаимодействия между магнитными подрешетками и магнитной анизотропии в фазах спеченных магнитов $(Nd_{1-x}Sm_xDy)(FeCo)B$.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы $(Nd_{1-x}Sm_xDy)(FeCo)B$ готавливались путем спекания частиц сплава размером 500–600 мкм в высоковакуумной печи. Подробно ме-

тодика их приготовления и результаты химического и фазового анализа приведены в работах [12, 13]. Исследование неоднородности материалов и локального химического состава фаз проводили методом микрорентгеноспектрального анализа с помощью анализатора JСМА-733 (фирма JEOL, Япония). Диапазон регистрируемых микроанализатором элементов от В до U, локальность анализа 1 мкм², глубина анализа 1 мкм. Точный химический состав определяется измерением интенсивности линий вторичного рентгеновского излучения элементов с последующим автоматическим проведением процедуры коррекции, учитывающей поправки на взаимодействие электронного пучка с образцом. Доля фаз (Nd_{1-x}Sm_xDy)₂(FeCo)₁₄B и (Nd_{1-x}Sm_xDy)₂(FeCo)₂B (далее обозначаемых соответственно как 2-14-1 и 2-2-1) определялась по площади соответствующих темных и светлых областей (рис. 1б). Содержание основной магнитной фазы составляло 80–84%. Содержание фазы 2-2-1 в образцах варьировалось в пределах 10–15%.

Намагниченность M в постоянном магнитном поле была измерена с помощью магнитометра MPMS 5XL Quantum design. Измерения проводились при температурах 2–370 К в магнитных полях до $H = 50$ кЭ. Температурные зависимости $M(T)$ были получены в диапазоне полей $H = 5–1000$ Э, в трех режимах.

а) После охлаждения образца от 370 до 2 К в нулевом магнитном поле с последующим измерением магнитного момента при отогреве образцов в полях различной напряженности (0–50 кЭ). Этот режим мы называем ZFC (Zero-Field Cooling).

б) После охлаждения образца от 370 до 2 К в магнитном поле 50 кЭ с последующим измерением магнитного момента образцов при отогреве в поле 0 Э для измерения остаточной намагниченности.

в) После охлаждения образца в ненулевом магнитном поле (0.02–50 кЭ) с последующим измерением магнитного момента при отогреве образцов в поле 20 Э. Этот режим мы называем FC (Field Cooling).

С целью учета анизотропии формы образца (размагничивающих факторов) на примере образца с концентрацией самария $x = 0.81\%$ были проведены измерения температурных и полевых зависимостей для пластинки и шарика. Сравнение полученных данных позволило учесть поправочные коэффициенты для вычитания эффектов размагничивания, вклад которых в намагниченность не превышал 10% и практически не влиял на результаты анализа экспериментов в большинстве случаев. Поэтому

для всех других образцов измерения проводили, используя пластинки размерами $0.5 \times 2 \times 4$ мм³ и учитывая экспериментально полученные поправочные коэффициенты. Хотя далее показаны для примера температурные и полевые зависимости намагниченности преимущественно для образца с концентрацией самария 0.81%, аналогичные данные были получены и для всех остальных образцов серии с различными концентрациями Sm. Они не отличались качественно от данных, полученных для образца с $x = 0.81\%$. Направление главной оси намагничивания образца определяли по ориентации образца в магнитном поле постоянного магнита. Поскольку основной магнитной фазой была фаза 2-14-1 (см. рис. 1а), а образцы были текстурированными (кристаллографическая ориентация зерен была одинаковой), главная ось намагничивания совпадала с направлением оси c на рис. 1а.

С помощью СКВИД-магнитометра были также измерены температурные зависимости действительной m' и мнимой m'' частей магнитной восприимчивости в переменном магнитном поле с амплитудой 2 Э. Температура изменялась в диапазоне 2–300 К. Частоты переменного магнитного поля составляли 1–1400 Гц.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

Температурные зависимости намагниченности M были немонокотны (рис. 2). Для установления причин этой немонокотности были проведены две серии опытов: в первой серии магнитный момент образца измеряли в одном и том же магнитном поле 20 Э после его охлаждения от 370 К в различных полях (рис. 2а), во второй серии охлаждение образца от 370 К проводили в одном и том же поле 20 Э, а измерительное магнитное поле варьировалось (рис. 2б). Температура 370 К была выбрана потому, что она близка к температуре Кюри, и при этой сравнительно высокой температуре происходит размагничивание образца. Измерительное поле 20 Э было выбрано так, чтобы оно было значительно меньше коэрцитивной силы, и измерения не изменяли намагниченность и не искажали термомагнитную предысторию образца. Из рис. 2а видно, что рост магнитного поля, в котором проводили охлаждение образца, не изменяет высокотемпературную часть зависимости $M(T)$, но приводит к росту намагниченности при низких температурах $T < 120$ К. Это свидетельствует о вкладе в намагниченность двух фаз, которыми, вероятнее всего, являются

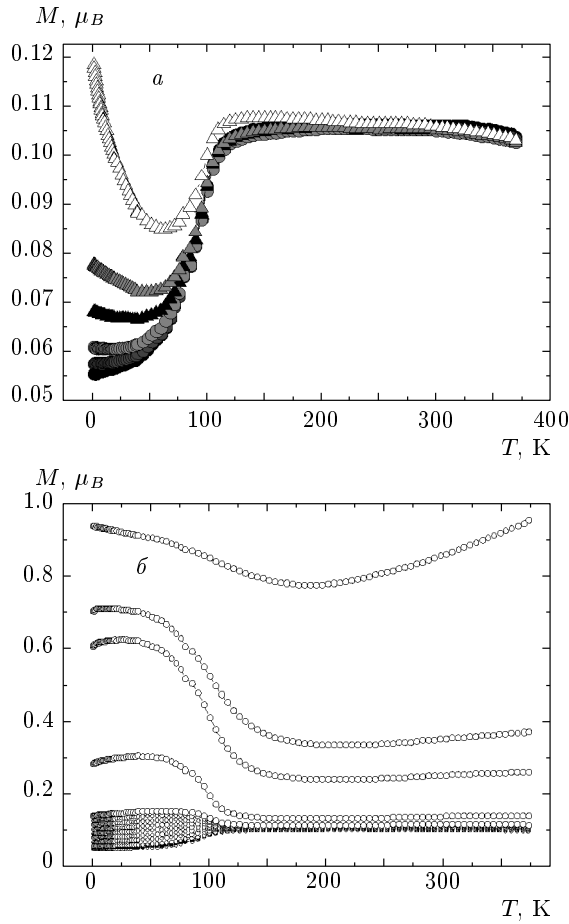


Рис. 2. а) Температурные зависимости магнитного момента образца с $x = 0.81\%$, измеренные в одинаковом поле 20 Э после охлаждения образца от 370 К в различных полях (снизу вверх): 0, 20, 40, 200, 1000 Э. б) Температурные зависимости магнитного момента образца с $x = 0.81\%$, охлажденного в поле 20 Э от 370 К, измеренные при нагревании в различных магнитных полях (снизу вверх): 0, 20, 40, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 1000, 5000, 10000, 50000 Э. Магнитное поле направлено перпендикулярно легкой оси

фазы 2-14-1 и 2-2-1, различаемые в микрорентгено-спектральном (см. рис. 1) и рентгеноструктурном исследованиях [12,13]. Рост измерительного поля после охлаждения образца в магнитном поле 20 Э, близком к нулевому полю, также приводит к увеличению вклада низкотемпературной мягкой фазы в намагниченность образца (рис. 2б).

К такому же выводу приводит исследование петель магнитного гистерезиса (рис. 3а), из которых видно, что при $T = 300$ К петля гистерезиса имеет «ступеньку» в районе поля насыщения и явля-

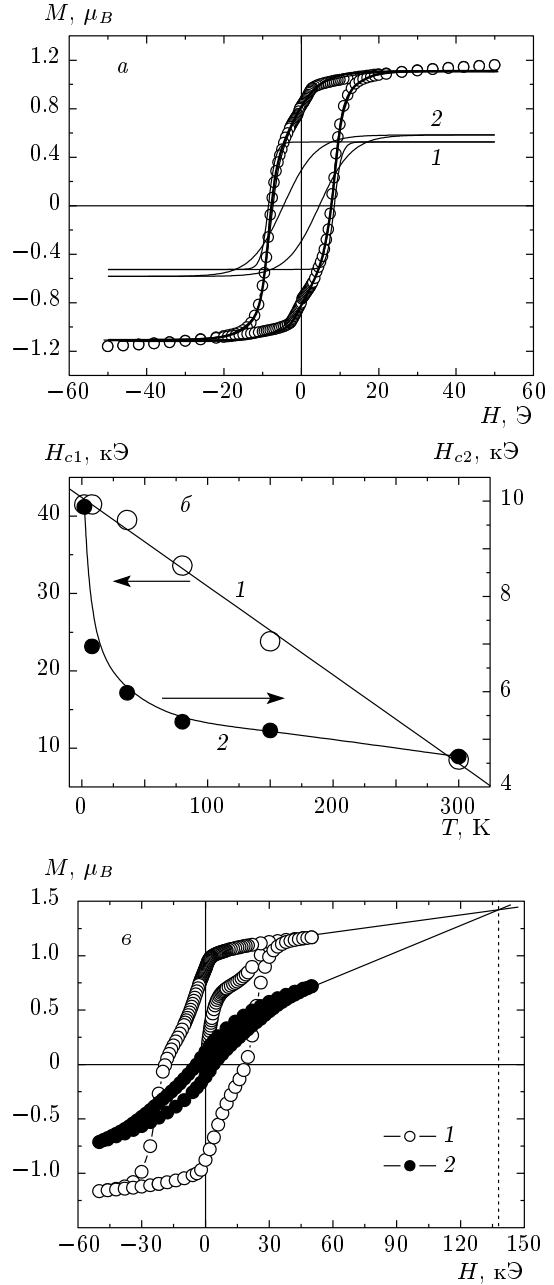


Рис. 3. а) Гистерезис намагниченности образца с $x = 0.81\%$ при 300 К. Сплошными линиями показано разложение петли гистерезиса на вклады жесткой 2-14-1 (1) и мягкой 2-2-1 (2) фаз. Поле направлено вдоль главной оси намагничивания образца. б) Зависимости коэрцитивных сил H_{c1} жесткой (1) и H_{c2} мягкой (2) фаз от температуры в образце с $x = 0.81\%$. Поле направлено вдоль главной оси намагничивания образца. в) Гистерезисы намагниченности образца с $x = 0.81\%$ при температуре 150 К. Магнитное поле направлено параллельно (1) и перпендикулярно (2) главной оси намагничивания образца. Прямыми линиями показана аппроксимация в область пересечения. Штрихами показано значение поля анизотропии H_a

ется составной, т.е. содержит вклады двух фаз. На рис. 3а представлено разложение петли гистерезиса на две компоненты — петли жесткой (1) и мягкой (2) фаз. Методика разложения петель гистерезиса подробно описана в работе [14]. В дальнейшем такое разложение применялось для всех температур и концентраций самария, чтобы судить о вариациях параметров петель гистерезиса каждой фазы отдельно. Например, на рис. 3б представлены зависимости коэрцитивных сил H_{c1} и H_{c2} от температуры соответственно для жесткой (1) и мягкой (2) фаз.

На рис. 3в показаны петли гистерезиса в двух ориентациях: 1 — поле направлено вдоль главной оси намагничивания; 2 — поле направлено перпендикулярно главной оси намагничивания. Эти измерения были выполнены для образцов с разными концентрациями самария, чтобы определить значение поля анизотропии H_a путем экстраполяции кривых намагничивания в область их пересечения (рис. 3б).

Поскольку при $T < 120$ К наблюдается температурная зависимость, сходная с зависимостью для суперпарамагнитных нано- или микрочастиц (рис. 2а), температурные зависимости, полученные в магнитном поле 1 кЭ для различных концентраций самария, аппроксимировали суммой функций Ланжевена $L(T, H_{eff})$ с эффективным магнитным полем H_{eff} (рис. 4а). Поскольку нас интересовало влияние самария на магнитные свойства основной фазы 2-14-1 (рис. 1а), вклад фазы 2-2-1, описываемый функцией Ланжевена, вычитали, а оставшуюся после этого зависимость, относящуюся к фазе 2-14-1 (показана штриховой линией), аппроксимировали линейной комбинацией функций Бриллюэна в приближении молекулярного поля по методике, описанной в работе [15]:

$$M(T) = \mu_B \sum_n k_n g_n j_n B \times \left(\frac{2j_n}{k_B T} \sum_m k_m Z_{nm} J_{nm} \right), \quad (1)$$

где $n, m = \text{Nd, Dy, Sm, Fe, Co}$, μ_B — магнетон Бора, g — g -фактор, j — полный момент, k — доля соответствующих ионов в сплаве, B — функция Бриллюэна, k_B — постоянная Больцмана, T — температура, Z — число ближайших соседей, J — обменный интеграл. Под обменным интегралом J понимается коэффициент пропорциональности (с размерностью энергии) в обменном гамильтониане

$$H = (g_1 - 1)(g_2 - 1)J \mathbf{j}_1 \cdot \mathbf{j}_2$$

(здесь $\mathbf{j}_1 \cdot \mathbf{j}_2$ — скалярное произведение операторов полного момента \mathbf{j}_1 и \mathbf{j}_2). С учетом того, что

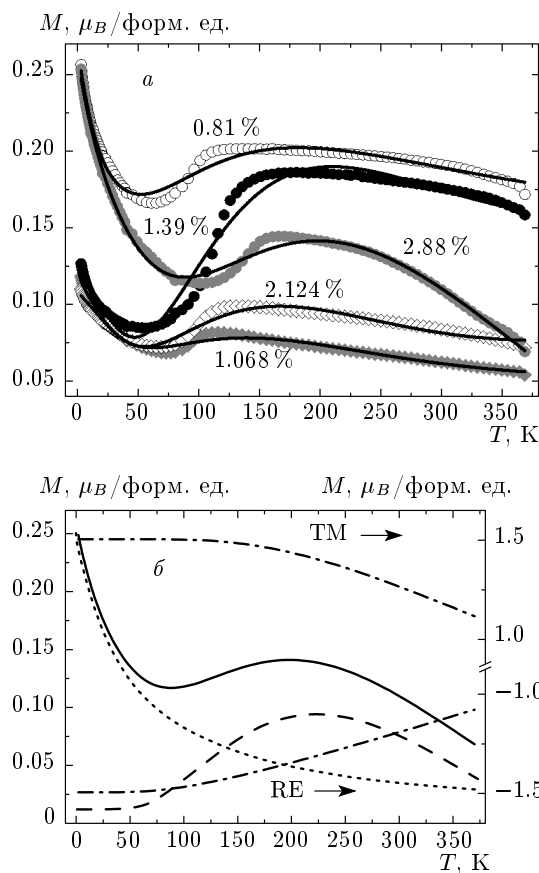


Рис. 4. а) Температурные зависимости остаточного магнитного момента M образцов с разными концентрациями самария, измеренные в нулевом магнитном поле, после охлаждения в магнитном поле напряженностью 50 кЭ. При охлаждении магнитное поле было направлено перпендикулярно оси легкого намагничивания. Сплошными линиями показаны аппроксимации. б) Температурная зависимость $M(T)$ образца с $x = 0.81\%$, полученная из аппроксимации (см. рис. 4а) (сплошная кривая), и ее разложение на составляющие: слагаемое Ланжевена, описывающее вклад низкотемпературной суперпарамагнитной фазы 2-2-1 (пунктирная кривая), и слагаемое Бриллюэна, описывающее вклад фазы 2-14-1 (штриховая кривая). Штрихпунктирными кривыми показано дальнейшее разложение температурной зависимости магнитного момента фазы 2-14-1, изображенной штрихами, на вклады RE- и ТМ-подрешеток

$J_{nm} = J_{mn}$, число обменных интегралов в формуле (1) равно числу сочетаний с повторениями,

$$C_5^2 = \frac{(5+2-1)!}{2!(5-1)!} = 15.$$

При аппроксимации экспериментальной зависимо-

сти магнитного момента формулой (1) с пятнадцатью варьируемыми параметрами возникает широкий произвол в подборе значений J . Поэтому мы обратились к стандартному приближению двух-подрешеточной модели, обычно используемому в литературе [1]. В этом случае в формуле (1) остаются три варьируемых параметра: J_{TM-TM} — интеграл обменных взаимодействий внутри ТМ-подрешетки (соответствует слагаемым с индексами $n, m = Fe, Co$), J_{RE-RE} — интеграл обменных взаимодействий внутри подрешетки RE-металлов (соответствует слагаемым с индексами $n, m = Nd, Dy, Sm$), J_{RE-TM} — интеграл обменных взаимодействий между подрешетками (соответствует слагаемым, индексы которых удовлетворяют условию $n \neq m$). Соответствующее число ближайших соседей: $Z_{TM-TM} = 10.5$, $Z_{RE-RE} = 2.5$, $Z_{RE-TM} = 16$ [1].

Аппроксимация позволяла определить величину J_{RE-TM} и ее зависимость от концентрации самария (рис. 5а). Отметим, что весовые коэффициенты, которые были определены при аппроксимации для вкладов фаз 2-2-1 и 2-14-1 в магнитный момент, составляли соответственно 13 и 82 %, что было близко к значениям, установленным из микро-рентгеноспектрального анализа (см. рис. 1а). При низких температурах, вследствие больших заселенностей основного состояния RE-ионов в кристаллическом поле, использование функции Бриллюэна может приводить к ошибкам. Однако именно низкотемпературная часть была вычтена, а аппроксимации подвергалась высокотемпературная часть зависимости $M(T)$, отвечающая основной магнитной фазе 2-14-1.

4. ОБСУЖДЕНИЕ

В исследуемых сплавах, содержащих шесть химических элементов, имеются разнообразие обменных взаимодействий и четыре магнитных подрешетки. Для решения многопараметрической задачи по определению всех этих взаимодействий требуется значительный объем количественных данных. Поэтому нами было предпринято упрощение, которое заключалось в том, что мы рассматривали две подрешетки (RE и ТМ) и, соответственно, три обменных интеграла, J_{RE-RE} , J_{TM-TM} и J_{RE-TM} . Значения обменных интегралов для каждой концентрации x получены минимизацией отклонений суммы функций Бриллюэна (1) от экспериментальных точек методом наименьших квадратов. Аппроксимация зависимости $J_{RE-TM}(x)$ (рис. 5а) проводилась

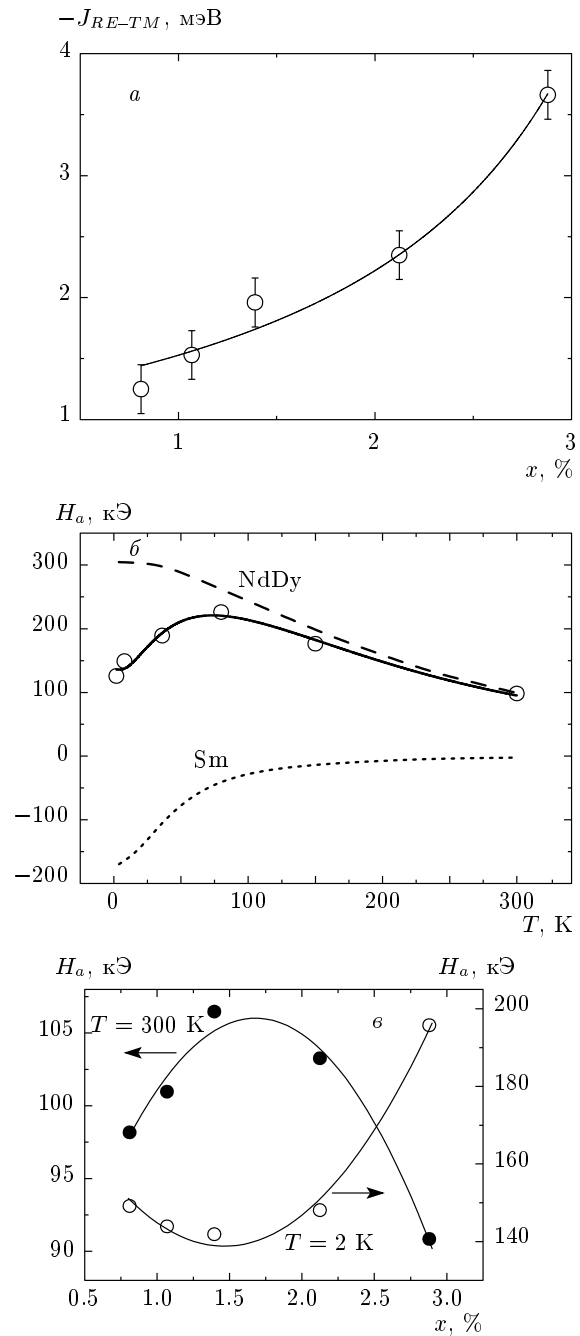


Рис. 5. а) Зависимость межподрешеточного обменного интеграла J_{RE-TM} в фазе 2-14-1 от концентрации x . Сплошной линией показана аппроксимация, описанная в тексте. б) Температурная зависимость поля анизотропии H_a образца с концентрацией Sm $x = 0.81$ %. Сплошной линией показана аппроксимация. Штрихом показан вклад подрешетки Nd и Dy, пунктиром — подрешетки Sm. в) Зависимости поля анизотропии H_a образцов от концентрации Sm при температурах $T = 300$ К и $T = 2$ К. Сплошными линиями показаны аппроксимации

с помощью выражения, аналогичного предложенному ранее [16]:

$$J_{RE-TM} = \frac{E_1 - E_2}{4(g_{RE} - 1)(g_{TM} - 1)j_{RE}j_{TM}Z_{RE-RE}Z_{TM-TM}} \quad (2)$$

Здесь j_{RE} — полный момент ионов в подрешетке RE-элементов, j_{TM} — полный момент ионов в подрешетке переходных элементов, E_1 и E_2 — полные энергии параллельного и антипараллельного состояний. В формуле (2) в качестве полного момента j_{RE} ионов в подрешетке RE-элементов было использовано среднее значение, вычисленное по формуле

$$j_{RE} = j_{NdDy}(1 - x) + j_{Sm}x,$$

где x — атомная доля ионов самария, j_{Sm} — полный момент ионов самария, j_{NdDy} — среднее значение полных моментов ионов неодима и диспрозия. В качестве g -фактора ионов в подрешетки RE-элементов было использовано среднее значение, вычисленное по формуле

$$g_{RE} = g_{NdDy}(1 - x) + g_{Sm}x,$$

где g_{Sm} — g -фактор ионов самария, g_{NdDy} — среднее значение g -факторов ионов неодима и диспрозия. Чем выше доля самария, тем ниже средний полный момент ионов в подрешетке RE-элементов, а значит, выше абсолютное значение интеграла межподрешеточного обменного взаимодействия (см. рис. 5а). На рис. 5а сплошной линией показана аппроксимация выражением (2). Полный момент $j_{TM} = 1$ и g -фактор $g_{TM} = 2$ ионов железа и кобальта в подрешетке переходных элементов, полный момент $j_{Sm} = 5/2$ и g -фактор $g_{Sm} = 2/7$ ионов самария в подрешетке RE-элементов, а также $j_{NdDy} = 5.65$ были фиксированными. Среднее значение полных моментов ионов неодима и диспрозия было оценено по формуле

$$j_{NdDy} = \frac{x_{Nd}j_{Nd} + x_{Dy}j_{Dy}}{x_{Nd} + x_{Dy}},$$

где $j_{Nd} = 9/2$ — полный момент ионов неодима, $j_{Dy} = 15/2$ — полный момент ионов диспрозия, $x_{Nd} = 0.552$ — атомная доля ионов неодима, $x_{Dy} = 0.344$ — атомная доля ионов диспрозия. Варьируемыми параметрами при этом были g_{NdDy} и $(E_1 - E_2)/4Z_{RE}Z_{TM}$. Из аппроксимации были определены величины $g_{NdDy} = 1.03$,

$(E_1 - E_2)/4Z_{RE}Z_{TM} = -0.2$ эВ. Значение g_{NdDy} , полученное из аппроксимации, близко к ожидаемому значению 0.86, вычисленному по формуле

$$g_{NdDy} = \frac{x_{Nd}g_{Nd} + x_{Dy}g_{Dy}}{x_{Nd} + x_{Dy}},$$

где $g_{Nd} = 8/11$ — g -фактор ионов неодима, $g_{Dy} = 4/3$ — g -фактор ионов диспрозия.

Возможное объяснение роста эффективного параметра обмена J_{RE-TM} по мере увеличения концентрации самария может заключаться в следующем. Энергия обменного взаимодействия иона самария с окружающими другими ионами может быть записана в виде

$$H_{RE-TM} = - \left(J_{RE-TM} \frac{g_{Sm} - 1}{g_{Sm}} \right) \boldsymbol{\mu}_{Sm} \cdot \mathbf{S},$$

где $g_{Sm} = 2/7$, $\boldsymbol{\mu}_{Sm}$ — оператор магнитного момента ионов самария, \mathbf{S} — оператор спина окружающих ионов. Таким образом, множитель $(g_{Sm} - 1)/g_{Sm}$ в 2.5 раза увеличивает эффективный параметр обменного взаимодействия при прочих равных условиях.

Источником коэрцитивной силы в магнитах семейства RE₂TM₁₄V является образование зародышей фазы обратной намагниченности [17]. Коэрцитивная сила в рамках этого механизма зависит от температуры по линейному закону [18]:

$$H_c = \frac{\alpha}{V_a^{1/3} \mu_0 M_s} - \frac{\beta M_s}{\mu_0} - \frac{25k_B T}{V_s \mu_0 M_s}, \quad (3)$$

где V_a — активационный объем перемагничивания, определенный из экспериментов по измерению магнитной вязкости, μ_0 — магнитная постоянная, α и β — постоянные коэффициенты. Хотя данные об активационном объеме не были получены, что не позволяло однозначно определить коэффициенты α и β , аппроксимация зависимости $H_c(T)$ формулой (3) показала удовлетворительное согласие с теорией для фазы 2-14-1 (см. рис. 3б). В то же время для фазы 2-2-1 зависимость $H_c(T)$ была существенно нелинейной (см. рис. 3б).

Другим фундаментальным физическим свойством магнитных сплавов является магнитная анизотропия. Выше на рис. 3в показана методика определения поля анизотропии H_a по линейной аппроксимации кривых намагничивания в область пересечения прямых, отвечающих кривым намагничивания вдоль легкой и трудной осей намагничивания. Выполнив эту процедуру по кривым намагничивания, полученным для разных температур, мы получили температурные зависимости $H_a(T)$.

На рис. 5б представлена температурная зависимость поля магнитной анизотропии для образца с концентрацией Sm $x = 0.81\%$. При понижении температуры от 300 до 80 К наблюдается рост поля магнитной анизотропии, после чего происходит уменьшение величины H_a . Константа магнитной анизотропии является аддитивной величиной, поэтому она определяется суммой вкладов отдельных RE-ионов. ТМ-ионы вносят небольшой вклад в анизотропию, изменением которого при небольшом добавлении самария мы пренебрегали. Немонотонная зависимость $H_a(T)$ может объясняться конкуренцией положительного вклада ионов Nd и Dy и отрицательного вклада ионов Sm в результирующее поле анизотропии.

Константа магнитной анизотропии RE-соединений определяется выражением [11]

$$K = -\frac{3}{2} a_J \frac{\langle r_f^2 \rangle}{a_B^2} A_2^0 [3j_z^2 - j(j+1)] N, \quad (4)$$

где a_J — коэффициент Стивенса, определяющий оператор электронного квадрупольного момента иона с заданной величиной полного углового момента ($a_J = -0.006$ для Nd и Dy, $a_J = 0.041$ для Sm [1]), a_B — радиус Бора, $\langle r_f^2 \rangle$ — средний квадрат радиуса f -оболочки ($\langle r_f^2 \rangle = 0.28 \text{ \AA}^2$ для Nd, $\langle r_f^2 \rangle = 0.20 \text{ \AA}^2$ для Dy, $\langle r_f^2 \rangle = 0.25 \text{ \AA}^2$ для Sm), A_2^0 — параметр кристаллического поля, j — полный момент иона, $N = 4.37 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ — число формульных единиц в 1 см^3 , $j_z = jB(g\mu_B H_{ex} j / k_B T)$ — проекция полного углового момента на направление магнитного поля, H_{ex} — обменное поле. В приближении двухподрешеточной модели (подрешетка Nd и Dy и подрешетка Sm) результирующее поле анизотропии образца запишется в виде

$$H_a = \frac{3}{M_s} \frac{\langle r_f^2 \rangle}{a_B^2} A_2^0 N \times \left\{ (1-x) [|a_J| (3j_z^2 - j(j+1))]^{\text{NdDy}} - x [|a_J| (3j_z^2 - j(j+1))]^{\text{Sm}} \right\}, \quad (5)$$

где $M_s \approx 9.5 \text{ кГс}$ — намагниченность насыщения. Первое слагаемое отвечает положительному вкладу в поле анизотропии подрешетки Nd и Dy, второе — отрицательному вкладу подрешетки Sm. На рис. 5б сплошной линией показана аппроксимация зависимости $H_a(T)$ выражением (5). Из аппроксимации были определены значения параметра кристаллического поля $A_2^0 = 3.88 \cdot 10^{-14} \text{ эрг}$ ($\approx 280 \text{ К}$) и обменного поля $H_{ex} = 2530 \text{ кЭ}$, которое оказалось близким к

значениям, приводимым другими авторами [1,11]. На рис. 5б штриховой и пунктирной линиями показано разложение температурной зависимости $H_a(T)$ на вклады подрешеток NdDy и Sm.

На рис. 5в представлены зависимости поля магнитной анизотропии от концентрации Sm при температурах $T = 300 \text{ К}$ и $T = 2 \text{ К}$. Обе зависимости имеют немонотонный ход. При температурах 300 и 2 К наблюдается разнонаправленное изменение поля магнитной анизотропии образцов с ростом концентрации Sm. Для описания зависимостей поля магнитной анизотропии от концентрации Sm использовали формулу, предложенную ранее [19]:

$$H_a = (1-x) H_a^{\text{NdDy}} - x H_a^{\text{Sm}} + (x-a)^2 H'_a, \quad (6)$$

где величина a определяет положение экстремума на зависимостях $H_a(x)$, рис. 5в. Первое слагаемое отвечает положительному вкладу в результирующее поле магнитной анизотропии ионов Nd и Dy, второе — отрицательному вкладу ионов Sm, третье — неаддитивному дополнительному вкладу, обусловленному взаимодействием ионов Nd, Dy и Sm. Происхождение третьего слагаемого может быть обусловлено также вкладом свободных носителей заряда в экранирование кристаллического поля. На рис. 5в сплошными линиями показаны аппроксимации выражением (6). Разнонаправленное изменение поля магнитной анизотропии образцов с ростом концентрации Sm обусловлено изменением знака третьего слагаемого в выражении (6) при переходе от 300 К ($H'_a < 0$) к 2 К ($H'_a > 0$). Изменение знака H'_a при переходе от высоких к низким температурам может быть обусловлено изменением экранировки электростатических зарядов кристаллической решетки свободными носителями заряда [20]. Изменение температуры может приводить к изменению числа носителей вблизи уровня Ферми и, как следствие, к инверсии знака H'_a .

Подтверждением описанной выше интерпретации, основанной на разделении двух магнитных фаз, являются результаты опытов по измерению температурных зависимостей действительной m' и мнимой m'' частей магнитной восприимчивости (рис. 6). На этих зависимостях имеются максимум в низкотемпературной области (при $T = 80 \text{ К}$) и широкий максимум в высокотемпературной области (при $T \approx 320 \text{ К}$). При этом положение низкотемпературного максимума не сдвигается при изменении частоты переменного магнитного поля от 1 до 1400 Гц, в то время как высокотемпературный максимум сдвигается (см. вставку на рис. 6а). Положения максимумов не совпадают с известными температура-

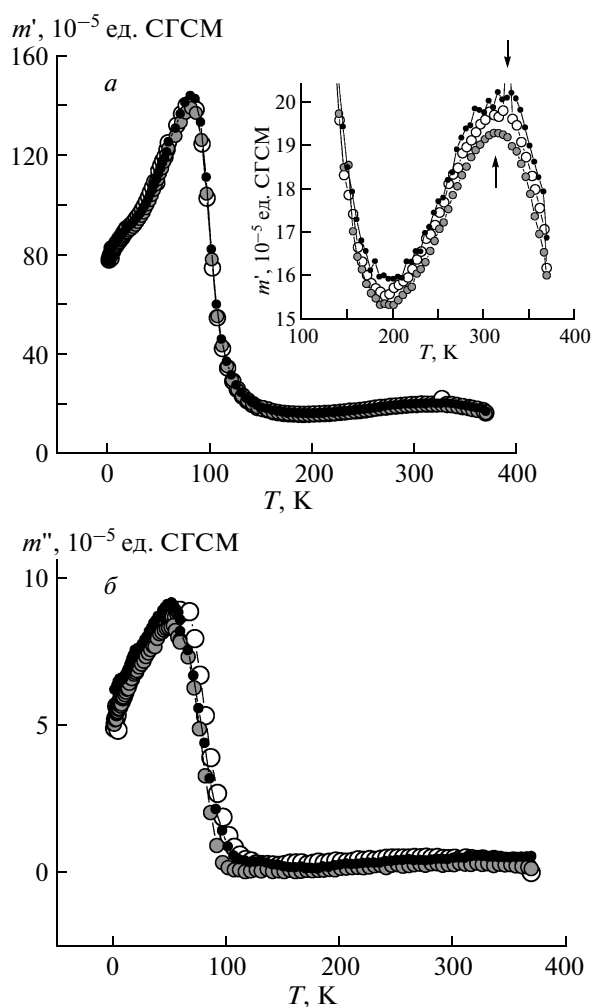


Рис. 6. Температурные зависимости действительной m' (а) и мнимой m'' (б) частей магнитной восприимчивости образца с концентрацией самария $x = 0.81\%$ в переменном магнитном поле амплитудой 2 Э с частотами 1 Гц (светлые символы), 40 Гц (серые символы), 1400 Гц (темные символы). На вставке показан высокотемпературный фрагмент зависимости $m'(T)$, демонстрирующий смещение ее максимума с ростом частоты переменного поля

ми Кюри для этих сплавов (например, для фазы 2-14-1 температура Кюри $T_C = 380\text{--}390 \text{ К}$). Попытки оценить энергию активации переметалличивания фазы 2-14-1 по формуле Аррениуса (в предположении наноструктурного состояния фазы) приводят к неправдоподобно высокому значению $E = 5 \text{ эВ}$, что означает неприменимость термоактивационного анализа. Отсутствие смещения максимума в низкотемпературной фазе 2-2-1 и заостренность пика на

зависимости $m'(T)$ (рис. 6а) могут свидетельствовать о спин-стекольном состоянии этой фазы.

5. ВЫВОДЫ

Разделены вклады мягкой (2-2-1) и жесткой (2-14-1) магнитных фаз в формирование магнитных свойств сплавов $(\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Dy})(\text{FeCo})\text{B}$. Установлено, что увеличение концентрации Sm приводит к уменьшению магнитного момента подрешетки RE-металлов и росту межподрешеточного обменного взаимодействия.

Обнаружена немонотонная температурная зависимость поля магнитной анизотропии, которая объясняется конкуренцией положительного вклада ионов Nd и Dy и отрицательного вклада ионов Sm в результирующее поле анизотропии. При 2 и 300 К наблюдается разнонаправленное изменение поля магнитной анизотропии с ростом концентрации Sm, что может объясняться изменением вклада свободных носителей заряда в кристаллическое поле, приводящих к экранированию точечных электростатических зарядов кристаллической решетки.

Обнаружены низкочастотные отклики мягкой (2-2-1) и жесткой (2-14-1) магнитных фаз при исследовании магнитной восприимчивости в переменном магнитном поле, однако частотные зависимости положения температурных максимумов отсутствуют для фазы 2-2-1 и слабы для фазы 2-14-1.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках соглашения о предоставлении субсидии № 14.595.21.0002 от 22.08.2014 г., уникальный идентификатор № RFMEFI59514X0002, с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания ФГУП «ВИАМ»».

ЛИТЕРАТУРА

1. J. F. Herbst, Rev. Mod. Phys. **63**, 819 (1991).
2. M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa et al., J. Appl. Phys. A **55**, 2083 (1984).
3. E. Burzo, Romanian Rep. Phys. **63**, 1316 (2011).
4. E. Burzo, Rep. Progr. Phys. **61**, 1099 (1998).
5. N. Miyamoto, K. Mamiya, and S. Nakagawa, J. Phys. Conf. Ser. **266**, 012099 (2011).
6. V. Yu. Irkhin, J. Magn. Magn. Mater. **258-259**, 228 (2003).

7. Q. Yao, W. Liu, W. B. Cui et al., J. Phys. D **42**, 035007 (2009).
8. N. H. Luong, N. P. Thuy, L. T. Ta et al., Phys. Stat. Sol. (a) **111**, 591 (1989).
9. H. Hiroyoshi, H. Yamauchi, Y. Yamauchi et al., Sol. St. Comm. **54**, 41 (1985).
10. J. Fidler and T. Schrefl, J. Appl. Phys. **79**, 5029 (1996).
11. R. Skomski and D. J. Sellmyer, J. Rare Earths **27**, 675 (2009).
12. Е. Н. Каблов, В. П. Пискорский, Л. А. Брук, в сб. *Авиационные материалы*, МИСИС, ВИАМ, Москва (2002), с. 191.
13. В. П. Пискорский, Р. А. Валеев, Н. В. Назарова и др., Горный информационно-аналитический бюллетень, МГГИ, Москва (2007), с. 185.
14. F. Vajda and E. Della Torre, J. Appl. Phys. **73**, 5833 (1993).
15. С. Тикадзуми, *Физика ферромагнетизма. Магнитные свойства вещества*, Мир, Москва (1983).
16. M. Fahnle, K. Hummler, M. Liebs, and T. Beuerle, Appl. Phys. A **57**, 67 (1993).
17. W. F. Brown, Rev. Mod. Phys. **17**, 15 (1945).
18. J. Fidler and T. Schrefl, J. Appl. Phys. **79**, 5029 (1996).
19. M. Tachiki, Progr. Theor. Phys. **23**, 1055 (1960).
20. I. S. Tereshina, S. A. Nikitin, T. I. Ivanova, and K. P. Skokov, J. Alloys Comp. **275–277**, 625 (1998).