

**Федеральное государственное унитарное предприятие
Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных
материалов**

На правах рукописи

Кучеряев Виктор Владимирович



**Элементарные процессы релаксации намагниченности
в сплавах системы RE-FeCo-B**

**01.04.17 – Химическая физика, горение и взрыв,
физика экстремальных состояний вещества**

**Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук**

**Научный руководитель:
доктор физико-математических наук, профессор Р.Б. Моргунов**

Москва – 2018

Оглавление

Введение.....	4
1. Литературный обзор	12
1.1. Спеченные магниты системы RE-TM-B.....	12
1.1.1. Фазы, входящие в состав магнитов RE-TM-B	12
1.1.2. Легирующие элементы сплавов RE-TM-B.....	19
1.2. Физические механизмы перемагничивания ферромагнетиков.....	20
1.2.1. Петля гистерезиса	20
1.2.2. Доменная структура.....	21
1.2.3. Динамика доменной стенки.....	26
1.2.4. Нуклеация фазы обратной намагниченности	29
1.2.5. Теория Нееля-Брауна для перемагничивания однодоменных частиц	32
1.3. Магнитный шум	35
1.3.1. Скачки Баркгаузена	35
1.3.2. Спектр магнитного шума и статистическая информация	41
1.4. Магнито-силовая микроскопия магнитов	44
1.5. Метод кривых перемагничивания первого порядка.....	48
1.5.1. Физические основы метода кривых перемагничивания первого порядка.....	48
1.5.2. Анализ диаграмм, полученных методом кривых перемагничивания первого порядка	51
1.6. Временная и температурная стабильность намагниченности сплавов RE-TM-B	54
1.7. Выводы по главе 1	59
2. Экспериментальные методы и исследуемые образцы	61
2.1. Методика эксперимента	61
2.1.1. СКВИД магнетометрия	61
2.1.2. Магнитно-силовая микроскопия	63
2.2. Исследуемые образцы	65

2.2.1. Получение высококоэрцитивных магнитотвердых материалов системы RE-TM-B.....	65
2.2.2. Химический, фазовый состав и основные магнитные свойства исследуемых образцов.....	70
3. Влияние примеси Sm на скачки размагничивания в магните (NdDy)(FeCo)B	74
3.1. Условия наблюдения скачков размагничивания	74
3.2. Статистический анализ скачков размагничивания.....	79
Выводы по главе 3.....	83
4. Доменная структура магнитов (NdDy)(FeCo)B	84
4.1. Энергия доменной стенки в магните (NdDy)(FeCo)B.....	84
4.2. Ширина и тип доменной стенки в магните (NdDy)(FeCo)B	87
4.3. Выводы по главе 4	93
5. Вклады магнитных фаз в FORC магнита (NdDy)(FeCo)B	94
5.1. Построение FORC магнита (NdDy)(FeCo)B.....	94
5.2. Анализ распределения FORC магнита (NdDy)(FeCo)B	96
5.3. Выводы по главе 5	102
6. Влияние примеси Gd на магнитокристаллическую анизотропию спеченных магнитов (PrDy)(FeCo)B.....	103
6.1. Применимость теории Callen-Callen при расчете зависимости константы анизотропии в магнитных материалах	103
6.2. Влияние технологии изготовления и микролегирования Gd на константу анизотропии в магнитах (PrDy)(FeCo)B.....	105
6.3. Выводы по главе 6	114
Заключение	115
Список используемых источников.....	117

Введение

Сплавы NdFeB широко известны как сверхсильные постоянные магниты с самым высоким энергетическим произведением $(BH)_{\max}$ [1]. Остаточная индукция в серийных магнитах из сплава на основе NdFeB близка к теоретическому максимуму, рассчитанному для основной магнитной фазы (ОМФ) $Nd_2Fe_{14}B$ (фаза 2-14-1). Вариации свойств магнитов достигается за счет легирования сплава редкоземельными и переходными металлами. При таком легировании образуются магнитные фазы, отличные от ОМФ, вносящие вклад в намагниченность образца. Методом кривых перемагничивания первого порядка (First Order Reversal Curve (FORC)) [2,3] устанавливают поля переключения намагниченности и поля взаимодействия в магнитной системе, состоящей из зерен ОМФ и иных фаз (1-2, 1-5, 1-4-4, 1-4-1 и др.). Взаимодействие этих объектов многообразно и определяет механизмы перемагничивания и временную стабильность магнитов.

Общепризнанным фактом является существование зародышей обратной намагниченности, рост которых приводит к перемагничиванию ОМФ [4]. Наряду с этим имеет место движение доменных стенок, однако об их природе и свойствах имеются весьма противоречивые сведения [5-7], которые требуют дополнительных данных. В настоящее время в навигационных приборах применяются магниты $(PrDy)(FeCo)B$, при этом температурный коэффициент индукции таких магнитов в интервале температур от -60 до $+80$ °C составляет $\sim 5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Как правило, исследование магнитных свойств редкоземельных магнитов сводится к определению макроскопических параметров, относящихся к равновесным состояниям намагниченности (коэрцитивная сила, остаточная намагниченность, магнитная вязкость и др.). Специфика данной работы заключалась в создании таких экспериментальных условий, которые позволили бы наблюдать отдельные (элементарные) события, приводящие к перемагничиванию (скачки намагниченности, движение доменных стенок и т.п.). Обычно редкоземельная подрешетка магнитов

содержит различные элементы помимо неодима. В частности, представляет интерес замена Nd на Dy и Pr, которая увеличивает коэрцитивную силу магнита и уменьшает температурный коэффициент индукции. Поэтому для исследования элементарных процессов магнитной релаксации нами были выбраны две системы (NdDy)(FeCo)V и (PrDy)(FeCo)V. Здесь подразумеваются скачки Баркгаузена, визуальные наблюдения доменной структуры и гистероны на карте кривых размагничивания FORC, позволяющие доказательно развивать представления о магнитной релаксации постоянных магнитов.

Актуальность диссертационной работы обусловлена тем обстоятельством, что совершенствование редкоземельных магнитов путем оптимизации их химического состава и термообработки достигло максимально возможных результатов и вряд ли позволит существенно улучшить свойства магнитов. Вместе с тем, исследования магнитной структуры, параметров доменов и доменных стенок и фазы обратной намагниченности, элементарных процессов перемагничивания довольно редки. Управление этими факторами может привести к улучшению магнитных свойств.

Степень разработанности темы исследований. Постоянные магниты семейства RE-TM-V были открыты в 80-х [8]. На сегодняшний день такие магниты представляют собой усовершенствование исходной версии NdFeB [9] и по многим характеристикам (энергетическое произведение, остаточная намагниченность, временная стабильность и др.) остаются непревзойденными. Дальнейшее совершенствование таких магнитов возможно только при понимании элементарных процессов, таких как движение доменной стенки, нуклеация фазы обратной намагниченности, скачки намагниченности и т.д. Одним из методов изучения динамики размагничивания магнитов RE-TM-V является измерение и анализ временных зависимостей магнитного момента $M(t)$ в нулевом или отличном

от нуля магнитном поле, направленном против исходной намагниченности. Несмотря на большое число публикаций, посвященных исследованию сплавов RE-TM-B [10-11], элементарные процессы перемагничивания этих сплавов до сих пор остаются мало изученными, хотя именно эти процессы определяют пригодность магнитов для практических применений. Другим распространенным методом исследования магнитной структуры является наблюдение распределения намагниченности у поверхности образца методом магнитной силовой микроскопии (МСМ), который дает представление о размерах доменов, типе и свойствах доменных стенок, намагниченности зерен и ориентации главных осей их намагниченности [7, 12-14]. В отношении магнитов NdFeB такие методы были успешно применены [15-18], в то время, как о магнитной структуре других магнитов семейства RE-TM-B в литературе имеется мало информации. Так же интерес представляет внутренние взаимодействия в магнитной системе, состоящей из ансамблей намагниченных частиц (зерен) и разделенных на области намагничивания (домены и фаза обратной намагниченности). Развита математическая методика извлечения физической информации из частичных петель гистерезиса, причем довольно универсальные и пригодные не только в магнетизме [2, 3, 19]. Применение FORC для анализа магнитных свойств постоянных магнитов системы RE-TM-B показало продуктивность этого подхода [20, 21]. Однако, применение FORC для разделения и анализа вкладов в намагниченность магнитов RE-TM-B со сложным химическим и фазовым составом изучено слабо.

Цели исследования заключались в установлении вкладов магнитных фаз в перемагничивание, определении типа и количественных характеристик доменов и доменных стенок и статистических закономерностей их движения в процессе магнитной релаксации спеченных магнитов (NdDy)(FeCo)B, а также в установлении закономерностей температурных вариаций магнитной анизотропии в магнитах (PrDy)(FeCo)B.

Задачи исследования:

1. Экспериментальное наблюдение и корреляционный анализ стохастических скачков магнитной релаксации магнитов $(\text{NdDy})(\text{FeCo})\text{B}$, а также влияния микродобавок Sm на непрерывную и скачкообразную компоненты размагничивания.
2. Измерение и анализ магнитной структуры $(\text{NdDy})(\text{FeCo})\text{B}$ и ее эволюции в магнитном поле методом магнито-силовой микроскопии.
3. Получение диаграммы FORC (кривых перемагничивания первого порядка) для разделения вкладов в намагниченность различных фаз в $(\text{NdDy})(\text{FeCo})\text{B}$.
4. Установление применимости теории Callen-Callen для описания температурной зависимости магнитной анизотропии в спеченных магнитах $(\text{PrDy})(\text{FeCo})\text{B}$ и $(\text{GdPrDy})(\text{FeCo})\text{B}$, приготовленных различными способами.

Методология и методы исследования

Магниты $(\text{NdDy})(\text{FeCo})\text{B}$ получены методом прессования порошка в магнитном поле с последующим спеканием в вакуумной печи. Магниты $(\text{PrDy})(\text{FeCo})\text{B}$ получены методом компактирования быстрозакаленного порошка с последующей обратной экструзией. Статические и динамические магнитные свойства исследованы методом СКВИД-магнетометрии. Микрорентгеноспектральный анализ образцов проведен на установке EVOMA 10 CarlZeiss оснащённом энергодисперсионным спектрометром «X-Max». Изображения магнитной структуры в образцах были получены с помощью атомного силового микроскопа Aist-NT SmartSPM. Аналитические и графические расчеты произведены в следующих программах: Igor Pro 7, Origin Pro 2015, Wavelet Pro, MATLAB 2014, Thixomet Pro.

Научная новизна:

1. В работе использованы новые функциональные магниты $(\text{NdDy})(\text{FeCo})\text{B}$, изготовленные при участии соискателя для прецизионной навигационной техники с заданными требованиями температурной

стабильности, более высокими, чем в ранее изученных объектах на основе NdFeB.

2. Обнаружены и исследованы скачки размагничивания аномальной длительности (10-100 с) или соответствующей ультранизкой частоты (0.1-0.01 Гц). Этим полученные результаты отличаются от известных публикаций, посвященных шуму Баркгаузена в высокочастотной полосе от 1 кГц до 10 МГц, выполненных преимущественно в сплавах NdFeB. Обнаружен «белый» шум, который ранее предсказан теоретически. В высокочастотных экспериментах обнаруживается только «розовый» шум.

3. По изображениям магнитного рельефа, полученным магнито-силовой микроскопией, установлено изменение ширины и энергии доменных стенок в сплаве (NdDy)(FeCo)B по сравнению со сплавом Nd(FeCo)B. Выявлены отличия магнитной структуры исследуемых сплавов от Nd(FeCo)B и NdFeB, широко обсуждаемых в литературе.

4. Построено поле распределения параметров частичных петель магнитных гистерезисов, позволяющих разделить вклады двух фаз 1-4-1 и 2-14-1 в диаграмму FORC в сплаве (NdDy)(FeCo)B. Эта интерпретация диаграммы FORC согласуется с независимыми данными, рассчитанными из распределения зерен ОМФ по размеру.

5. Представления о непрерывной магнитной релаксации редкоземельных магнитов дополнены и расширены данными о скачкообразной компоненте релаксации. Установлена ее доля и условия, при которых ее вклад становится доминирующим

Теоретическая и практическая значимость:

1. Созданы экспериментальные условия для наблюдения, накопления и обработки дискретных скачков магнитной релаксации сплавов, отвечающих лавинообразному смещению больших ансамблей доменных стенок. Это сделало возможным анализ процессов перемагничивания с помощью известных статистических методов, позволивших обнаружить влияние

самария на параметры спектра мощности скачков переманничивания в диапазоне ультранизких частот.

2. Поставлены в соответствие друг другу процессы переманничивания, наблюдаемые при анализе доменной структуры методом атомной силовой микроскопии и при анализе скачков магнитного момента в процессе магнитной релаксации сплавов.

3. Разделены вклады фаз 2-14-1 и 1-4-1 в диаграмму FORC путем сравнения поля распределения частичных петель магнитных гистерезисов с распределением коэрцитивной силы в зависимости от среднего диаметра зерна ОМФ в сплаве (NdDy)(FeCo)B.

4. Получены объяснения отклонений температурного поведения магнитной анизотропии от теории Callen-Callen первого порядка теории возмущений.

5. Проведены измерения магнитного шума, доменной структуры материалов, созданных при участии автора в лаборатории ФГУП «ВИАМ». Проведенный анализ дает почву для понимания эксплуатационных свойств магнитов (NdDy)(FeCo)B и установления роли доменной структуры и элементарных процессов ее изменения в формировании этих свойств.

6. Примесь Sm значительно изменяет спектр магнитного шума и магнитную релаксацию магнитов и может быть использована для управления этими процессами и выполнения заданных требований к временной стабильности магнитов.

7. Полученные диаграммы FORC магнита (NdDy)(FeCo)B позволяют маркировать вклады различных фаз в зависимости от типа магнита, его химического и фазового состава и способа его приготовления.

Положения, выносимые на защиту:

1. Магнитная релаксация реализуется путем непрерывного изменения магнитного момента и скачками намагниченности, которые возникают в

результате смещения крупных ансамблей доменных стенок Блоха в (NdDy)(FeCo)B в постоянном магнитном поле от 9 кЭ до 10 кЭ при 300 К.

2. Параметры магнитных доменов (средний диаметр домена - 2.69 мкм, ширина доменной стенки - 3 нм, энергия доменной стенки - 36 эрг/см²), константа анизотропии $9.4 \cdot 10^7$ эрг/см³ и обменного взаимодействия $8.6 \cdot 10^{-7}$ эрг/см основной магнитной фазы (NdDy)(FeCo)B, необходимые для установления числа доменных стенок, участвующих в скачках магнитного момента.

3. В перемагничивании образца (NdDy)(FeCo)B участвуют две фазы 2-14-1 и 1-4-1, которые различаются полем переключения намагниченности. Релаксационные процессы в этих фазах влияют на диаграмму FORC.

4. Добавки Sm уменьшает мощность «белого» шума, соответствующего скачкам размагничивания сплава (NdDy)(FeCo)B, в два раза.

5. Примесь Gd приводит к отклонению температурного поведения магнитной анизотропии (PrDy)(FeCo)B от предсказанного теорией Callen-Callen в первом порядке и описывается с помощью этой теории 2-го и 3-го порядков возмущения.

Достоверность и обоснованность: полученных результатов обеспечивается: сопоставимостью полученных в работе данных о магнитной анизотропии, намагниченности и коэрцитивной силе с данными работ других авторов для аналогичных систем; воспроизводимостью и статистическим анализом полученных результатов, независимой экспертизой и рецензированием статей в международных журналах.

Апробация работы:

1. Moscow International Symposium on Magnetism (Москва, 2017).
2. Новое в магнетизме и магнитных материалах (Москва, 2018).
3. ICAUMS 2018. The 5th International Conference of Asian Union of Magnetic Societies (Jeju, Korea, 2018).

4. Material Analysis and Processing in Magnetic Fields (Grenoble, France, 2018).

Публикации автора по теме диссертации

По теме диссертации опубликовано 7 статей в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК и индексируемых в Scopus и Web of Science, а также 4 тезиса докладов на международных научных конференциях.

Личный вклад автора

Автором диссертационной работы были проведены измерения зависимостей намагниченности образцов от поля и времени на СКВИД магнетометре. Выполнен статистический анализ скачков размагничивания, проведен анализ распределения градиента магнитного поля вблизи поверхности спеченных магнитов, построена диаграмма FORC и проведен ее анализ. Определены ключевые параметры намагничивания образцов: коэрцитивная сила, остаточная намагниченность и намагниченность насыщения, исследована взаимосвязь полученных результатов магнитных измерений с результатами работ других авторов. Постановка задач, интерпретация полученных результатов и формулировка выводов исследования осуществлялись совместно с научным руководителем и соавторами публикаций. Автор также принимал непосредственное участие в изготовлении исследуемых образцов по всей технологической цепочке: выплавка, дробление, помол, прессование и спекание магнитов, а так же в планировании эксперимента и написании статей.

1. Литературный обзор

1.1. Спеченные магниты системы RE-TM-B

Магниты на основе системы RE-TM-B были открыты в начале 80-х годов XX века, а первые результаты исследований были опубликованы в 1984 году двумя независимыми группами исследователей. В работе [22] описано получение магнитного материала методом быстрой закалки из расплава, в то же время, в статье [8] такой материал получили методом порошковой технологии. Магнитные фазы в этих материалах были одинаковы, а микроструктура отличалась. Магнитный материал, полученный по технологии быстрой закалки из расплава, обладал нанокристаллической структурой, при этом порошковая технология позволила получить магнит с микрокристаллической структурой [23]. В настоящее время порошковая технология является наиболее распространенной, так как является самой эффективной при массовом производстве. Процесс быстрой закалки из расплава используется исключительно для производства наноструктурированного или рентгеноаморфного порошка для производства магнитов из сплавов системы RE-TM-B методами пластической деформации.

1.1.1. Фазы, входящие в состав магнитов RE-TM-B

Свойства порошковых магнитов системы RE-TM-B зависят от микроструктуры и характеров выделения основной магнитной и зернограницных фаз. Оптимальная структура таких магнитов состоит из основной магнитной фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и зернограницной фазы богатой Nd и небольшими включениями боридов [24]. На рисунке 1.1 показано изображение микроструктуры магнита системы RE-TM-B, полученное с использованием СЭМ. Серые зерна состоят из основной магнитной фазы. На границах зерен располагается фаза, богатая Nd. Белым цветом на границах трех зерен отображены оксиды неодима.

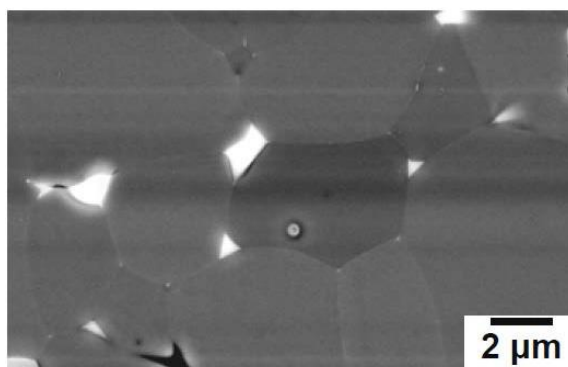


Рисунок 1.1 – Микроструктуры магнита системы RE-TM-B представлена темными зернами основной магнитной фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и светлой межзеренной фазой. Изображение получено методом сканирующей электронной микроскопии при комнатной температуре [25]

Намагниченность материала объясняется законами квантовой механики, которая описывает магнитные свойства атомов. Атомы Fe и редкоземельных металлов образуют структуру с намагниченностью. [23]. Взаимная упорядоченность спинов определяется обменным взаимодействием, ориентация намагниченности по отношению к кристаллографической оси определяется спин-орбитальным взаимодействием.

Фаза $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ имеет тетрагональную кристаллическую решетку [1] с одноосной анизотропией, которая является осью легкого намагничивания. Элементарная ячейка фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ представлена на рисунке 1.2.

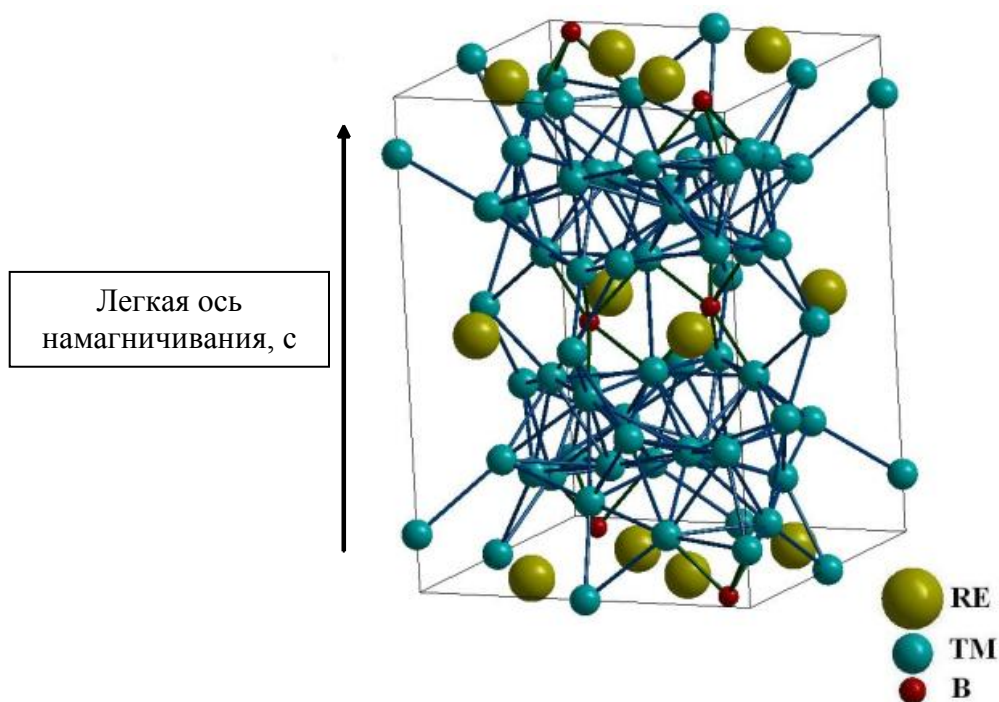


Рисунок 1.2 – Кристаллическая структура фазы $\text{RE}_2\text{TM}_{14}\text{B}$ [1]

Понятие одноосной кристаллической анизотропии в $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ означает наличие одной оси, намагниченность в доль которой наиболее выгодно. Таким образом, в однодоменной частице существуют два энергетически выгодных направления намагниченности вдоль оси c и в обратном направлении, рисунок 1.2.

В процессе прессования порошка RE-TM-B все зерна ориентируются осью легкого намагничивания параллельно направлению действия внешнего магнитного поля. Таким образом получают магниты с магнитной текстурой, в которых ориентация главных осей намагничивания микрочастиц более менее распределяется в одном направлении.

Фаза $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, или фаза 2-14-1, определяет магнитные свойства материала. Следует отметить, что зернограничная фаза также вносит весомый вклад в коэрцитивную силу магнита. Функция зернограничной фазы заключается в изоляции зерен основной магнитной фазы и предотвращении межзеренного перехода доменных стенок. В хорошо изолированных зернах процессы размагничивания ограничены магнитной релаксацией внутри

зерна. Это происходит потому, что радиус действия обменного взаимодействия оказывается меньше ширины межзеренного пространства. Магнитным «изолятором» в данном случае является парамагнитная фаза, богатая Nd, присутствующая на границах зерен. Так как Nd является металлом склонным к окислению, зачастую данная фаза является оксидом Nd_xO_y . На рисунке 1.1 представлена фотография магнита, в которой зерна основной магнитной фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ разделены прослойкой фазы, богатой неодимом. Такой тип микроструктуры должен весьма эффективно предотвращать зарождение фаз обратной намагниченности [25].

В работах [26, 27] показано, что прослойка Nd фазы, обогащенной медью, на границе зерна имеет следующий химический состав: $\text{Nd}_{30}\text{Fe}_{45}\text{Cu}_{24.1}\text{B}_{0.9}$. Добавление Cu улучшает пластичность выделений зернограницных фаз и спекаемость магнита. В некоторых случаях наблюдалось обволакивание зерна фазами, богатыми Cu и Nd. Метод рентгеноспектрального анализа показал что, слой фазы, обогащенной медью, обладает толщиной в 2 нм и находится между фазой 2-14-1 и слоем фазы, обогащенной Nd, рисунок 1.3.

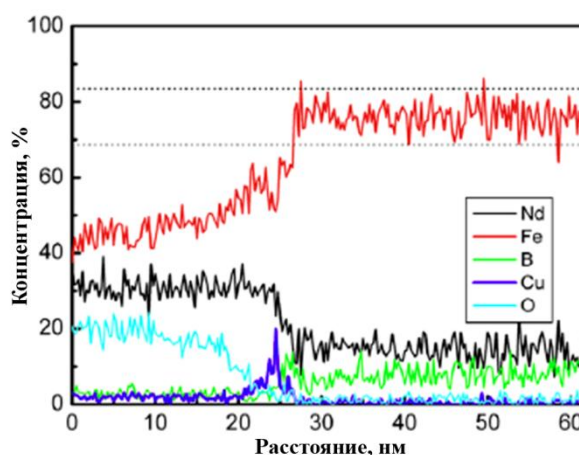


Рисунок 1.3 – Изменение химического состава при сканировании в перпендикулярном направлении относительно границы зерна. Прослойка $\text{Nd}_{30}\text{Fe}_{45}\text{Cu}_{24.1}\text{B}_{0.9}$ наблюдается в интервале от 23 нм до 25 нм [27]

Кристаллическая структура на границе зерна и фазы, обогащенной Nd, зависит от процентного содержания кислорода. С увеличением содержания кислорода структура межзеренной фазы меняется следующим образом: ГПУ (твердый раствор) $\rightarrow$ ГЦК (NdO) $\rightarrow$ ГПУ (Nd₂O₃) [28]. Оксиды Nd склонны к выделению на границах трех зерен. Уменьшение коэрцитивной силы магнита системы RE-TM-B с размером зерна основной фазы менее 3 мкм вызвано неравномерным распределением NdO по границе зерна. Объемная доля оксида Nd растет с уменьшением размера зерна [29]. Поэтому способность к равномерному обволакиванию зерен обретает все большую важность с уменьшением размеров зерен, так как общая поверхность границ зерен увеличивается.

Коэрцитивная сила порошковых магнитов системы RE-TM-B составляет лишь 20 % от теоретического максимума, рассчитанного по теории Стонера-Вольфара. Это заключение можно объяснить большим количеством дефектов в районе границе зерна, приводящим к снижению магнитной анизотропии [30], данное явление называется парадоксом Брауна. В зависимости от состава зернограничной фазы ее толщина варьируется от 0.4 нм для ГЦК NdO до 1.6 нм для ГПУ Nd₂O₃. Моделирование показало, что эта искаженная область на границе зерна и поля размагничивания соседних зерен не позволяют достичь более высокого уровня коэрцитивной силы.

Помимо оксидов на границах зерен основной магнитной фазы в порошковых магнитах присутствует фаза Лавеса RE₁TM₂, которая обладает низкой намагниченностью и коэрцитивной силой. На рисунке 1.4 показана Кристаллическая структура фазы RE₁TM₂. В работе [31] показано, что формирование фазы Лавеса происходит в процессе кристаллизации сплава Nd(Fe_{0,92-x}Co_xB_{0,08})_{5,5} при значениях $x > 0.17$. Объемная доля фазы Лавеса Nd(Fe_{0,5}Co_{0,5})₂ в этом сплаве достигает 15 % при $x = 0,22$. С увеличением объемной доли фазы Лавеса происходит падение коэрцитивной силы и остаточной намагниченности.

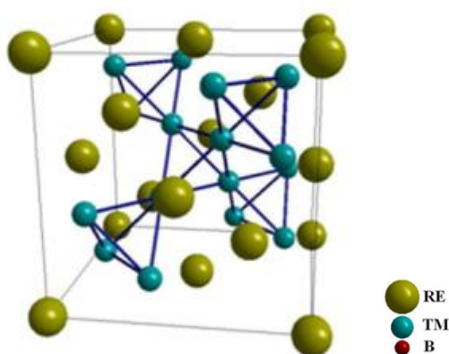


Рисунок 1.4 – Кристаллическая структура фазы RE_1TM_2 , $n = 0$

Помимо фаз Лавеса в магнитах с основной магнитной фазой 2-14-1 в зависимости от химического состава сплава могут присутствовать фазы гомологического ряда $RE_{n+1}TM_{3n+5}B_{2n}$ [32-41], которые имеют гексагональную элементарную ячейку, рисунок 1.4 и 1.5. К данному гомологическому ряду принадлежат следующие фазы: RE_1TM_5 , $RE_1TM_4B_1$, $RE_3TM_{11}B_4$, $RE_2TM_7B_3$, и $RE_1TM_3B_2$, на рисунке 1.5 в качестве примера представлена фаза $RE_1TM_4B_1$. В основном данные фазы образуются с участием Co, за исключением фазы $RE_1TM_4B_1$, в которой в качестве РЗМ присутствует Er, Tm или Lu, а переходным металлом может быть как Co, так и Fe.

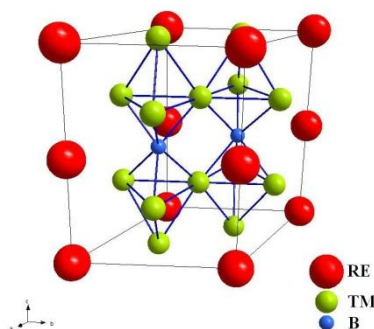


Рисунок 1.5 – Кристаллические структуры фаз $RE_1TM_4B_1$, $n = 1$

В таблице 1.1 приведены значения температуры Кюри и намагниченности насыщения вышеуказанных фаз для Gd в качестве РЗМ и Co в качестве переходного металла. Для сравнения в таблице 1 приведено соединение $Nd_2Fe_{14}B$.

Таблица 1.1 – Магнитные характеристики соединений $Gd_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$ [36]

Соединение	Температура Кюри T_C , К	Намагниченность насыщения соединения на формульную единицу μ_S, μ_B (f.u.) при 4,2 К
$GdCo_5$	1014	1,37
$GdCo_4B$	517	2,85
$Gd_3Co_{11}B_4$	460	11,9
$Gd_2Co_7B_3$	345	9,8
$GdCo_3B_2$	58	6,9
<i>$Nd_2Fe_{14}B$</i>	<i>586</i>	<i>32,1 (при 295 К)</i>

Из сравнения намагниченности насыщения из таблицы 1.1 основной вклад в магнитные свойства сплава системы RE-TM-B будет вносить фаза 2-14-1 (выделена жирным курсивом). Следует отметить, что температура Кюри будет варьироваться в пределах 10 %, а намагниченность - в пределах 40 % в зависимости от присутствия в указанных соединения различных РЗМ.

Так же в сплавах системы RE-TM-B иногда присутствует фаза $RE_1Co_2B_2$. Данная фаза имеет тетрагональную элементарную ячейку, рисунок 1.6.

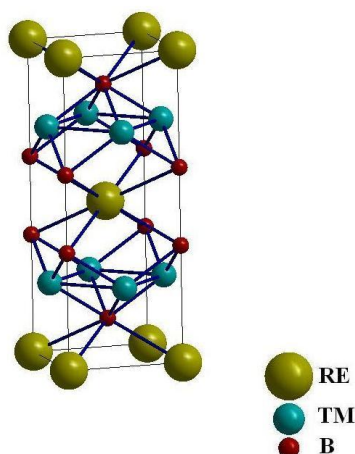


Рисунок 1.6 – Кристаллическая структура фазы $RE_1TM_2B_2$

В работе [42] установлено, что температура Кюри для этой фазы составляет 19 К, 26 К и 32 К для Tb, Gd и Nd соответственно.

1.1.2. Легирующие элементы сплавов RE-TM-B

Для легирования сплавов системы используются RE-TM-B различные химические элементы. Их можно разделить на две группы: замещения и внедрения. В работе [7] легирующие элементы разделили на четыре категории в соответствии с их возможностью замещать атомы Fe и Nd в основной магнитной фазе, S1 и S2, соответственно или образовывать зернограницные фазы совместно с Nd или B, M1 и M2 соответственно. Таким образом, структура материала будет описываться формулой $(Nd,S1)-(Fe,S2)-B:(M1,M2)$. Элементами замещения S1 являются Dy, Tb, Pr, добавки которые благоприятно сказываются на увеличении коэрцитивной силы [7, 43-45], элементы S2 (Co, Ni, Cr) замещают Fe в основной магнитной фазе, что позволяет существенно изменять спонтанную намагниченность материала, температуру Кюри и магнитную анизотропию.

При легировании сплава RE-TM-B элементами M1 или M2 может возрасти коэрцитивная сила и устойчивость к окислению. Примесными элементами M1 являются Al, Cu, Zn, Ga, Ge, Sn, которые образуют фазы M1-Nd или M1-Nd-Fe. Добавки M1 влияют на способность зернограницных фаз обволакивать зерна основной магнитной фазы в процессе спекания, что в свою очередь приводит к более равномерному их распределению и увеличению коэрцитивной силы. Добавками M2 являются Ti, Zr, V, Mo, Nb, W.

Самыми важными и широко используемыми элементами замещения являются кобальт и диспрозий. При замещения Nd на Dy увеличивается коэрцитивная сила, но снижается остаточная индукция, что является неблагоприятным эффектом. Частичная замена Fe на Co увеличивает температуру Кюри [46, 47], что в свою очередь, увеличивает температурный коэффициент индукции, однако при этом происходит снижение коэрцитивной силы. Выделения фаз с кобальтом на границах зерен

увеличивает коррозионную стойкость материала [48]. Также благоприятно на коррозионную стойкость магнитов системы RE-TM-B влияют Al и Zr.

Редкоземельные металлы можно разделить на две группы в соответствии с типом упорядочения магнитных моментов в основной магнитной фазе $RE_2TM_{14}B$ [1]. К первой группе относятся элементы La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm и Eu, их называют легкими. У этой группы РЗМ орбитальный и спиновый магнитные моменты атомов разнонаправлены. Ко второй группе элементов, так называемым тяжелым РЗМ, относятся Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y и Th. Фаза 2-14-1, образованная данными РЗМ, является ферримагнетиком, так как магнитные моменты лантаноидов и переходных металлов разнонаправлены и не компенсируют друг друга. Для тяжелых РЗМ характерна сонаправленность орбитального и спинового магнитных момента атома [49].

1.2. Физические механизмы перемагничивания ферромагнетиков

1.2.1. Петля гистерезиса

На рисунке 1.7 показана характерная петля гистерезиса постоянного магнита. Вертикальная ось соответствует намагниченности материала, а горизонтальная - внешнему магнитному полю.

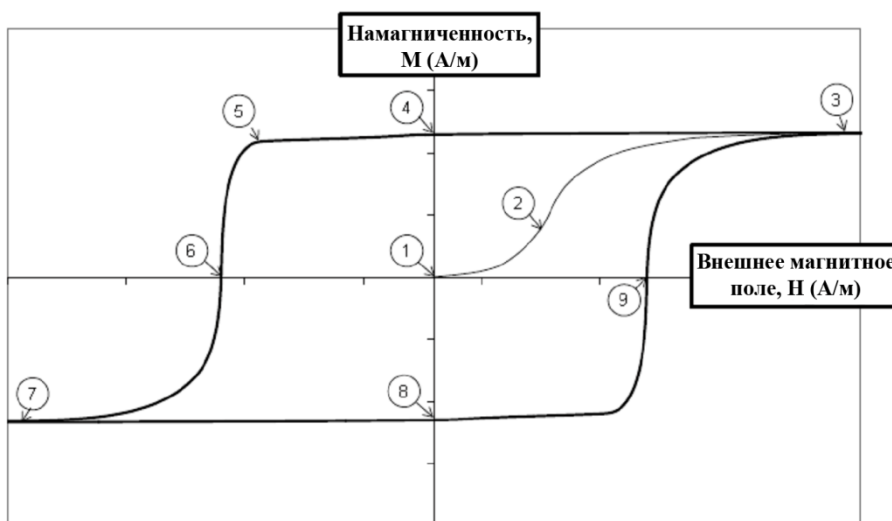


Рисунок 1.7 – Схематическое представление петли гистерезиса постоянного магнита

В точке 1 материал не намагничен и внешнее поле равно 0. При приложении магнитного поля происходит прогиб доменных стенок, закрепленных на барьерах, такое изменение намагниченности обратимо. В процессе увеличения магнитного поля намагниченность материала возрастает, точка 2, но ее рост не линеен. Происходит открепление от препятствий и движение доменных стенок, что приводит к увеличению областей, намагниченных параллельно приложенному магнитному полю. В окрестностях точки 3 отсутствуют области обратной намагниченности, при этом рост намагниченности происходит за счет доворота магнитного момента каждого зерна в сторону приложенного магнитного поля. В случае уменьшения магнитного поля значение намагниченности остается близким к уровню насыщения, даже в момент отключения внешнего магнитного поля, точка 4. Уровень намагниченности в точке с нулевым внешним полем называется остаточной магнитной индукцией материала (Br). В магнитах из сплавов системы RE-TM-B уровень намагниченности остается близким к значению остаточной магнитной индукции даже в случае приложения магнитного поля в обратном направлении. В точке 5 начинается размагничивание магнита. В тот момент, когда внешнее магнитное поле достигает значения коэрцитивной силы магнита, точка 6, намагниченность материала становится равной 0. Намагниченность в противоположном направлении начинается с увеличением обратного поля. В точке 7 происходит насыщение, по модулю соответствующее точке 3. Ключевыми свойствами постоянных магнитов являются остаточная магнитная индукция Br , которая определяет магнитное поле, создаваемое магнитом и коэрцитивная сила H_c магнита, которая определяет «сопротивление материала» размагничиванию [50].

1.2.2. Доменная структура

Гистерезис постоянных магнитов зависит от изменений в магнитной доменной структуре. Доменами являются объемы материала, в которых

магнитные моменты атомов ориентированы в одном направлении. Домены разделены доменными стенками. Формирование различных типов доменной структуры зависит от четырех факторов: обменное взаимодействие соседних атомов, магнитокристаллическая анизотропия, поля рассеяния и внешнее магнитное поле [51]. Любая система стремится достичь минимального уровня энергии, этим обусловлено формирование доменной структуры. Кристаллографическая анизотропия способствует уменьшению ширины доменных стенок. Ширина доменной δ стенки зависит от энергий обменного взаимодействия и магнитной анизотропии:

$$\begin{cases} \gamma_w = 4\sqrt{A \cdot K} \\ \delta = \pi\gamma_w / 4K \end{cases},$$

где A – константа обменного взаимодействия, K – константа анизотропии, γ_w – энергия доменной стенки.

В размагниченном состоянии (точка 1, рисунок 1.7) зерно магнита системы RE-TM-B содержит два или более домена, которые развернуты в противоположных направлениях. Такой тип доменной структуры показан на рисунке 1.8 а. Результирующее внешнее поле при этом равно нулю.

В процессе увеличения внешнего магнитного поля, параллельного направлению оси легкого намагничивания, домены, сонаправленные с полем, начинают увеличиваться в объеме путем движения доменных стенок. Обратная намагниченность падает пропорционально. Доля доменов с обратной намагниченностью падает пропорционально росту доменов, намагниченность которых параллельна приложенному полю. Доменные стенки исчезают, когда достигнуто насыщение (точка 3, рисунок 1.7), и каждое зерно является доменом, обладающим намагниченностью направленной параллельно приложенному внешнему магнитному полю, рисунок 1.8 б.

Доменная структура, представленная на рисунке 1.8 б, сохраняется при отключении внешнего магнитного поля. Энергетический профиль зерна магнита точке 4, рисунок 1.7, можно представить в виде системы с двумя одинаковыми энергетическими минимумами, соответствующими двум направлениям намагниченности, рисунок 1.9. Энергетический барьер соответствует энергии, которую необходимо затратить для формирования новой доменной стенки или для открепления существующей от границы зерна или иного барьера.

В процессе увеличения магнитного поля, направленного обратно намагниченности магнита RE-TM-B, правый энергетический минимум начинает расти, рисунок 1.9 б. Занимаемый локальный минимум (левый) больше не является энергетическим минимумом системы. При приложении поля, соответствующего коэрцитивной силе магнита H_c , локальный энергетический минимум исчезает, рисунок 1.9 в, и начинается перемагничивание материала в обратном направлении. В этот момент энергии магнитного поля достаточно для формирования доменной стенки с последующим ее движением и перемагничиванием зерна в обратном направлении.

В материале, содержащем большое количество зерен, коэрцитивная сила каждого зерна в отдельности будет немного различаться. Для некоторых зерен значение коэрцитивной силы будет достигнуто в точке 5, рисунок 1.7, а в точке шесть половина зерен будет обладать обратной намагниченностью, такая структура представлена на рисунке 1.8 в. В точке 7 все зерна будут обладать намагниченностью, направленной в противоположном направлении, соответствующем точке 3. Такой тип доменной структуры представлен на рисунке 1.8 г. Если убрать магнитное поле (точка 8), намагниченность останется, а энергетический профиль, показанный на рисунке 1.9 г, будет иметь два эквивалентных энергетических минимума, но в этот раз занимаемое положение будет соответствовать обратному

намагниченному состоянию. Такое состояние не будет нарушено до тех пор, пока внешнее магнитное поле не достигнет уровня коэрцитивной силы, точка 9. В этом случае обратное поле, равное коэрцитивной силе, увеличит локальный энергетический минимум до уровня барьера, рисунок 1.9 д.

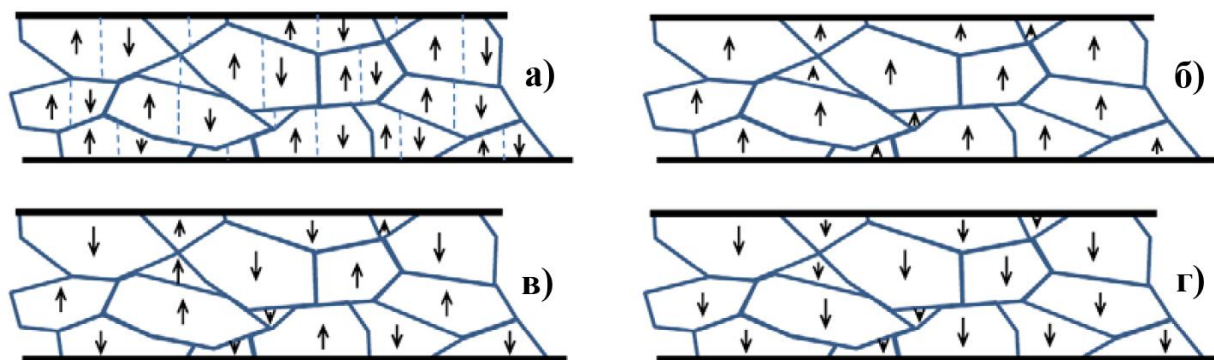


Рисунок 1.8 – Доменная структура магнита системы RE-TM-B в различных точках гистерезиса [52]



Рисунок 1.9 – Энергетические профили бистабильной системы [52]

На рисунке 1.10 представлена фотография магнитной микроструктуры магнита, сделанная с помощью микроскопии Керра при комнатной температуре, на которой видны границы, разделяющая два направления намагниченности. Данная структура характерна для термически размагниченного сплава системы RE-TM-B.

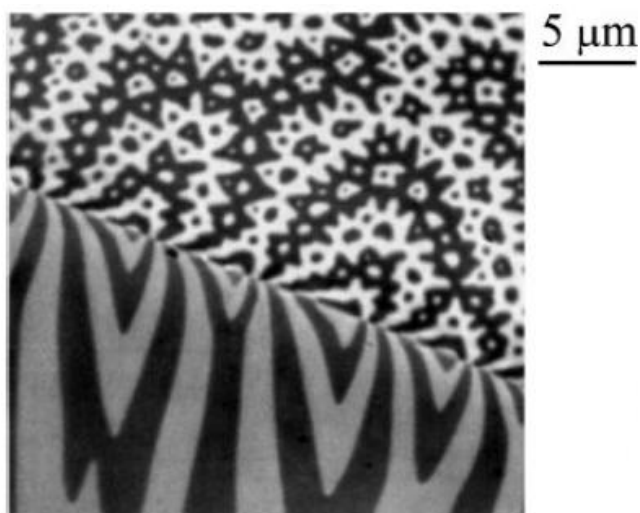


Рисунок 1.10 – Распределение намагниченности в приповерхностном слое кристаллической фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, полученное с помощью микроскопии Керра при комнатной температуре в отсутствии внешнего магнитного поля [53]

В термически размагниченном состоянии в магните системы RE-TM-B существуют мультидоменные зерна, но после намагничивания до точки насыщения доменные стенки либо исчезают либо закрепляются на границах зерен. Доменную структуру намагниченного до точки насыщения магнита очень трудно определить. В работах [54-56] проводились исследования процессов размагничивания магнитов системы RE-TM-B с использованием эффекта Керра. На рисунке 1.11 изображена микроструктура, на которой видно, что только в точке насыщения зерно является доменом [57], стрелками отмечены домены обратной намагниченности. Их количество незначительно увеличивается при уменьшении внешнего магнитного поля до нуля. По такому количеству доменов обратной намагниченности невозможно с высокой точностью произвести статистический расчет энергии доменных стенок.

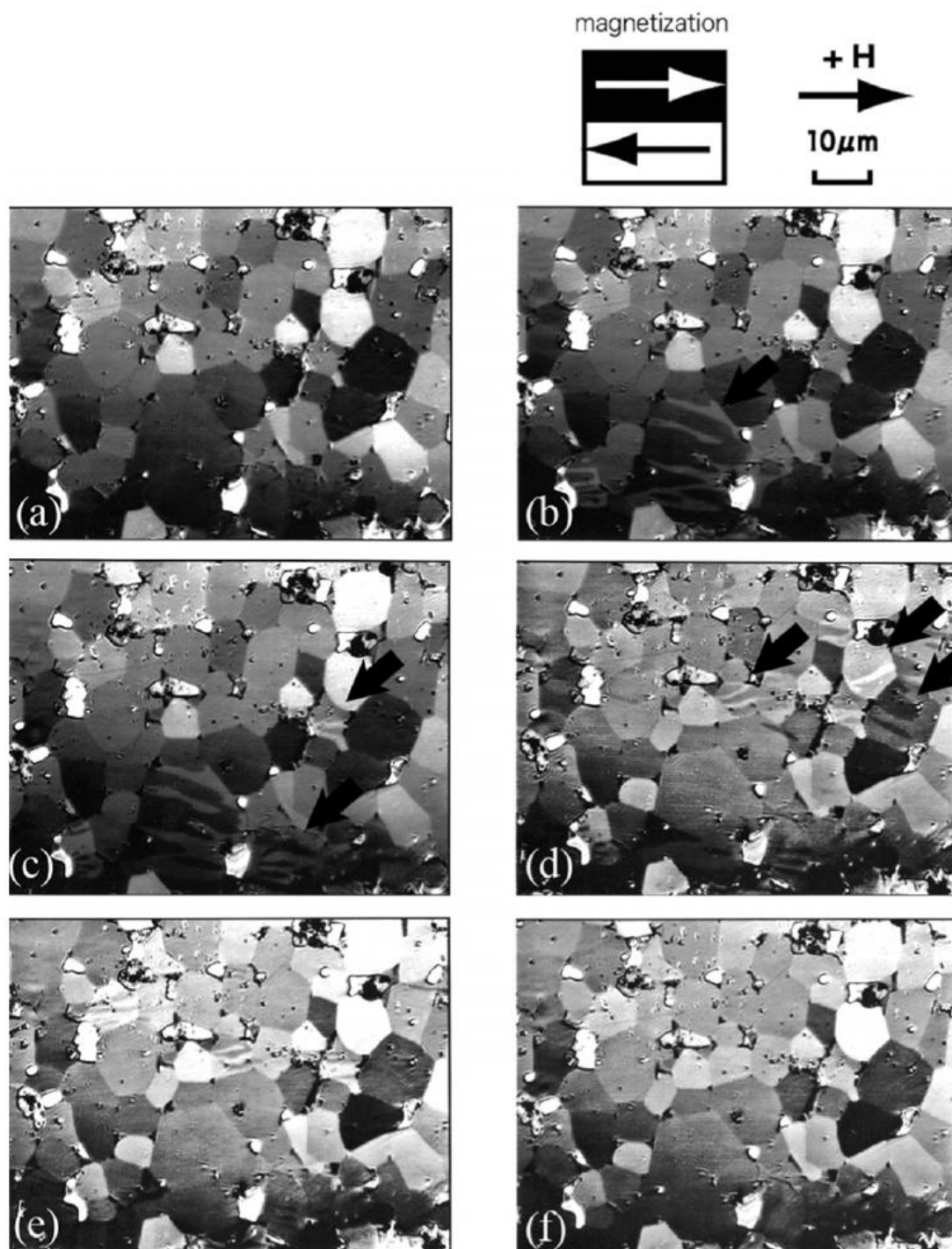


Рисунок 1.11 – Распределение намагниченности в коммерческом магните NdFeB с 1 % Dy в различных полях полученное с помощью микроскопии Керра при комнатной температуре
 a) + 14 kOe, b) + 1,1 kOe, c) + 0,8 kOe, d) 0 kOe, e) - 1,4 kOe, f) - 7,2 kOe [57]

1.2.3. Динамика доменной стенки

Существуют два механизма перемagnetизации: нуклеация фазы обратной намагниченности и движение доменных стенок. В разделе 1.2.3.

рассмотрено движение доменных стенок. Статическое положение и перемещение доменных стенок в магнитных материалах определяют важные технические характеристики магнита, такие как кривая намагничивания и петля гистерезиса [58]. С появлением новых методов воздействия на намагниченность, таких как спин-поляризованный ток [59, 60] или полностью оптическое переключение [61], произошел всплеск интереса к исследованию доменных стенок. Эти исследования позволили открыть новые перспективы для хранения данных [62] и способствовали более детальному изучению элементарных процессов, связанных с движением доменных стенок. Обычно профили намагниченности описываются с использованием моделей сплошных сред (микромагнитов) [63]. Тем не менее, все в большей степени становится очевидно, что дискретная природа кристаллической решетки может играть очень важную роль как в статическом положении, так и в динамике перемещения магнитных топологических дефектов, таких как доменные стенки [64], скирмионы [65].

В работах [66-68] было высказано предположение, что если характерная ширина доменной стенки x сравнима с параметром решетки a , она может «застрять» в определенной позиции между двух максимумов периодического потенциального рельефа плоскостей, как показано на рисунке 1.12.

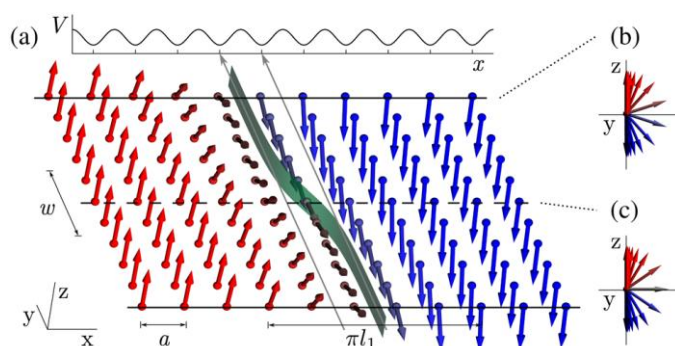


Рисунок 1.12 – Доменная стенка с перегибом в тонкой пленке с перпендикулярной анизотропией (a). Центр доменной стенки отмечен полупрозрачной полосой. Части доменной стенки по обе стороны перегиба лежат в различных областях относительно потенциала Пайерлса (b) и (c) [68]

Энергия доменной стенки, описываемая функцией положения ее центра, имеет максимумы и минимумы, определяемые периодом кристаллической решетки. Аналогичный эффект известен для дислокаций в процессе пластической деформации, который называется потенциалом Пайерлса или рельефом Пайерлса [69]. В работе [66] К.С. Новоселова экспериментально доказано существование магнитного потенциала Пайерлса в тонких пленках железоиттриевого граната (ЖИГ), который обладает большой элементарной ячейкой, содержащей 80 атомов, с относительно большой перпендикулярной анизотропией. Переходы доменных между долинами в рельефе Пайерлса были обнаружены на петле гистерезиса, которая содержит регулярно повторяющиеся ступени. В размагниченном образце при температуре около 5 К при ширине в несколько нанометров доменная стенка может быть абсолютно прямой на протяжении десятков микрон. Наблюдение скачков намагниченности подтверждает, что прямой участок доменной стенки, лежащей между максимумами рельефа Пайерлса, может достигать 1.5 мкм. Если доменная стенка имеет незначительный угол с кристаллографической плоскостью, то наименее энергозатратный вариант ее расположения будет соответствовать максимальному увеличению области, лежащей между максимумами Пайерлса путем образования перегибов, рисунок 1.12 а. Такие перегибы могут скользить вдоль доменной стенки, перемещая ее на расстояние a . Перемещение дислокации в кристаллической структуре кремния происходит с использованием схожего механизма [69, 70]. Измерения перемагничивания в переменном магнитном поле подтвердили наличие перегибов доменных стенок в тонких пленках ЖИГ [64]. Если высота потенциальных барьеров в рельефе Пайерлса значительна, то движение доменных стенок определяется скольжением их перегибов. Ключевым вопросом остается поведение перегибов при их столкновении, они либо проходят друг через друга, как солитон синус-Гордона, либо они аннигилируют. Следует отметить, что в магнитах RE-TM-B подобный

механизм движения доменных стенок не возможен из-за меньшего в разы количества атомов, содержащихся в элементарной ячейке ОМФ.

1.2.4. Нуклеация фазы обратной намагниченности

Другим механизмом магнитного гистерезиса является нуклеация доменов обратной намагниченности. В работе [71] установлено, что основным механизмом перемагничивания магнитов системы Pr-Fe-B является зарождение доменов обратной намагниченности. При этом образование зародышей происходит на поверхности разориентированных с осью легкого намагничивания зерен, где анизотропия снижена и локальное размагничивающее поле наиболее высокое. Если магнит обладает многодоменной структурой, зарождение доменов обратной намагниченности происходит внутри зерна на доменной стенке.

В 40-х годах XX века Браун предположил, что экспериментально полученные значения поля, при которых происходит нуклеация, намного ниже расчетных значений, данное явление называется парадоксом Брауна [72-74]. В работах [73-75] высказывается предположение, что данный парадокс возникает в результате выполнения расчетов для гомогенной системы и когерентного вращения спинов атомов магнетика. Установлено, что применение моделей нуклеации типа "скручивания" и "вздутие", показанные на рисунке 1.13, в некоторых случаях могут снизить расчетные значения полей нуклеации [73, 75].

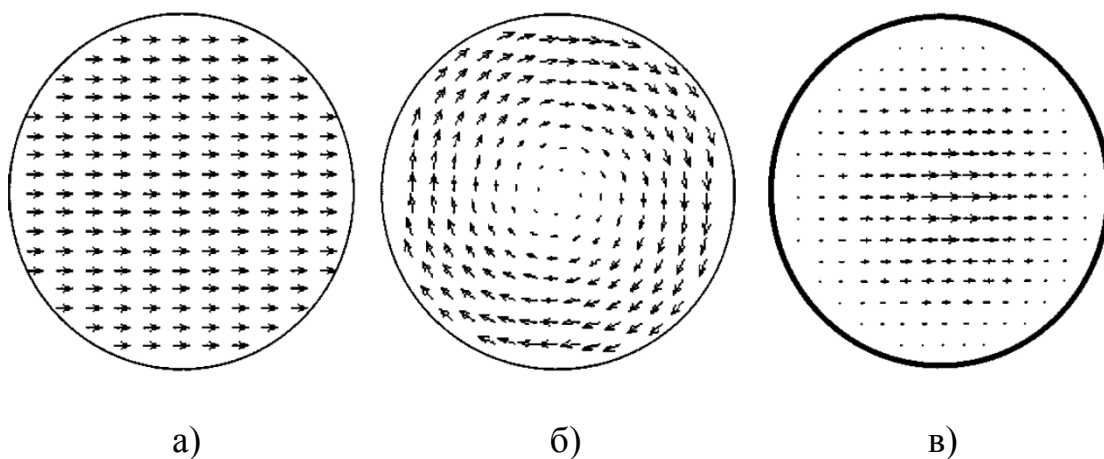


Рисунок 1.13 – Перемагничивание по моделям нуклеации типа:
 а) когерентное вращение, б) "скручивание", в) "вздутие" [76]

Выделяют четыре основных вида неоднородностей системы в спеченных магнитах [77]: 1) зерна немагнитных фаз; 2) разориентированные зерна, возникшие в результате не полного выравнивания магнитных осей в процессе спекания в магнитном поле; 3) широкая зона перехода между матрицей магнитного зерна и зернограничной немагнитной фазы. Примеры данных неоднородностей показаны на рисунке 1.14.

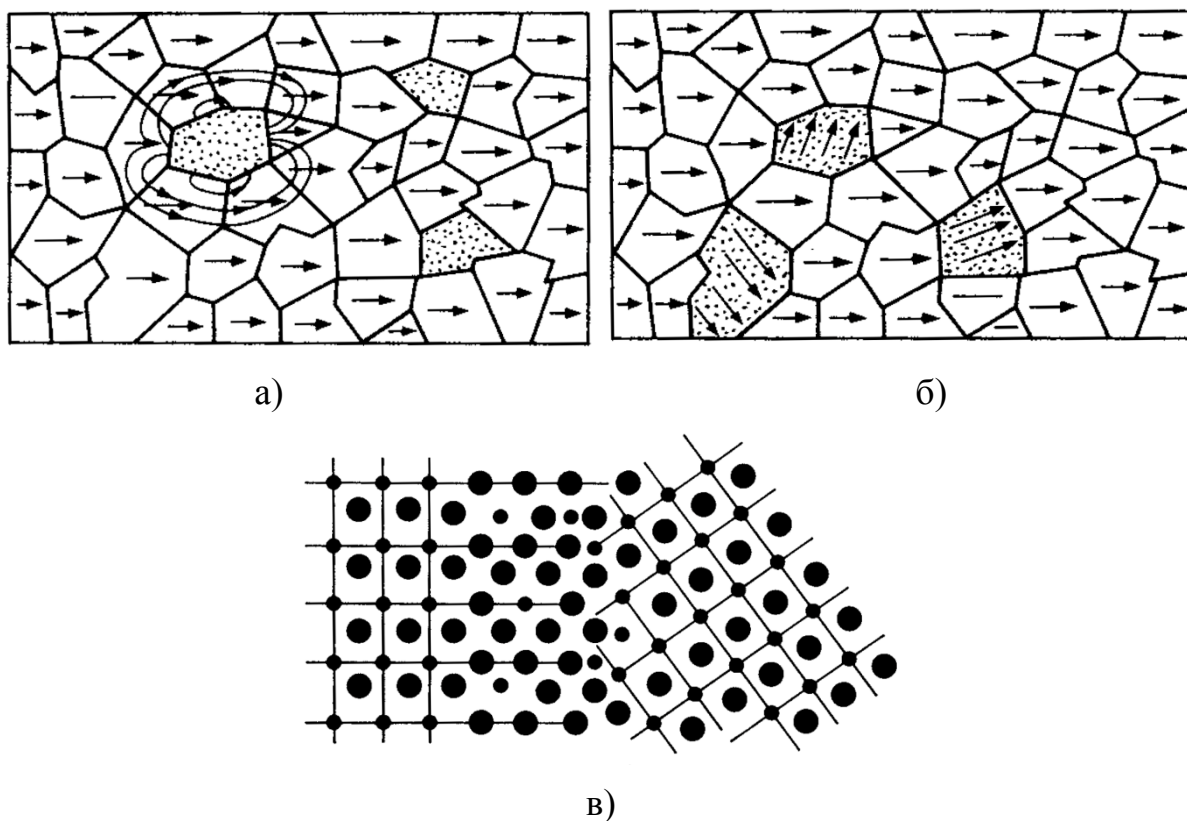


Рисунок 1.14 – Магнитные неоднородности в порошковых магнитах:
 а) зерна немагнитных фаз, б) разориентированные зерна, в) широкая зона перехода между магнитным зерном и немагнитной зернограницной фазой [77]

В основном очень трудно произвести спеченый магнит, состоящий только из двух термически стабильных фаз при отсутствии немагнитных полиэдрических зерен, так как это требует прецизионных атмосферных, стехиометрических и температурных условий при производстве [78, 79].

Как показано на рисунке 1.14 а немагнитные зерна создают поля рассеяния, направленные против спонтанной намагниченности соседних зерен, что, в свою очередь, снижает требуемые значения поля для нуклеации доменов обратной намагниченности.

Согласно рисунку 1.14 б разориентированные зерна приводят к образованию полюсов между соседними зернами, которые производят поля рассеяния, как и немагнитные зерна. Более того, поля, требуемые для

нуклеации доменов обратной намагниченности в разориентированных зернах, могут быть меньше в сравнении с зернами идеальной ориентации [80].

Иногда в спеченных магнитах зернограничные фазы могут не быть полностью немагнитными и может существовать определенная зона перехода от зерна к зернограничной фазе. В таком случае микроскопические нуклеации доменов обратной намагниченности происходят в области негомогенности магнитной фазы. Область негомогенности показана на рисунке 1.14в.

Фаза обратной намагниченности видна в микроскопии Керра в виде пятен на поверхности магнитной пленки, рисунок 1.15.

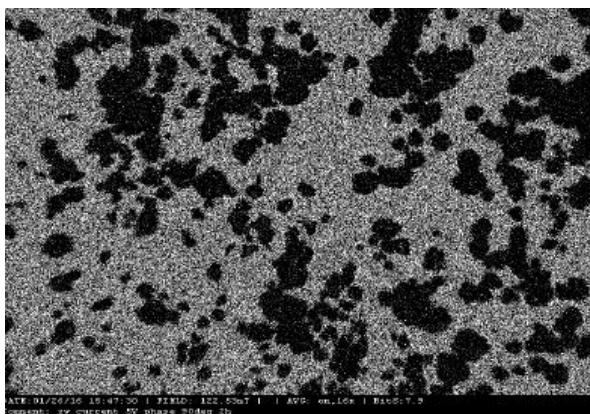


Рисунок 1.15 – Фаза обратной намагниченности в пленках Co [81]

В работе [82] показано, что основным механизмом гистерезиса в магните из сплава системы $(\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Dy})(\text{FeCo})\text{B}$ в интервале температур от 36 до 350 К является нуклеация доменов обратной намагниченности, при более высоких температурах доминирующим процессом перемагничивания является перемещения доменных стенок.

1.2.5. Теория Нееля-Брауна для перемагничивания однодоменных частиц

Долгое время в литературе доминировало мнение, что необходимым условием достижения высокой коэрцитивной силы ферромагнетиков является уменьшение размера зерна до критического размера

однодоменности. Качественный анализ причин наблюдаемого на опыте увеличения коэрцитивной силы при уменьшении размера зерна показывает, что увеличение H_c связано не с уменьшением зерна как геометрического фактора, а с изменением дефектной структуры частиц материала, рисунок 1.16 [8].

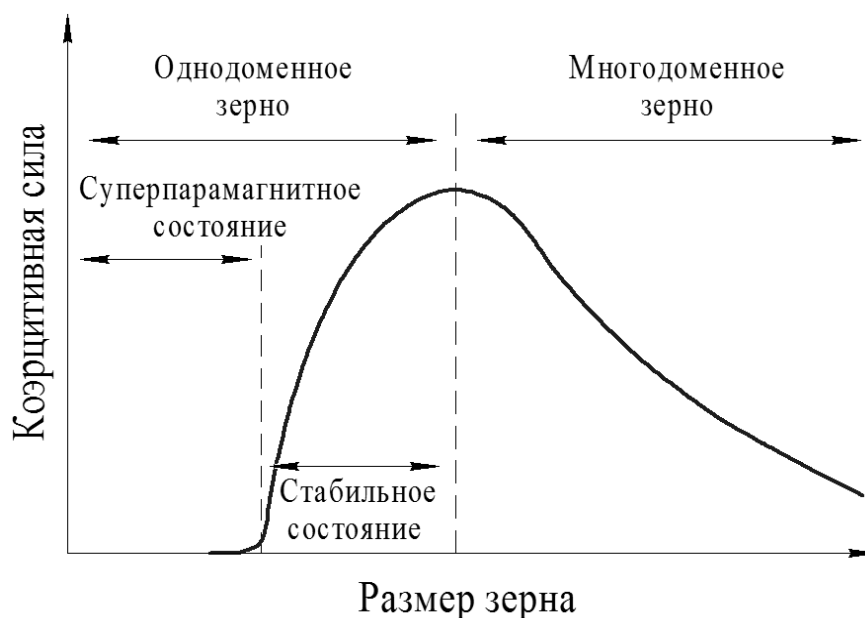


Рисунок 1.16 – Теоретическая зависимость коэрцитивной силы от размера зерен магнитного материала

При достаточно больших размерах в размагниченном состоянии магнетик содержит много доменов. Приложение небольшого магнитного поля приводит в движение доменные стенки. Уменьшение размера зерна приводит к переходу в однодоменное состояние. При этом преобладающим механизмом гистерезиса становится задержка образования и роста зародышей обратной магнитной фазы. Дальнейшее уменьшение линейных размеров приведет к переходу в состояние однодоменности, то есть к такому состоянию, когда процесс перемангничивания происходит вращением векторов магнитных моментов всех атомов. Дальнейшее уменьшение размеров частиц приводит к переходу магнетика в суперпарамагнитное состояние. Суперпарамагнитное состояние характеризуется наличием ферромагнитного упорядочения, но при высоких температурах энергия

тепловых флуктуаций становится соизмерима с энергией анизотропии частицы, и вектор намагниченности начинает хаотически менять свое направление.

Теория релаксации Луиса Нееля была создана в 1949 году [83] с целью объяснить феномен магнитной вязкости. Неель использовал свою теорию для создания модели остаточной намагниченности в однодоменных ферромагнитных минералах для объяснения того, каким образом минералы могут достоверно «помнить» геомагнитное поле.

Из-за магнитной анизотропии наночастиц их магнитный момент обычно имеет две стабильные разнонаправленные параллельные ориентации, разделенные энергетическим барьером. Стабильные ориентации намагниченности определяются осью легкого намагничивания наночастицы. При некоторой температуре есть определенная вероятность резкого разворота вектора намагниченности. Время между двумя такими разворотами называют временем релаксации Нееля τ_N . Расчет данного параметра проводят в соответствии с уравнением Нееля-Аррениуса [83]:

$$\tau_N = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right),$$

где KV высота энергетического барьера, которая определяется величиной магнитной анизотропии K и объемом частицы V , k_B - постоянная Больцмана, T - текущая температура, τ_0 - временная характеристика материала. Значения величины τ_0 для наночастиц лежат в интервале от 10^{-9} до 10^{-10} с. Время релаксации Нееля может принимать значения от нескольких наносекунд до десятков лет.

Предположим, что измерение намагниченности одиночной суперпарамагнитной наночастицы проводят за период времени τ_m . Если этот временной период намного больше времени релаксации τ_N , то намагниченность наночастицы изменится несколько раз в процессе

измерения. В нулевом поле измеряемая намагниченность будет стремиться к нулю. В случае если $\tau_m \ll \tau_N$ намагниченность не изменит своего направления в процессе измерения и будет эквивалентна исходной намагниченности частицы. В упомянутом выше случае при $\tau_N \ll \tau_m$ коллектив наночастиц находится в суперпарамагнитном состоянии, а при $\tau_m \ll \tau_N$ частицы будут заблокированы в исходном состоянии. Таким образом, состояние наночастицы (суперпарамагнитное или заблокированное) зависит от времени измерения. Переход между состояниями происходит при $\tau_m = \tau_N$, а температура данного перехода называется температурой блокировки.

1.3. Магнитный шум

1.3.1. Скачки Баркгаузена

Магнитная релаксация в ферромагнетиках в общем случае сопровождается несколькими параллельными процессами. Феноменологически их можно разделить на непрерывную и скачкообразную компоненты магнитной релаксации. Скачкообразная релаксация была открыта в 1919 году Баркгаузеном [84].

Основными механизмами скачков Баркгаузена считают образование и последующее разрастание зародышей фаз обратной намагниченности при увеличении намагничивающего поля, а также скачкообразное движение коллективов или ансамблей доменных границ на дефектах, таких как немагнитные включения, дислокации и т. д.

Кривую намагничивания $M(H)$ можно разбить на 5 областей в соответствии с преобладанием различных механизмов намагничивания, рисунок 1.22. I - область начального (обратимого) намагничивания, II - область Релея, в которой преобладает зависимость намагниченности от магнитного поля можно выразить следующим уравнением:

$$M = \chi_n H + \frac{b}{2} H^2$$

где χ_n - начальная магнитная восприимчивость, b - коэффициент Рэлея. III - область интенсивного шума Баркгаузена, IV - область приближения к насыщению, в которой намагничивание осуществляется путем вращения вектора намагниченности M в направлении вектора магнитного поля H . V - область парапроцесса, в которой намагничивание осуществляется за счет дополнительной ориентации спиновых моментов отдельных электронов в направлении магнитного поля.

Эффект Баркгаузена наблюдается в областях II, III и IV. Так квадратичная зависимость в области II теоретически получена в предположении, что ферромагнетик необратимо перемангничивается за счет скачков Баркгаузена. В области IV скачки Баркгаузена могут происходить вследствие анизотропии магнитных свойств при повороте вектора намагниченности. Однако наиболее ярко они проявляются в области III, соответствующей интенсивным необратимым смещениям междоменных стенок.

Причиной скачкообразного изменения намагниченности в областях II и III являются смещение доменных стенок.

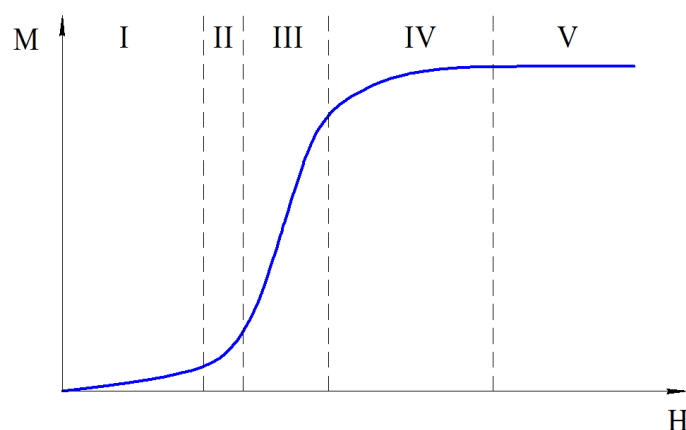


Рисунок 1.22 – Кривая намагничивания

Под влиянием внешнего магнитного поля равновесие между доменами меняется, и доменные стенки начинают смещаться рисунок 1.23 а. Смещение происходит до момента контакта с барьером, рисунок 1.23 б. Происходит торможение движения доменной стенки барьером. При этом перемещение доменной стенки становится не прямо пропорционально величине внешнего магнитного поля, рисунок 1.23 в. При достаточном увеличении значения внешнего магнитного поля происходит отрыв доменной стенки от барьера, рисунок 1.23 д, и доменная стенка занимает положение, соответствующее новому равновесному состоянию. Это перемещение происходит скачкообразно, что и обуславливает эффект Баркгаузена.

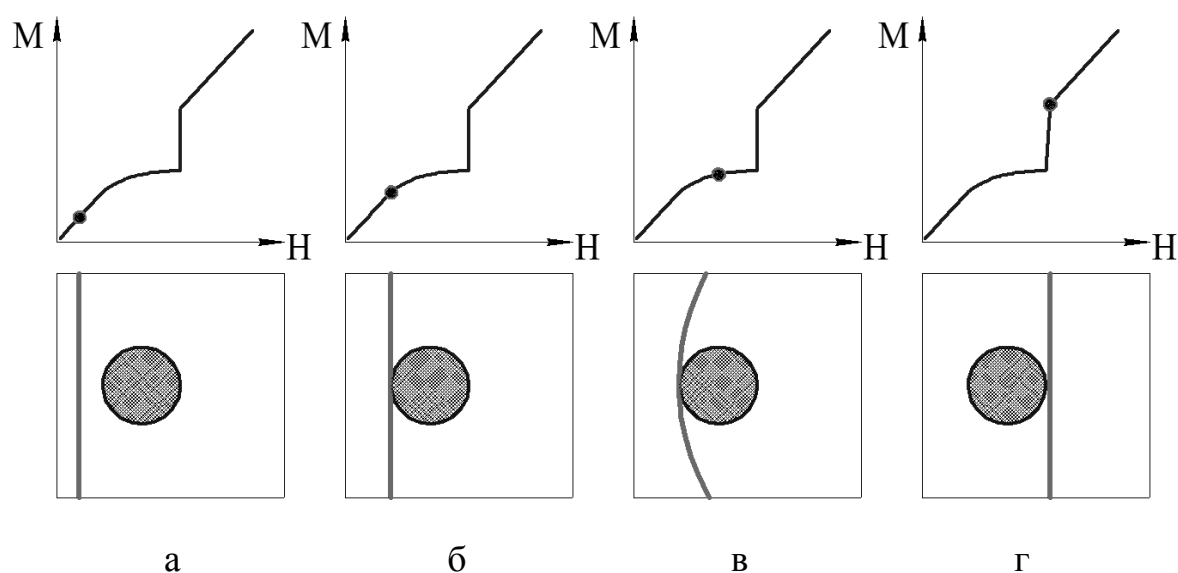


Рисунок 1.23 – Положение доменной стенки в зависимости от внешнего магнитного поля

В работе [85] показано, что скачки Баркгаузена появляются в результате действия трех процессов: зарождение доменов обратной намагниченности, когерентное вращение спинов и движение доменных стенок.

В отличие от большинства методов исследования доменной структуры эффект Баркгаузена дает возможность анализировать процессы, происходящие не только на поверхности образца, но и еще во всем его объеме. Несмотря на то, что в ряде случаев процент скачкообразно

перемагничивающегося объема кристалла незначителен, эффект Баркгаузена дает возможность судить о некоторых сторонах перестройки доменной структуры материала в целом.

Детальное исследование кривой намагничивания в области III [86] показало, что именно в этой области изменение намагниченности происходит скачкообразно, т. е. при плавном изменении внешнего магнитного поля намагниченность образца изменяется скачками. В стадиях вращения и парапроцесса скачки Баркгаузена не наблюдаются. Первоначально предполагали, что каждый скачок Баркгаузена соответствует перемагничиванию целого домена. В дальнейшем, сравнивая данные о размерах областей, перемагничивающихся при одном скачке, полученные в работах [87, 88], с данными о размерах доменов, полученными методом порошковых фигур, удалось выяснить, что между размерами скачка перемагничивания и размерами домена прямой связи нет.

Первое объяснение "ступенчатому" характеру перемагничивания было дано в работе [89]. Для магнитов $\text{SmCo}_{3.5}\text{Cu}_{1.5}$ авторы работы предположили, что скачки намагниченности появляются за счет туннелирования и термической активации движения доменных стенок. Эта идея была развита и применена в магнитах $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ в работе [87]. В работе [88] была предложена концептуальная модель туннелирования доменной стенки через границу зерна. Работоспособность данной модели сомнительна в связи с большой эффективной массой доменной стенки и низкой вероятностью туннелирования.

Доменная стенка, закрепленная на препятствии, имеет одинаковую свободную энергию до и после его преодоления. Это означает, что система доменная стенка-препятствие бистабильна и характеризуется парой минимумов одинаковой глубины, рисунок 1.24. По мере увеличения внешнего магнитного поля, один из минимумов становится глубже, а другой - мельче. Потенциальный профиль становится асимметричным, создавая

термодинамическую выгоду для преодоления потенциального барьера. Потенциальный профиль можно преобразовать в профиль силы, которая является производной от энергии по координате. Соответствующий "силовой профиль" показан на рисунке 1.25. Если поменять оси местами, получится типичная зависимость, обычно объясняющая гистерезис в нелинейных системах. Применительно к доменной стенке такая зависимость описывает микрогистерезис в динамике отдельной стенки. Вертикальные переходы на этой схеме отвечают "срыву" доменной стенки с препятствия. Коллективный процесс такого рода приводит к скачку намагниченности.

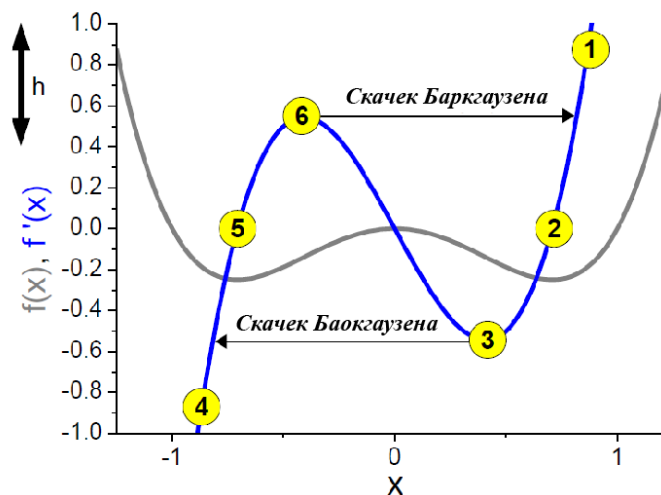


Рисунок 1.24 – Энергетический профиль доменной стенки, закрепленный на препятствии [90]

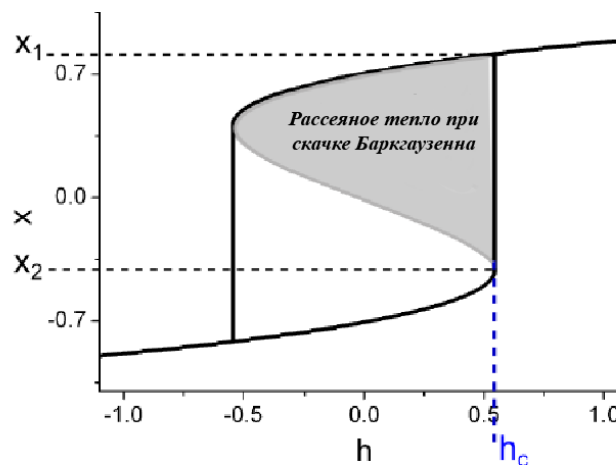


Рисунок 1.25 – Микрогистерезис в динамике доменной стенки [90]

В работе [91] показано, что с увеличением температуры от 1,8 до 4 К происходит уменьшение количества скачков при росте их амплитуды, рисунок 1.26. Такие скачки сопровождаются существенной термической нестабильностью образца. Для однодоменной системы в соответствии с моделью [87] это явление можно объяснить локальным разогревом кристаллической решетки при низких температурах, рисунок 1.27.

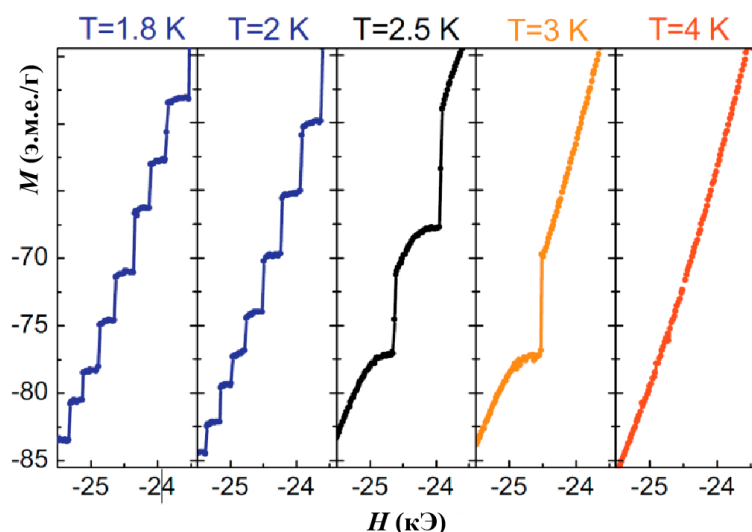


Рисунок 1.26 – Фрагменты кривых размагничивания наноструктурированного сплава системы Nd-Fe-B при различных температурах [91]

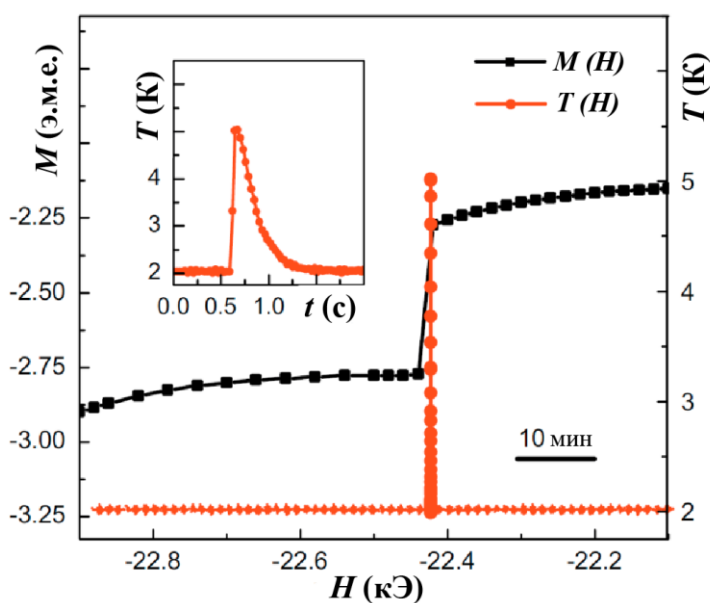


Рисунок 1.27 – Отклик терморезистора, прикрепленного к образцу из сплава Nd-Fe-B в процессе перемagnetизации при температуре 2 К [87]

При необратимом движении доменной стенки через препятствия под действием внешнего магнитного поля H_{crit} в сплаве $Dy(Fe_{0,8}Al_{0,2})_2$ происходит изменение намагниченности ΔM_1 (скачек Баркгаузена), незначительное количество тепла ΔQ рассеивается в образце. При этом температура образца повышается с T_1 до T_2 , что в свою очередь уменьшает значение коэрцитивной силы и происходит следующее изменение намагниченности ΔM_2 [92]. Данный процесс приводит к лавинообразному изменению намагниченности в образце. Такой характер ступенчатого лавинообразного перемагничивания был обнаружен в работах [93, 94] на сплавах системы $RE(Co,M)$, где M - Ni или Cu.

1.3.2. Спектр магнитного шума и статистическая информация

С точки зрения статистического подхода к скачкам Баркгаузена наибольшее распространение имеют три типа шумов. Спектры этих шумов соответствуют степенным функциям $S = (1/f)^n$, где S – спектральная плотность скачков, а f – частота скачков. Эти шумы получили цветовые обозначения: белый шум ($n=0$), коричневый шум ($n=1$) и розовый шум ($n=2$).

Частотные компоненты белого шума имеют примерно одинаковую мощность во всех диапазонах частот. Благодаря этому свойству он и получил своё обозначение. Считается, что белый солнечный свет представляет собой равномерную смесь электромагнитных колебаний различных частот. По аналогии, белым шумом стали именовать любые сигналы, обладающие характерным плоским спектром. На рисунке 1.28 представлен типичный образец спектра белого шума. В спектре не наблюдается каких-либо систематических отклонений от горизонтальной плоской линии.

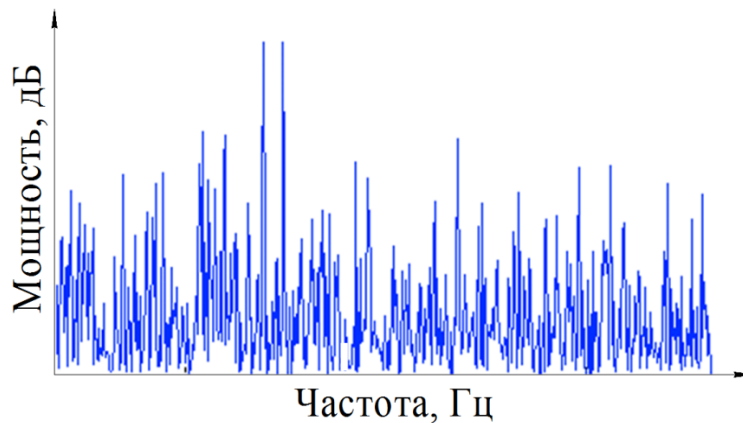


Рисунок 1.28 – Образец спектра белого шума в линейных координатах

Розовым шумом или фликкер-шумом называют шум, спектр мощности которого соответствует степенной функции с показателем $n=1$. На рисунке 1.29 представлено влияние затухания вихревых токов на спектр шума Баркгаузена. В результате рассеивания из-за генерации вихревых токов спектр шума меняется с белого ($n=0$) на розовый ($n=1$).

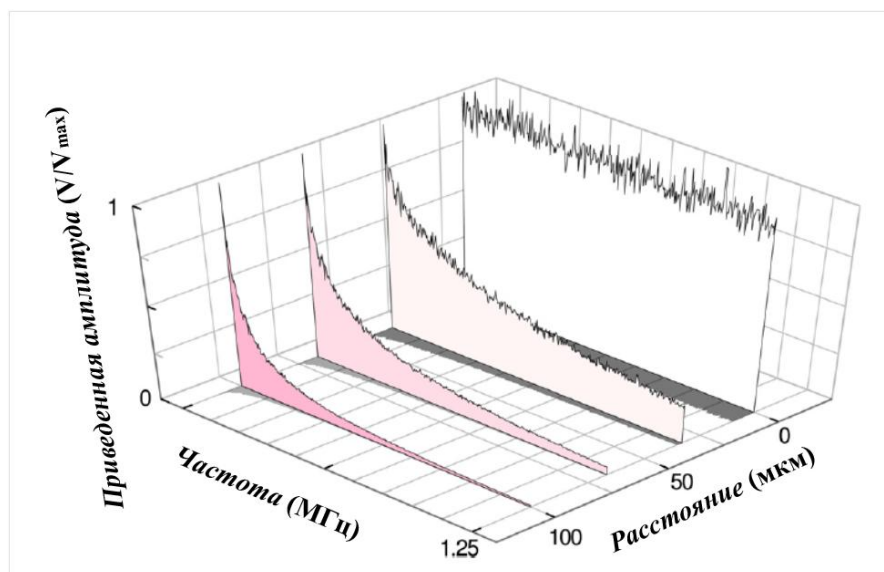


Рисунок 1.29 – Влияние скин-эффекта на изменения спектра шума Баркгаузена [95]

Свое название розовый шум получил благодаря аналогии с цветовым спектром электромагнитных волн. Белый свет имеет равномерный плоский спектр и если усилить мощность низкочастотных компонент, которые

отвечают за красную область цветового спектра, то белый свет превратится в красноватый, розовый. Впервые на него обратили внимание в физике полупроводников, при изучении флуктуаций тока через полупроводники, когда было обнаружено, что кроме обычного теплового шума, в них присутствует шум, имеющий степенной спектр с показателем 1. Особенно он становится заметен на низких частотах, в которых этот шум имеет максимум мощности. В физике этот шум называют "мерцающим шумом" или фликкер-шумом.

В работе [96] отмечается, что шум Баркгаузена в железе при 19 °С в области высоких частот от 10^3 Гц изменяет свой цвет с белого на цветной, рисунок 1.30.

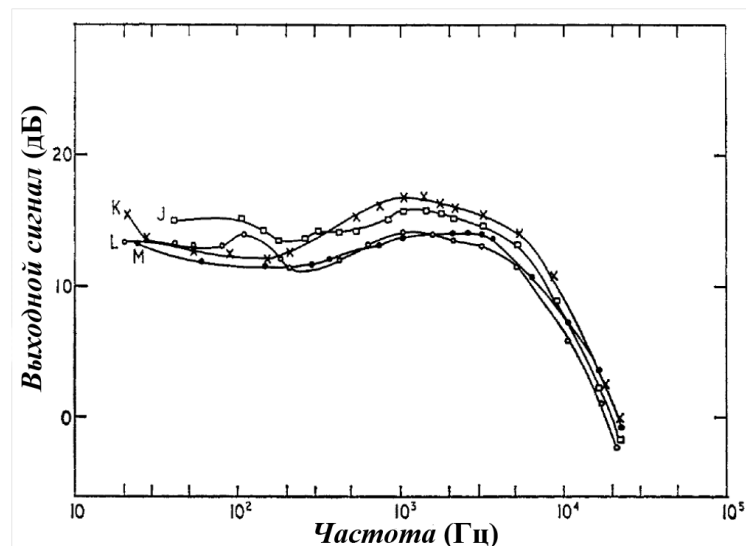


Рисунок 1.30 – Частотный спектр шума Баркгаузена в железе [96]

К системам, в которых возникает фликкер-шум, можно отнести: экономические и финансовые данные, уровень потока машин на автомагистралях, громкость и интонацию музыки и голоса человека, различные биологические системы и т.д. В физике к шуму относится эффект Баркгаузена [97]. Другим видом проявления магнитного шума является логарифмическая зависимость кинетики медленной релаксации намагниченности (магнитной вязкости) в спиновых стеклах [98].

В работе [99] показана связь магнитной вязкости и спектральной плотности термических флуктуаций:

$$W(f) = \frac{S}{2f}$$

Данный закон имеет силу в том случае, если релаксационный процесс характеризуется единственным значением τ , а спектральная плотность описывается законом Лоренца [100-102]:

$$W(f) = \frac{2\tau}{1 + (2\pi f\tau)^2}, \quad (1.1)$$

а при широком распределении $f(\tau)$ спектральная плотность определяется интегрированием выражения 1.1, в котором плотность распределения $f(\tau) = k_B T / (\tau(E_2 - E_1))$:

$$W(f) = \frac{k_B T}{E_2 - E_1} \int_0^{\infty} \frac{\tau}{1 + (2\pi f\tau)^2} \frac{1}{\tau} d\tau = \frac{k_B T}{2(E_2 - E_1)} \frac{1}{f},$$

Следует отметить, что это выражение описывает спектральную плотность розового шума. Впервые модель образования $1/f$ -шума, как суперпозиции спектров Лоренца была предложена в работах [103, 104].

1.4. Магнито-силовая микроскопия магнитов

Магнито-силовая микроскопия (МСМ) – техника сканирования образца, которая используется для изучения характеристик поверхности магнитных образцов. Впервые МСМ была представлена в 1987 году [105, 106] вскоре после изобретения атомно-силового микроскопа (АСМ) [107]. МСМ получила широкое распространение, как в академических, так и в промышленных исследованиях из-за высокого разрешения и минимальных требований к подготовке образцов. На рисунке 1.31 представлена принципиальная схема работы МСМ, которая состоит из кантилевера с маленькой острой намагниченной иглой на свободном конце. Когда

кантилевер подносится близко к поверхности образца, обычно это несколько сотен нанометров, в результате взаимодействия кончика кантилевера с образцом происходит изменение частоты колебания кантилевера. Во время взаимодействия кончик кантилевера и образец притягиваются или отталкиваются, в зависимости от направления намагниченности кантилевера и магнитного поля, создаваемого поверхностью образца. Колебания регистрируются оптическим датчиком. Частота колебания кантилевера и ее изменение регистрируются в процессе сканирования поверхности образца, что позволяет составить карту магнитного рельефа поверхности исследуемого магнита.

Обычно кантилевер изготавливают из Si или Si_3N_4 . Для придания ему магнитных свойств его покрывают тонким слоем магнитного материала: CoPt, NiFe или CoCr. Длина кантилевера обычно составляет 200 – 300 мкм, а длина его иглы – 5-20 мкм. Радиус острия иглы играет основную роль в разрешении изображения. Именно по этому для получения высокого разрешения используют кончики кантилевера с радиусом от 15 до 20 нм.

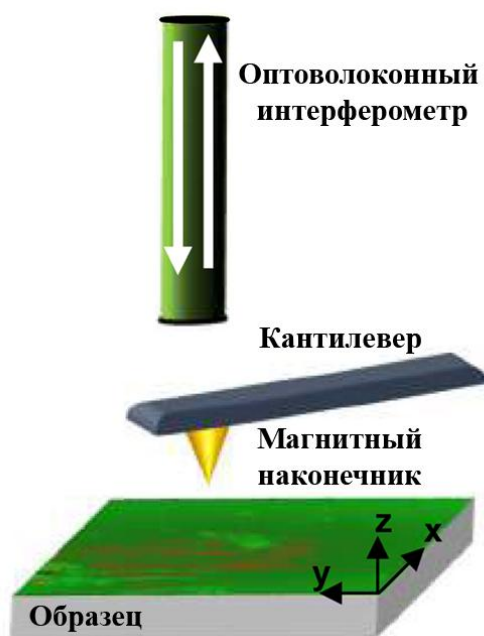


Рисунок 1.31 – Схематическое изображения принципа работы МСМ.

Кантилевер с магнитным кончиком сканирует поверхность образца. Оптический интерферометр регистрирует изменения в резонансной частоте кантилевера из-за магнитных взаимодействий [108]

Взаимодействие кончика кантилевера и поверхности образца определяется несколькими параметрами: форма кончика, радиус скругления кончика, толщина покрытия кантилевера, расстояние между кантилевером и поверхностью. Расстояние между кантилевером и поверхностью подбирается в процессе МСМ измерений, исходя из следующих условий: чем ближе кантилевер к поверхности образца, тем выше разрешение получаемого изображения, однако магнитное поле, создаваемое образцом может быть больше коэрцитивной силы кончика кантилевера [108, 109], что может вызвать образование артефактов на МСМ изображениях. Так же в работах [109-111] сообщается, что материал покрытия и радиус скругления кончика кантилевера сильно влияют на изображения, получаемые при сканировании. Кончик кантилевера выступает в роли крошечного магнита, который взаимодействует с магнитным полем образца на его поверхности. Сила действующая на кончик рассчитывается из следующего выражения [112]:

$$\vec{F} = \mu_0 \int \nabla (\vec{M}_k \cdot \vec{H}_{обр}) dV_k,$$

где M_k – намагниченность кончика кантилевера, $H_{обр}$ – магнитное поле на поверхности образца.

Отклонение кантилевера может быть вызвано электростатическими, Ван-дер-Ваальсовыми силами, отличными от магнитной. Проявление этих сил зависит от расстояния между кантилевером и поверхностью образца, рисунок 1.32. Изображения МСМ могут содержать одновременно топографическую и магнитную компоненту. Если кантилевер находится в непосредственной близости от поверхности, как в случае АСМ, то в рельефе будет содержаться в основном информации о топографии поверхности, так как силы Ван-дер-Ваальса будут доминировать над магнитными. С другой стороны, магнитная сила является силой, действующей на больших расстояниях чем силы Ван-дер-Ваальса. Увеличении расстояния кончика между кантилевером поверхностью образца способствует минимизации влияния сил Ван-дер-Ваальса в пользу магнитных сил.



Рисунок 1.32 – Расстояния, на которых различные силы вносят вклад во взаимодействие кантилевера и образца [112]

Изменение частоты колебания кантилевера регистрируется тремя методами: частотная модуляция, фазовая модуляция и амплитудная модуляция, как показано на рисунке 1.33. В частотной модуляции регистрируется изменение резонансной частоты кантилевера, Фазовая модуляция регистрирует изменения фазы колебания кантилевера относительно частоты пьезоэлемента, а амплитудная модуляция измеряет изменения в амплитуде колебания кантилевера. Частотная и фазовая модуляция в основном дают лучшие результаты в сравнении с амплитудной модуляцией, так как они проще в применении, обладают высоким отношением сигнал/шум и передают на изображении меньшее количество артефактов.

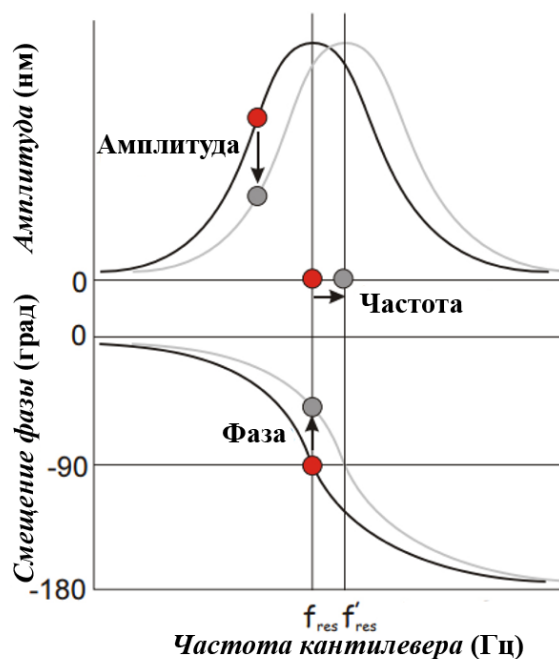


Рисунок 1.33 – Изменение резонансной частоты кантилевера, регистрируемое тремя различными методами [113]

1.5. Метод кривых перемагничивания первого порядка

1.5.1. Физические основы метода кривых перемагничивания первого порядка

Обычно для описания характеристик магнитной системы используют петлю гистерезиса. Из данной петли можно получить следующие параметры: намагниченность насыщения M_{sat} , остаточную намагниченность M_{rem} , коэрцитивную силу H_c и максимальное энергетическое произведение BH_{max} . Следует отметить, что полученная данным методом коэрцитивная сила является интегральной характеристикой распределения полей переключения намагниченности ансамбля структурных составляющих входящих в магнитный образец.

Частные кривые перемагничивания, охватывающие состояния, при которых значения внешнего поля и намагниченность расположены внутри основной петли гистерезиса, такие как кривые перемагничивания первого порядка или FORC [21] от английского first order reversal curves, способны предоставить информацию, извлечь которую из петли гистерезиса

невозможно. Эти кривые показывают распределение полей переключения и взаимодействия, а также позволяют разделять вклад различных структурных составляющих в намагниченность образца. Построение FORC начинается с намагничивания образца в поле насыщения H_{sat} , далее уменьшают напряженность внешнего магнитного поля до значения H_b , после проводят развертку магнитного поля H_a до H_{sat} с постоянной скоростью развертки [2]. На рисунке 1.34 приведен пример одной кривой перемагничивания первого порядка.

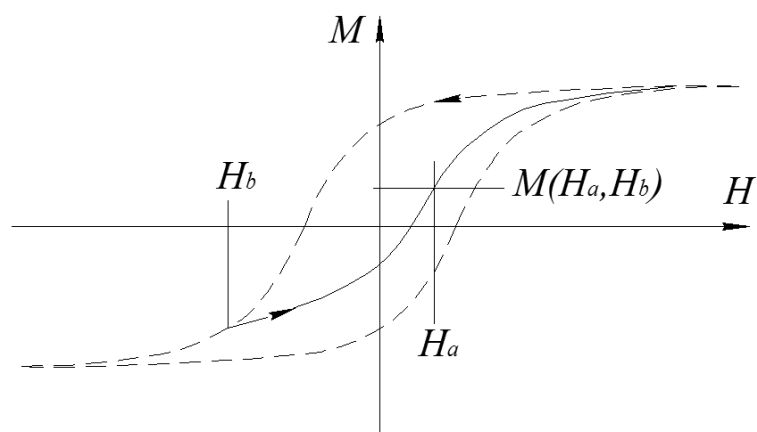


Рисунок 1.34 – Кривая перемагничивания первого порядка, полученная после насыщения образца в положительном поле. Стартовое поле H_b постепенно уменьшается с постоянным шагом по мере записи новых кривых (сплошная линия)

Данный процесс повторяется множество раз с различными значениями H_b . В результате получается набор FORC, пример которого приведен на рисунке 1.35.

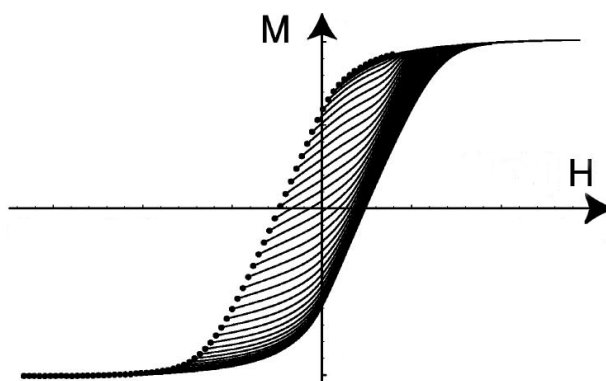


Рисунок 1.35 – Набор FORC полученный с постоянным шагом изменения поля H_b для никелевых наностолбиков [3]

Для получения детальной информации о вкладе в намагниченность различных структурных составляющих, а также для исследования вкладов обратимых и необратимых потерь в намагниченность образца, для получения данных о дипольном взаимодействии, анизотропии формы и размера, размагничивающего фактора, анализируют распределение $\rho(H_a, H_b)$, которое является второй смешанной производной $M(H_a, H_b)$:

$$\rho(H_a, H_b) = -\frac{\partial^2 M(H_a, H_b)}{\partial H_a \partial H_b}.$$

На рисунке 1.36 приведен пример графического представления $\rho(H_a, H_b)$.

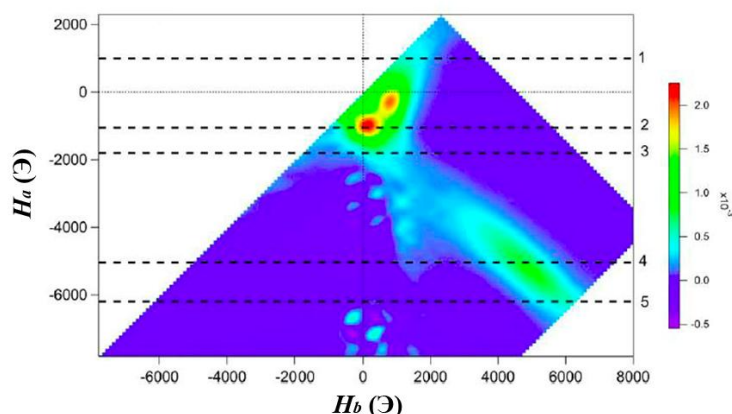


Рисунок 1.36 – Пример распределение второй смешанной производной $\rho(H_a, H_b)$ $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ до изменения координат [114]

Для удобства чтения данного графика производится замена координат H_a , H_b на $H_c = (H_b - H_a)/2$ и $H_u = (H_b + H_a)/2$, где H_u - поле взаимодействия, а H_c - поле переключения. На рисунке 1.37 представлен пример распределение второй смешанной производной $\rho(H_c, H_u)$ после смены координат.

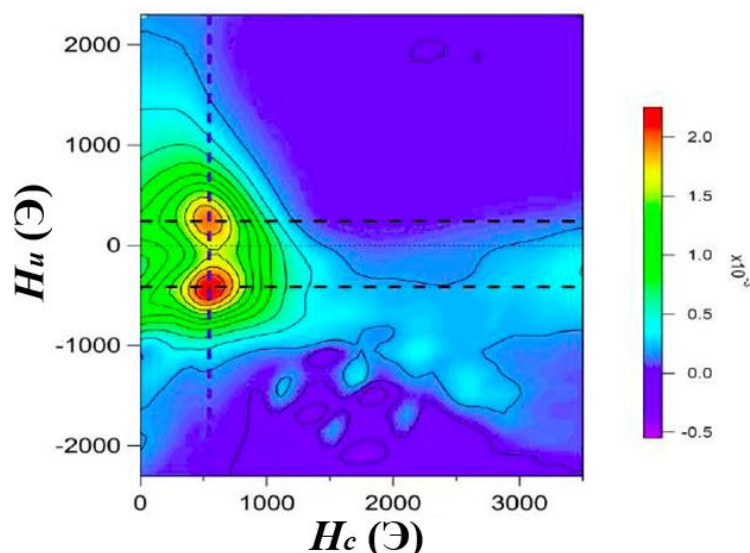


Рисунок 1.37 – Пример распределение второй смешанной производной $\rho(H_a, H_b)$ $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ после смены координат [114]

В результате получается поле распределение $\rho(H_c, H_u)$ на котором представлены два положительных пика, а также протяженное область вдоль нулевых значений поля взаимодействия.

1.5.2. Анализ диаграмм, полученных методом кривых перемангничивания первого порядка

В работе [115] для демонстрации применимости FORC анализа с целью разделения вкладов в намагниченность многофазных материалов и композитов были изготовлен образец, состоящий из смеси феррита Sr и керамики BaFe_2O_4 . Коэрцитивная сила феррита Sr и керамики BaFe_2O_4 составляет 1 и 3 кЭ, а образца, в состав которого они входят, - 2,3 кЭ. На рисунке 1.38 представлена петля гистерезиса образца 1, из анализа которого сложно сделать вывод о наличии двух магнитных фаз, дающих вклад в петлю.

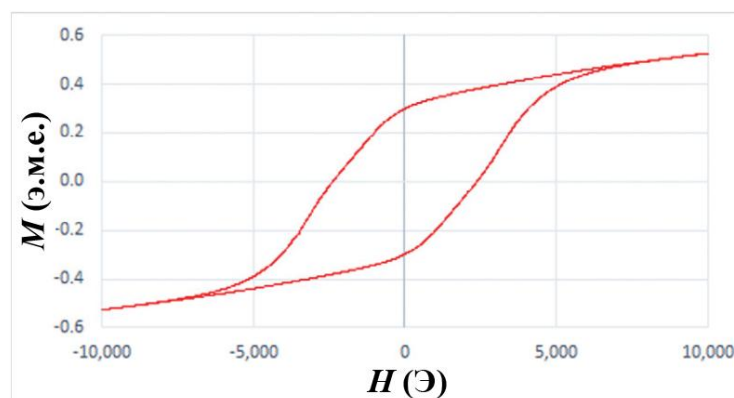


Рисунок 1.38 – Петля гистерезиса образца из смеси феррита Sr и керамики BaFe_2O_4 [115]

На рисунке 1.39 представлено распределениеа FORC в координатах H_c , H_u на котором видны два экстремума, соответствующие вкладу в распределении ρ каждой из присутствующих в образце фаз, при этом по координате H_c каждого из пиков можно ориентировочно судить о коэрцитивной силе каждой структурной составляющей, для феррита Sr она составляет $\sim 1,2$ кЭ, а для керамики $\text{BaFe}_2\text{O}_4 \sim 3,3$ кЭ.

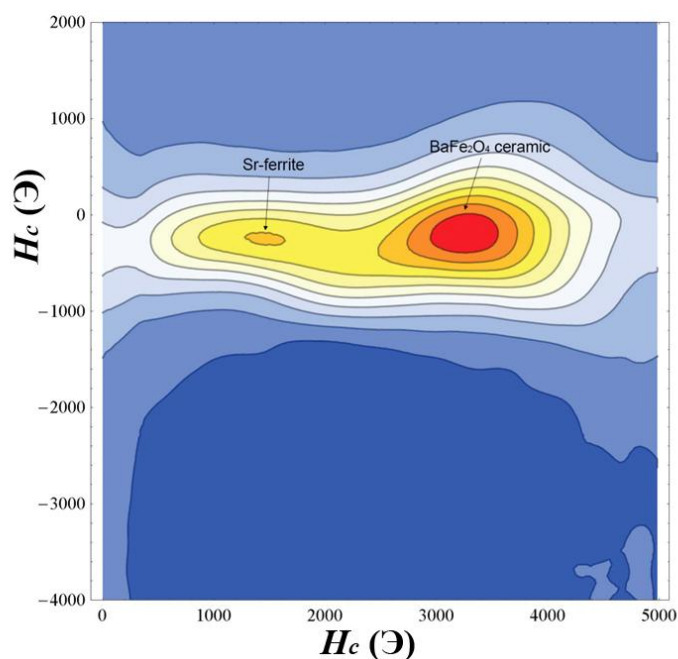


Рисунок 1.39 – Распределение FORC, на котором показано поле распределения смешанной производной ρ в координатах H_c , H_u для образца из смеси феррита Sr и керамики BaFe_2O_4 [115]

Помимо вкладов в намагниченность, при помощи распределения FORC можно разделять обратимую и необратимую намагниченность исследуемого образца, а также оценивать влияние анизотропии формы и дипольное взаимодействие частиц, входящих в его состав.

В работе [3] на примере никелевых наностолбцов проведен анализ распределения FORC, рисунок 1.40. Разложение вкладов в распределение FORC было проведено с применением математического моделирования.

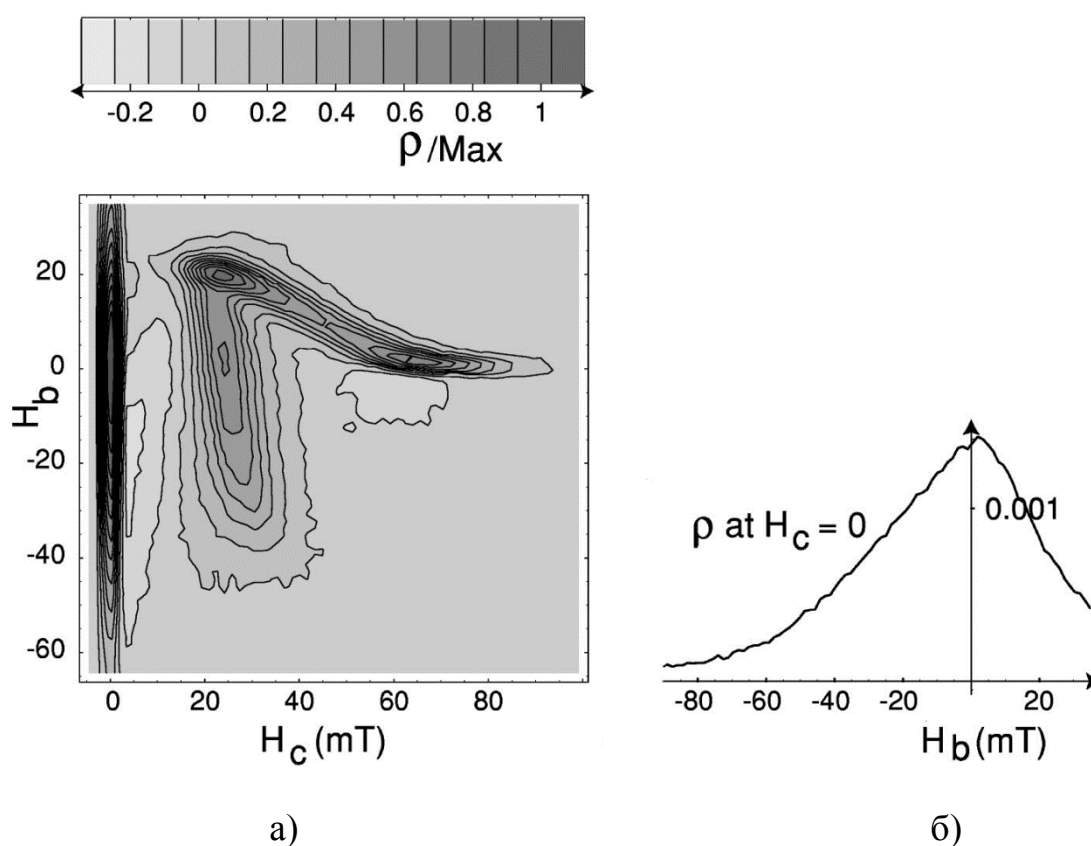


Рисунок 1.40 – Распределение FORC никелевых наностолбиков. Область с положительным экстремумом, который расположен по координатам $H_c = 23$ мТ, $H_b = 20$ мТ, соответствует вкладу необратимой намагниченности образца (а), в доль оси $H_c = 0$ мТ расположена область с острым пиком (б), соответствующая обратимой намагниченности образца [3]

Согласно математическому моделированию пик, лежащий в области нулевых значений H_c отражает область обратимой намагниченности, положительный пик с координатами $H_c = 70$ мТл $H_b = 0$ мТл соответствует

коэрцитивной силе образца. Поле распределения в форме грудной кости птицы отображает дипольное взаимодействие нанострежней. Область отрицательных значений на поле распределения свидетельствует о наличии частиц, намагниченность которых падает за время ее измерения в результате магнитной релаксации. Подобная область отрицательных значений наблюдается в магнитах NdFeB [24].

1.6. Временная и температурная стабильность намагниченности сплавов RE-TM-B

В работе [116] проведено исследование влияния времени выдержки при различных температурах на потери намагниченности магнитов системы NdFeB. Время выдержки варьировалось в интервале от 1 до 10 000 часов. Показано, что при комнатной температуре не происходит потерь намагниченности во всем временном интервале, при этом с повышением температуры потери возрастают, рисунок 1.41. Эти результаты коррелируют с результатами, полученными в работах [117,118]. Так же из графиков видно сильное влияние формы образца на потери намагниченности, которое учитывается в коэффициенте, описывающем размеры образца:

$$P_C = 1,77 \frac{h}{lw} \sqrt{h(l + w) + lw}$$

где h - высота (направление намагниченности), l - длина, а w - ширина магнитного образца.

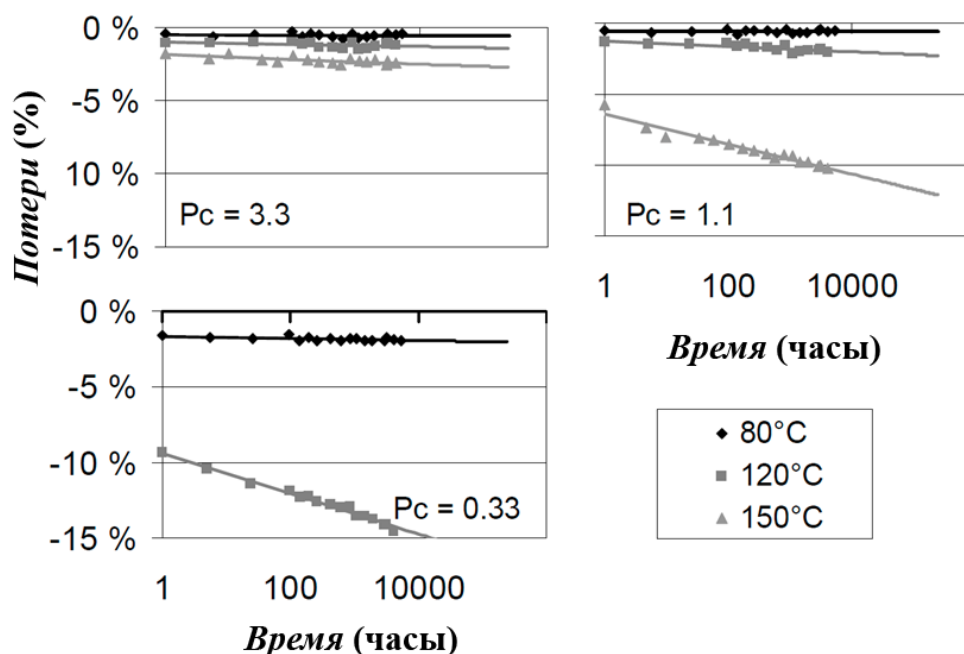


Рисунок 1.41 – Зависимость потерь намагниченности при различных температурах от времени выдержки для магнитов NdFeB фирмы Neorem Magnets Oy с тремя коэффициентами $P_C = 3.3$, 1.1 и 0.33 [118]

Когда коэффициент P_C равен 3,3 потери намагниченности материала весьма малы даже при температуре 150 °C и составляют менее 3 % за 30 лет (при экстраполяции значений). С уменьшением значения коэффициента $P_C < 1,1$ потери при температуре 150 °C увеличиваются, в то время как при более низких температурах их значения не превышают 3 %. При значениях $P_C = 0,33$ потери намагниченности происходят уже при 120 °C после 1 часа выдержки и составляют около 9 %.

На рисунке 1.42 представлены зависимости потерь намагниченности при 150 °C от времени выдержки для магнитов, обладающих различными значениями коэрцитивной силы [101]. Наиболее стабильным является образец с коэрцитивной силой выше 3000 кА/м, потери намагниченности которого при коэффициенте $P_C = 0,33$ не превышают 3 % за 30 лет. Меньшую стабильность проявляет магнит с коэрцитивной силой 1900 кА/м, потери намагниченности при прочих равных условиях составляют 12 %. Наименее

стабильным является магнит с коэрцитивной силой 1600 кА/м, потери намагниченности которого составляют 32 %.

Рисунок 1.42 – Зависимость потерь намагниченности при 150 °С от времени выдержки для магнитов NdFeB фирмы Neorem Magnets Oy с различными значениями коэрцитивной силы H_C [116]

Данное исследование проводилось с целью определения максимальной рабочей температуры магнита в зависимости от его размеров и ориентации оси намагничивания.

Согласно данным производителя максимальная рабочая температура магнитов из сплава 38SH составляет 150 °С, однако, согласно данным работы [119] при коэффициенте $P_C = 1,3$ и выдержке 1 час при температуре 140 °С потери намагниченности составляют от 1 до 2 %, рисунок 1.43. При выдержках более 1000 часов потери намагниченности достигают 20 % для коэффициента $P_C = 0,5$.

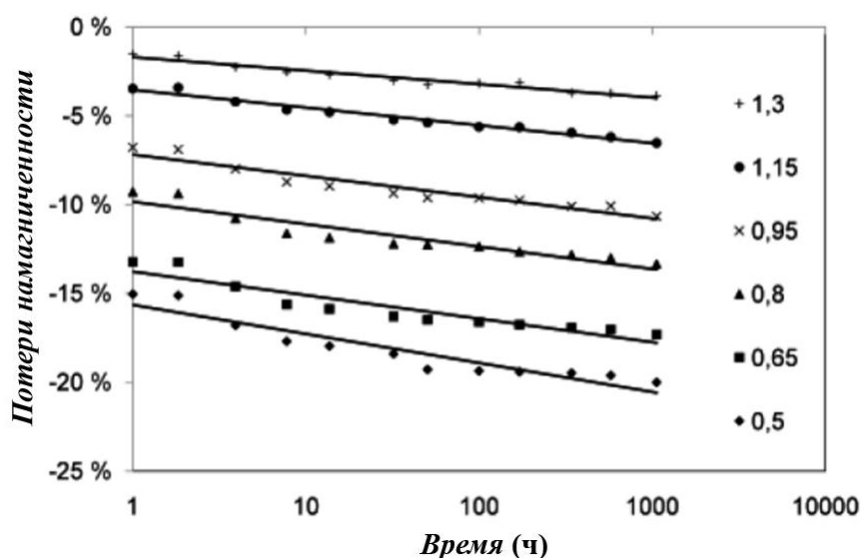


Рисунок 1.43 – Потери намагниченности магнитов NdFeB из сплава 38SH при 140 °С в зависимости от времени выдержки для различных коэффициентов P_C [119]

Для определения максимальной рабочей температуры сплава 38SH был выбран образец с коэффициентом $P_C = 0,5$, температурный интервал

испытаний варьировался от 100 до 140 °С. Результаты испытаний показали, что максимальной рабочей температурой сплава является 110 °С, рисунок 1.44.

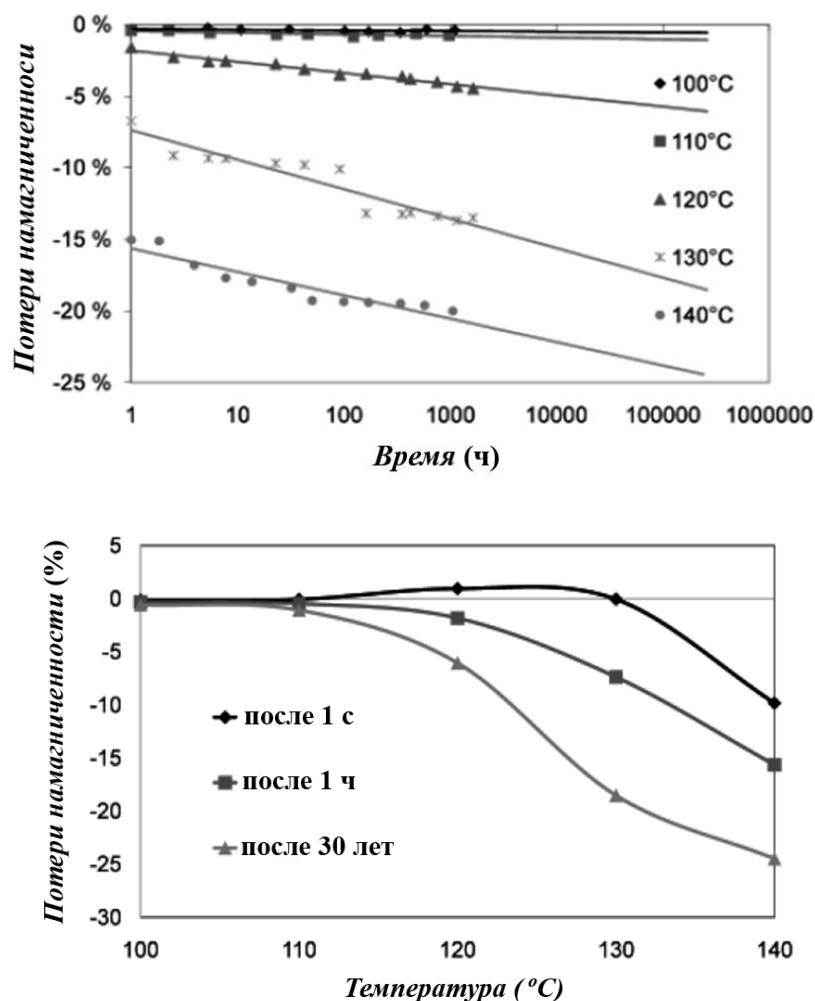


Рисунок 1.44 – Потери намагниченности магнитов NdFeB из сплава 38SH при различных температурах в зависимости от времени выдержки [119]

В работе [120] проводились исследования влияния температуры, качества обработки поверхности магнита из сплава N40SH и влажности на временную их стабильность. Для выявления этих зависимостей проводились измерения магнитного потока продолжительностью 400 дней. Из графиков на рисунке 1.44 видно, что потери намагниченности как электрополированных магнитов, так и магнитов без специальной обработки поверхности не превышают 1 %. Также отмечается, что магниты из сплава N40SH после электрополировки меньше подвержены размагничиванию при повышенной

влажности, так как данный вид обработки поверхности снижает скорость окисления.

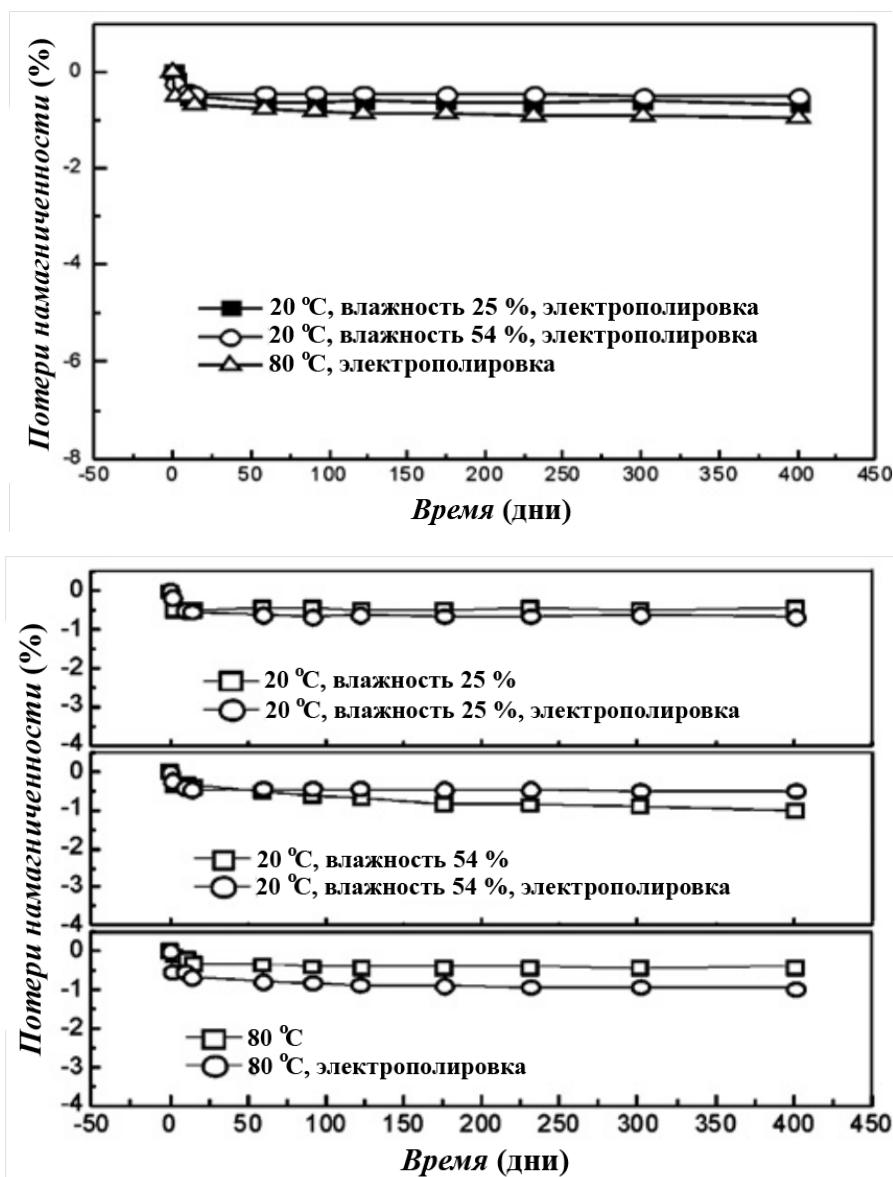


Рисунок 1.45 – Зависимость потерь намагниченности электрополированных и магнитов без поверхностного полирования магнитов NdFeB из сплава N40SH от времени при различных условиях внешней среды [120]

Также выполнен ряд работ, временная стабильность магнитов системы РЗМ-ТМ-В изучалась во временных интервалах от одной до нескольких десятков секунд [121-124]. Подобная информация может быть полезна при проектировании магнитных записывающих устройств, но несущественна для производителей двигателей, навигационных приборов и т.д., которые нуждаются в точных данных о временной и температурной стабильности

магнитов на протяжении всей эксплуатации, временной период которой достигает 20 - 30 лет. Недостатком этой методики является не только колоссальная затрата времени, но и необходимость повышения температуры и получения температурной зависимости динамики релаксации намагниченности. В действительности, 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. Выполнен ряд работ [125-127], в которых использован метод размагничивания образцов в магнитном поле, обратном исходной намагниченности. Это позволяет не только сократить время эксперимента на несколько порядков величины, но также сохранять температуру, требуемую условиями эксплуатации магнита.

1.7. Выводы по главе 1

В литературе описаны фазы, которые могут входить в состав магнитов RE-TM-B, подробно исследовано влияние различных легирующих элементов на коэрцитивную силу, остаточную намагниченность. Рассмотрены механизмы перемагничивания ферромагнетиков: движение доменных стенок и нуклеация фаз обратной намагниченности. Приведены причины возникновения магнитного шума, приведены примеры спектров магнитного шума. Рассмотрены два метода исследования магнитных материалов: магнито-силовая микроскопия, позволяющая в реальном времени наблюдать магнитную структуру, и FORC, позволяющий разделять вклады магнитных фаз в намагниченность. Проведен анализ исследований термической и температурной стабильностей магнитов RE-TM-B.

На основании проведенного литературного обзора можно сделать вывод, что совершенствование редкоземельных магнитов путем оптимизации их химического состава и термообработки достигло максимально возможных результатов и вряд ли позволит существенно улучшить свойства магнитов.

Вместе с тем, исследования магнитной структуры, параметров доменов и доменных стенок и фазы обратной намагниченности, элементарных процессов перемангничивания довольно редки. Управление этими малоизученными факторами может давать новые способы улучшения магнитных свойств.

2. Экспериментальные методы и исследуемые образцы

2.1. Методика эксперимента

2.1.1. СКВИД магнетометрия

Магнитные характеристики исследованных в данной работе образцов измерялись на SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) магнитометре MPMS 5XL, Quantum Design. Данный прибор позволяет определить общий магнитный момент образца в абсолютных единицах.

Основной принцип работы данного магнитометра заключается в преобразовании магнитного потока в электрическое напряжение в соответствии с уравнением Брайна Дэвида Джозефсона, в котором плотность электрического тока через слабый электрический контакт между двумя сверхпроводниками зависит от фаз двух волновых функций, при этом производная разности фаз по времени коррелирует с напряжением на этом контакте. На рисунке 2.1 представлена принципиальная схема измерения образца на SQUID магнитометре в сверхпроводящем кольце с двумя слабыми контактами, где разность фаз также зависит и от магнитного потока Φ через это кольцо.

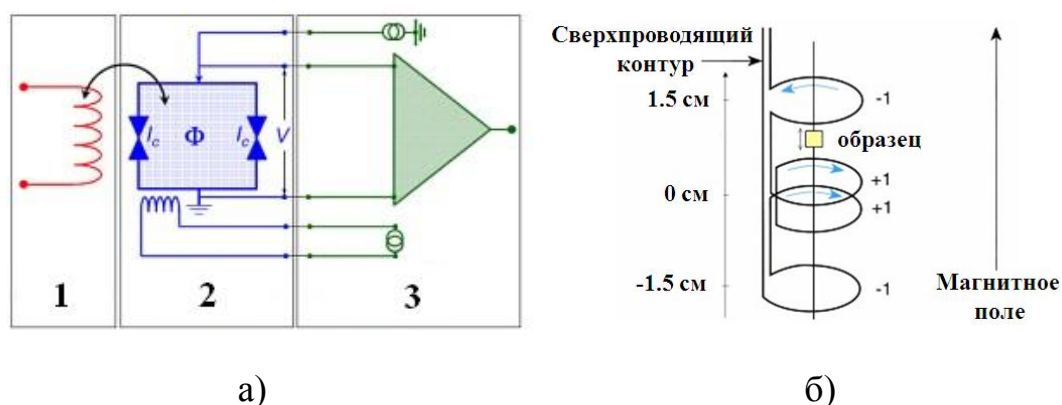


Рисунок 2.2 – Принципиальная схема измерения образца на SQUID магнитометре, а) 1 - антенна (конвертер сигнал – магнитный поток), 2 - конвертер магнитный поток – напряжение, 3 - усилитель, б) схема принимающей катушки SQUID магнетометра

Величина остаточного поля при измерениях текущего поля в образце зависит от знака и величины магнитного поля, приложенного во время измерений, проводимых на предыдущем образце. Для оценки остаточного магнитного поля SQUID магнитометра, вызванного наличием собственного гистерезиса сверхпроводящих элементов и магнита, после измерения магнитных характеристик калибровочного образца из палладия с известной магнитной восприимчивостью, было проведено измерение зависимости магнитного момента от поля на парамагнитном калибровочном образце Dy_2O_3 в диапазоне полей от 5 кЭ до 1320 Э, рисунок 2.2.

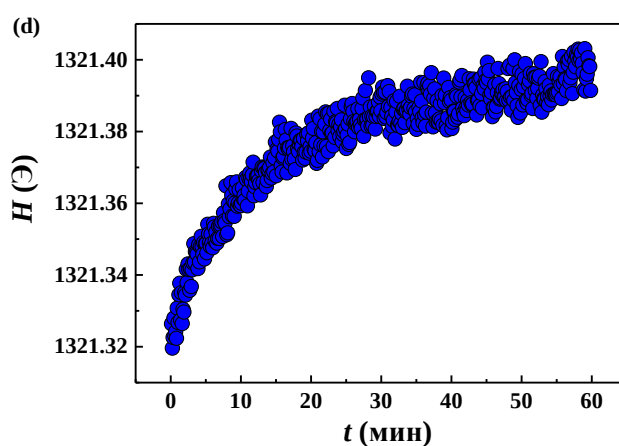


Рисунок 2.2. – Временная зависимость магнитного момента измерена для калибровочного образца Dy_2O_3 . Измерения проводились при переключении магнитного поля от 5 кЭ до 1320 Ое.

Остаточное поле SQUID магнетометра определялось сравнением измеренной зависимости магнитного момента от поля с расчётной, определённой по известной из справочных данных магнитной восприимчивости палладия. Данная зависимость была аппроксимирована линейной функцией $M = M_0 + \chi \cdot H$. Остаточное поле было определено $H = 11$ Э. При температуре 300 К остаточное поле существенно уменьшится.

2.1.2. Магнитно-силовая микроскопия

Магнитно-силовая микроскопия (МСМ) является техникой визуализации, основанной на атомно-силовой микроскопии (АСМ), в которой магнитные силы или градиенты сил измеряются для создания изображения магнитной структуры образца. Изображения доменной структуры в предварительно намагниченных образцах были получены с помощью атомного силового микроскопа Aist-NT SmartSPM, рисунок 2.3 в отсутствие внешнего магнитного поля.



Рисунок 2.3 – Атомный силовой микроскоп Aist-NT SmartSPM

Измеряемые значения магнитной силы, пропорциональные градиенту магнитного поля вблизи поверхности образца, были пропорциональны частотному сдвигу вибрирующего кантилевера на основе CoCr с коэрцитивной силой 400 Ое в режиме «tapping-lift». На рисунке 2.4 представлена схема сканирования.

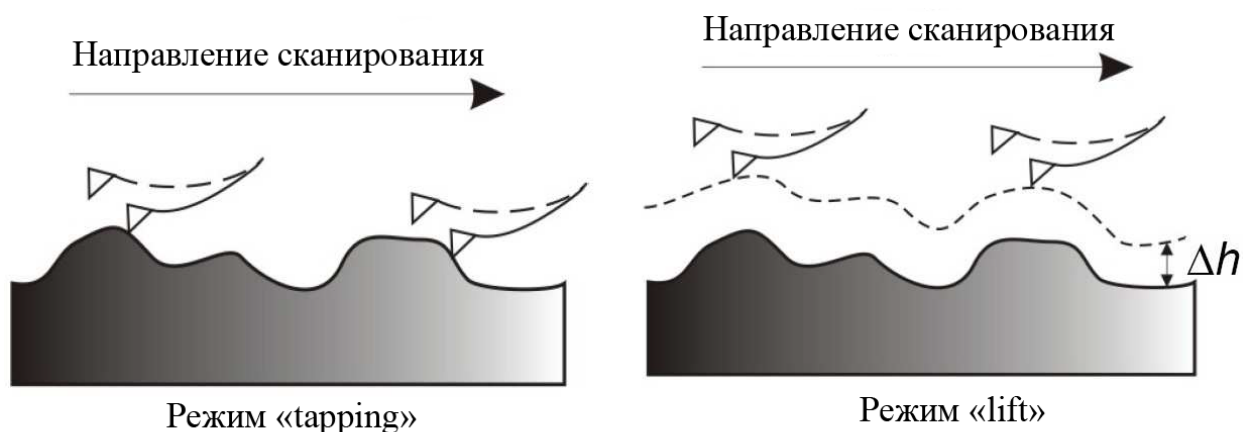


Рисунок 2.4 – Сканирование образцов в режиме «tapping-lift»

Первый проход кантилевером осуществляется для получения информации по рельефу поверхности образца (режим «tapping»), во время второго прохода сканирование осуществляется на расстоянии 80 нм от поверхности образца (режим «lift»). Данные по рельефу поверхности образца использовались во время второго сканирования в режиме «lift» для удержания кантилевера на постоянной высоте от поверхности образца. Силовая константа и резонансная частота кантилевера при сканировании были равны 5 Н/м и 196 кГц, соответственно. Калибровку изображения МСМ производили с применением специальной настроечной решетки, путем сопоставления полученного рельефа и рельефа настроечного образца, рисунок 2.5

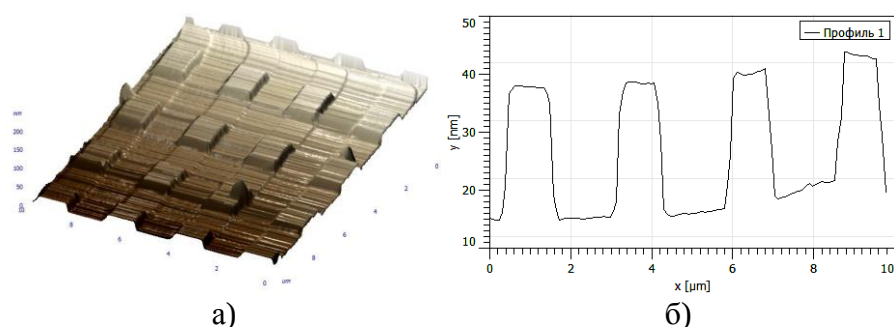


Рисунок 2.5 – АСМ изображение калибровочной сетки TGQ1 (а) и соответствующий ей профиль поверхности (б)

2.2. Исследуемые образцы

2.2.1. Получение высококоэрцитивных магнитотвердых материалов системы RE-TM-B

Выплавку сплавов расчетных химических составов проводили на установке вакуумно-индукционного переплава, рисунок 2.6, в керамическом вставном тигле из материала марки КМЦ (корунд муллито-цирконовый). В набивном тигле производился расплав железа и кобальта с последующим добавлением РЗМ и ферробора под давлением аргона для уменьшения вскипания и летучести РЗМ в расплаве. Разливка расплава производилась в графитовые изложницы с надставками.



Рисунок 2.6 – Вакуумно-индукционная печь

Грубое дробление полученных слитков осуществлялось на дробилке МВР-0,3 в струе азота для предотвращения окисления поверхности порошка, рисунок 2.7 а. Последующее дробление на более мелкую фракцию осуществлялось с подачей в рабочую камеру азота для предотвращения окисления поверхности частиц на конусной дробилке ВКМД-10, рисунок 2.7 б.

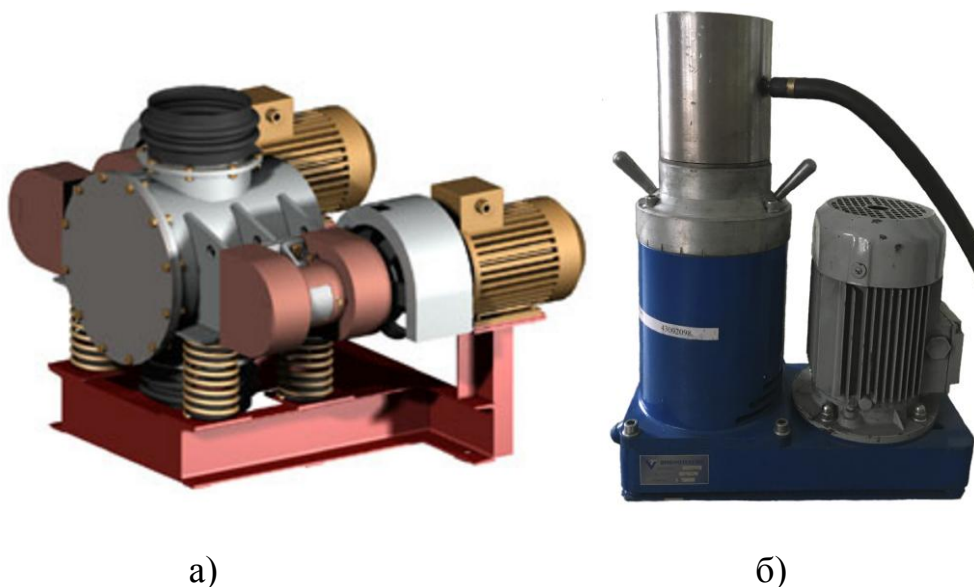


Рисунок 2.7 – Дробилки МВР-0,3 а) и ВКМД-10 б)

Механоактивацию дробленого слитка проводили путем ударов размольных тел об размалываемые частицы на планетарно-центробежной мельнице типа САНД-1, рисунок 2.8. В качестве размольных тел использовались шары диаметром 8, 5 и 4 мм. В качестве помольной жидкости, защищающей порошок от окисления, использовался фреон. На рисунке 2.9 представлена фотография механоактивированного порошка после помола на планетарно-центробежной мельнице по стандартному режиму. Основной фракционный состав частиц после стандартного помола находился в интервале от 5 до 100 мкм, рисунок 2.10.



Рисунок 2.8 – Планетарно-центробежная мельница типа САНД-1

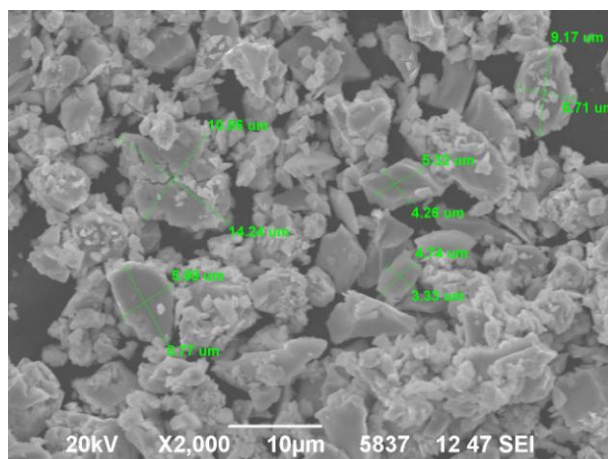


Рисунок 2.9 – Изображение порошка сплава RE-TM-B, размолотый в САНД-1, полученное методом просвечивающей электронной микроскопии

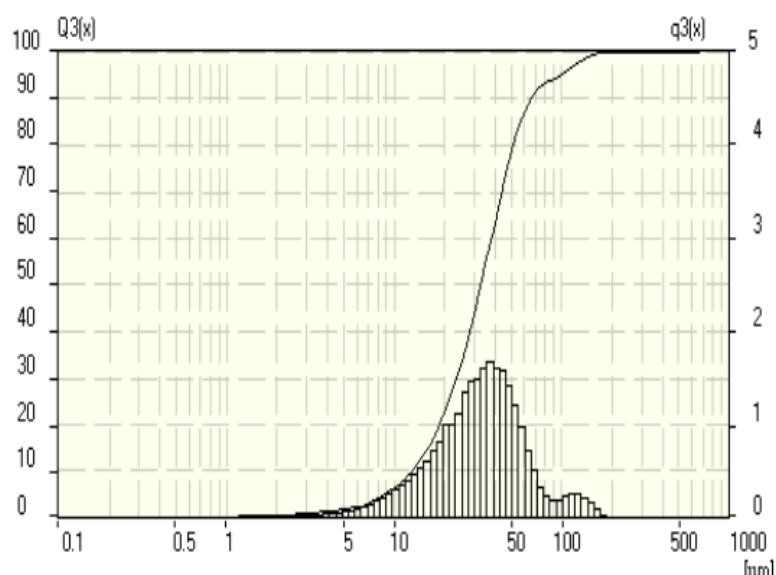


Рисунок 2.10 – Фракционный состав помолотого порошка сплава системы RE-TM-B

Прессование образцов проводилось в ручной винтовой пресс-форме, размеры рабочей зоны которой составляют 26×12 мм, рисунок 2.11. В пресс-форму загружался порошок в помольной жидкости с таким расчетом, чтобы получить прессованную заготовку высотой 12 мм.

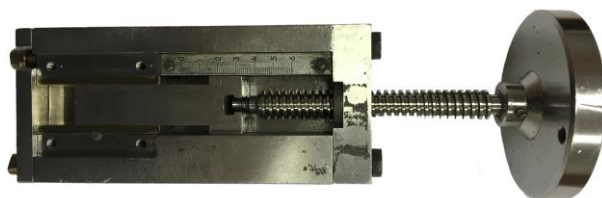


Рисунок 2.11 – Пресс-форма для изготовления образцов из магнитотвердого материала системы RE-TM-B

Прессование проводилось в магнитном поле, создаваемом электромагнитом ФЛ-1, при величине поля в зазоре полюсов электромагнита не менее 800 кА/м. Магнитное поле прикладывалось перпендикулярно направлению прессования. Усилие прессования не регламентировалось, но обеспечивало сохранение целостности прессованной заготовки при загрузке в печь. Спекание заготовок после прессования проводилось в вакуумной электрической печи сопротивления типа СНВЭ-1.3.1/16-ИЗ, рисунок 2.12.



Рисунок 2.12 – Вакуумная электрическая печь типа СНВЭ-1.3.1/16-ИЗ

В процессе спекания и термической обработки образцов магнитотвердого материала системы RE-TM-B в электрической печи сопротивления поддерживался вакуум не хуже 5×10^{-5} мм.рт.ст.

Аморфные порошки были получены на установке Кристалл-702, рисунок 2.13, при одинаковой линейной скорости вращения диска-охлаждителя установки и температуре расплава.



Рисунок 2.13 – Установка Кристалл-702

Компактирование и деформация проводились на установке искрового плазменного спекания, рисунок 2.14 в графитовых пресс-формах. Температура компактирования составляла 850 °С.

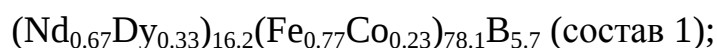


Рисунок 2.14 – Установка искрового плазменного спекания

Полученные компакты были разделены на три серии. Первая и вторая серии подвергались обратной экструзии при температурах 900 °С и 850 °С соответственно. Третья серия компактов подвергалась прямой осадке при температуре 850 °С. Магнитная текстурира в образцах, полученных методом прямой деформации, формируется параллельно оси приложенного давления, в то время, как в образцах, полученных экструзией, магнитная текстура перпендикулярна направлению оси прессования. Под магнитной текстурой понимается преимущественное направление осей главной намагниченности микрочастиц основной магнитной фазы, из которых сформирован спеченный магнит.

2.2.2. Химический, фазовый состав и основные магнитные свойства исследуемых образцов

Исследуемые образцы имели следующие химические составы:



$(\text{Nd}_{0.58}\text{Dy}_{0.33}\text{Sm}_{0.09})_{16.2}(\text{Fe}_{0.77}\text{Co}_{0.23})_{78.1}\text{B}_{5.7}$ (состав 2);

$(\text{Pr}_{0.53}\text{Dy}_{0.47})_{13.43}(\text{Fe}_{0.64}\text{Co}_{0.36})_{79.06}\text{B}_{7.51}$ (состав 3);

$(\text{Pr}_{0.54}\text{Dy}_{0.47})_{13.26}(\text{Fe}_{0.64}\text{Co}_{0.36})_{77.61}\text{B}_{9.13}$ (состав 4);

$(\text{Pr}_{0.51}\text{Dy}_{0.36}\text{Gd}_{0.13})_{12.82}(\text{Fe}_{0.64}\text{Co}_{0.36})_{80.36}\text{B}_{6.82}$ (состав 5).

Магниты составов 1 и 2 были получены прессованием в магнитном поле с последующим спеканием в вакуумной печи. Магниты составов 3, 4 и 5 были получены методом горячей деформации на установке Spark Plasma быстрозакаленного порошка.

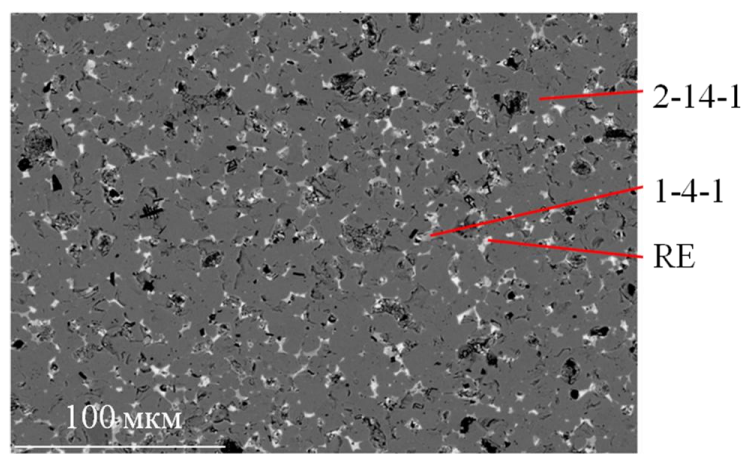
В таблице 2.1 приведены объемные доли фаз, присутствующих в составе 1.

Таблица 2.1 – Объемные доли фаз в исследуемых магнитах состава 1

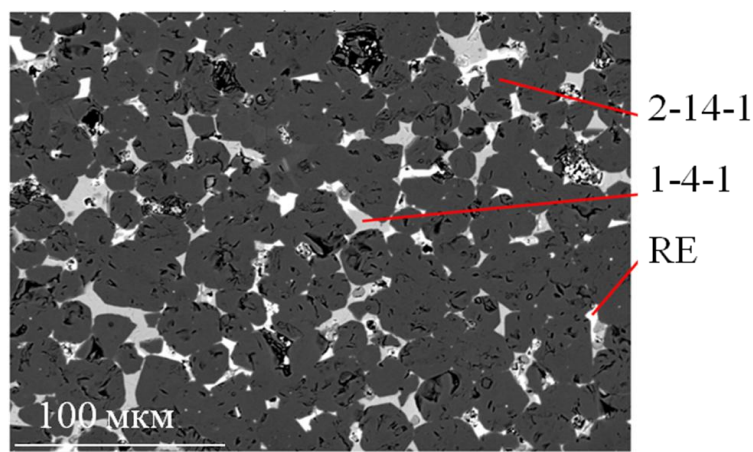
	Тип фазы, содержание в %			
	2-14-1	1-4-1	RE	Поры
Состав 1	87,7	4,9	3,2	4,2
Состав 2	86,4	2,6	9,6	1,4

* RE - фаза обогащенная с содержанием РЗМ более 80
масс. %

На рисунке 2.15 представлена микроструктура спеченных магнитов указанных составов.



а)



б)

Рисунок 2.15 – Микроструктура спеченых магнитов системы RE-TM-B состава 1 (а) и состава 2 (б)

Из таблицы видно, что содержание основной магнитной фазы 2-14-1 находится на уровне 87 %. Такое распределение фаз характерно для магнитов системы RE-TM-B, полученных методом спекания порошков в жидкой фазе.

На рисунке 2.16 представлены петли магнитных гистерезисов исследуемых магнитов составов 1 и 2, коэрцитивная сила, остаточная намагниченность и намагниченность насыщения представлены в таблице 2.2.

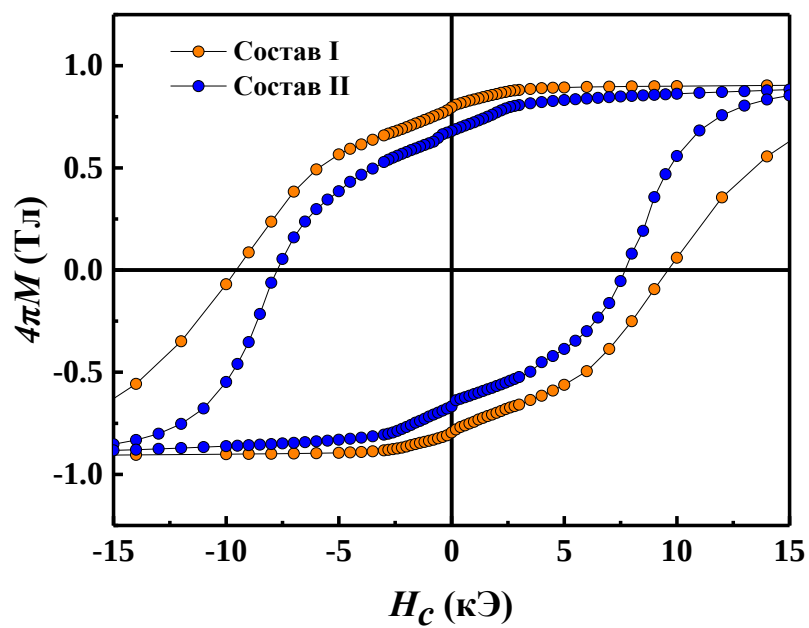


Рисунок 2.16 – Петли магнитных гистерезисов магнитов (NdDy)(FeCo)B (состав 1) и (NdDySm)(FeCo)B (состав 2)

Таблица 2.2 – Основные магнитные свойства исследуемых магнитов (NdDy)(FeCo)B (состав 1) и (NdDySm)(FeCo)B (состав 2)

	H_c , кЭ (кА/м)	$4\pi M_{rem}$, Тл	$4\pi M_{sat}$, Тл
Состав 1	9.5 (756)	0.80	0.95
Состав 2	7.7 (613)	0.68	0.92

3. Влияние примеси Sm на скачки размагничивания в магните (NdDy)(FeCo)B

3.1. Условия наблюдения скачков размагничивания

Общепризнанным фактом является существование в сплавах зародышей фазы обратной намагниченности, рост которой приводит к уменьшению вклада основной фазы. Наряду с этим имеет место движение доменных стенок, однако об их природе и свойствах известно мало. Упомянутые механизмы перемагничивания конкурируют друг с другом, создавая необычные условия для нелинейного отклика намагниченности на приложенное внешнее магнитное поле. Одним из методов изучения динамики размагничивания материалов является измерение и анализ временных зависимостей магнитного момента $M(t)$ в нулевом или отличном от нуля магнитном поле, направленном против исходной намагниченности.

При измерении временных зависимостей $M(t)$ в постоянном отрицательном магнитном поле магнитов (NdDy)(FeCo)B и (NdDySm)(FeCo)B, намагниченных до насыщения в магнитном поле 50 кЭ, было обнаружено, что на фоне плавной релаксации магнитного момента происходят резкие скачки магнитного момента, рисунок 3.1. Для получения статистического набора скачков размагничивания накапливались ~ 15 зависимостей $M(t)$ для сплавов (NdDy)(FeCo)B и (NdDySm)(FeCo)B соответственно, полученных после переключения постоянного магнитного поля к значению H равному -10 и -9 кЭ соответственно. В результате был получен статистически значимый набор событий, из которого были определены параметры скачков (средний магнитный момент начала скачка, его средняя амплитуда, время ожидания и др.). Из серии 16 зависимостей $M(t)$ было получено распределение вероятности скачков P по времени их появления, рисунок 3.2.

В сплавах $(\text{NdDy})(\text{FeCo})\text{B}$ и $(\text{NdDySm})(\text{FeCo})\text{B}$ чаще всего скачки происходят на начальной стадии релаксации сразу после переключения магнитного поля, а со временем количество регистрируемых скачков размагничивания затухает. Наблюдаемые скачки являются специфическим проявлением шума Бракгаузена, в условиях, когда от времени зависит не внешнее магнитное поле, а намагниченность образца, внутренние механические напряжения в нем и другие характеристики, управляемые термическими флуктуациями.

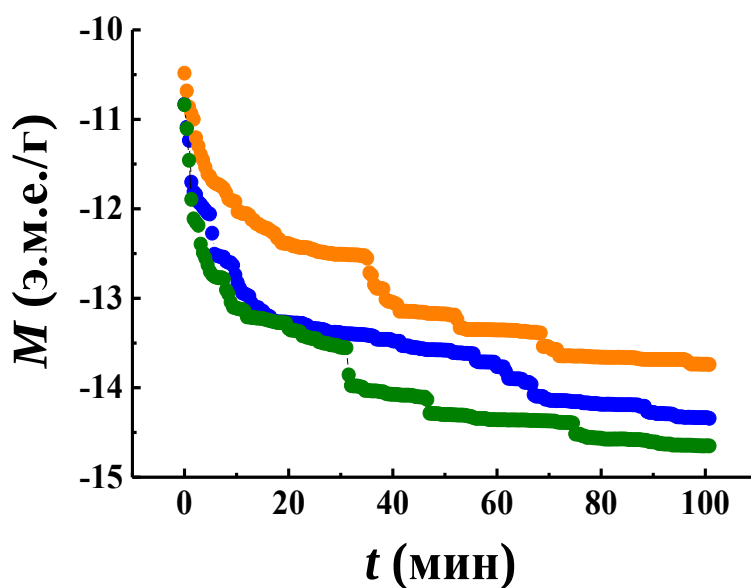


Рисунок 3.1 – Скачки намагниченности на графике зависимости магнитного момента M от времени t , прошедшего после стабилизации магнитного поля к новому значению - 10 кЭ после переключения от 50 кЭ при $T = 300$ К

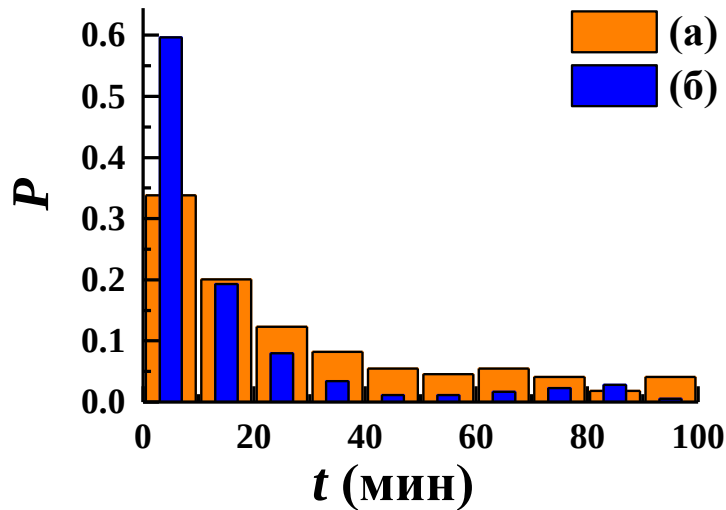


Рисунок 3.2 – Распределение вероятности скачков размагничивания P по времени t , прошедшему после стабилизации магнитного поля в $(\text{NdDy})(\text{FeCo})\text{B}$ (а) и $(\text{NdDySm})(\text{FeCo})\text{B}$ (б)

На рисунке 3.3 представлено распределение вероятности скачков P по амплитуде $\langle \Delta M \rangle$ и магнитному моменту M_{start} , достигнутому в процессе магнитной релаксации к моменту времени, когда происходит скачок. Максимум числа скачков приходится на скачки с амплитудой $\langle \Delta M \rangle \sim 0,05$ э.м.е./Г, которые происходят в интервале значений магнитного момента M_{start} от -15 э.м.е./Г до -10 э.м.е./Г и от -11 э.м.е./Г до -5 э.м.е./Г для сплавов $(\text{NdDy})(\text{FeCo})\text{B}$ и $(\text{NdDySm})(\text{FeCo})\text{B}$, соответственно. На рисунке 3.4 представлен трехмерный график распределения вероятности скачков P по амплитуде $\langle \Delta M \rangle$ и магнитному моменту M_{start} . Добавка Sm незначительно увеличивает значения работы fb , необходимой для единичного депининга [139, 140]. Это приводит к увеличению энергии активации открепления доменной стенки $E_{\text{акт}}$, которая пропорциональна fb . Согласно закону Аррениуса, время ожидания скачка намагниченности τ в термоактивируемом процессе записывается в виде:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{E - \gamma H}{k_B T}},$$

где E – энергия активации движения доменной стенки, γ – активационный объем, H – приложенное магнитное поле, k_B – постоянная Больцмана, T – температура, $1/\tau_0$ – частота попыток скачкообразного перемагничивания. Из закона Аррениуса видно, что увеличение E за счет микродобавок Sm приводит к сдвигу распределения скачков по времени в сторону больших времен, следует отметить, что поле, в котором наблюдались скачки размагничивания в образце с Sm было на 1 кЭ меньше, что также приводит к увеличению времени ожидания скачка. Согласно рисунку 3.2 время ожидания скачка в образце с Sm меньше чем в образце (NdDy)(FeCo)B, что свидетельствует об увеличении активационного объема γ и/или уменьшению частоты попыток скачкообразного перемагничивания $1/\tau_0$. Установлено, что в сплавах (NdDy)(FeCo)B и (NdDySm)(FeCo)B число скачков обратно пропорционально их амплитуде, а значение максимальной вероятности их возникновения наиболее велико при магнитном моменте образцов на уровне 15 % и 9 % от намагниченности насыщения в магнитах (NdDy)(FeCo)B и (NdDySm)(FeCo)B, соответственно, рисунок 3.3.

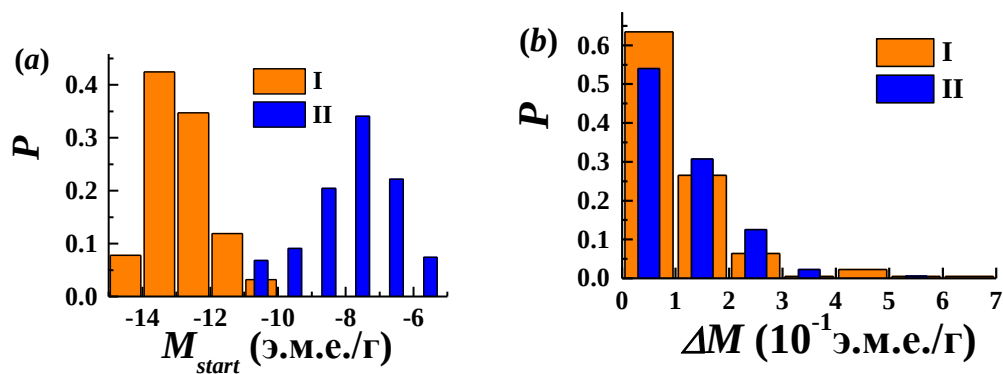
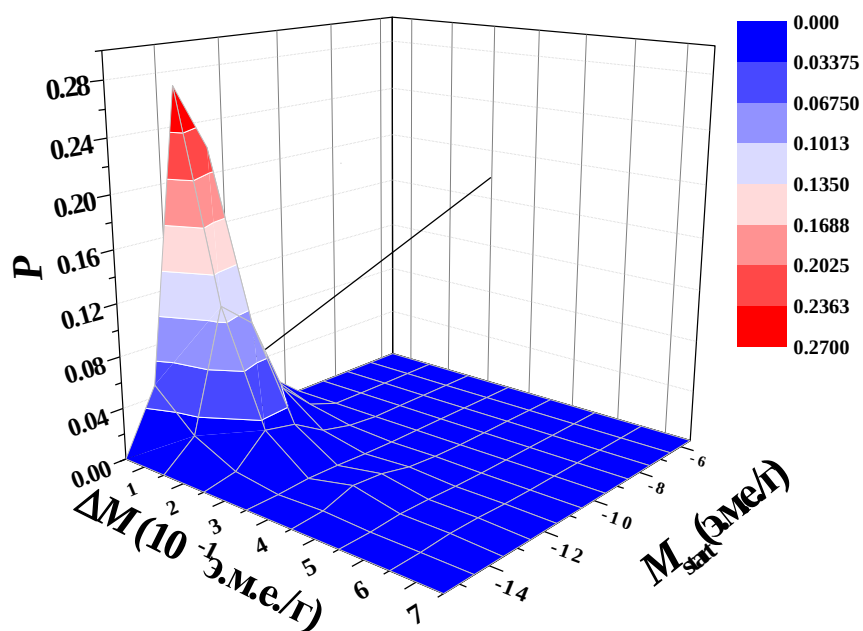
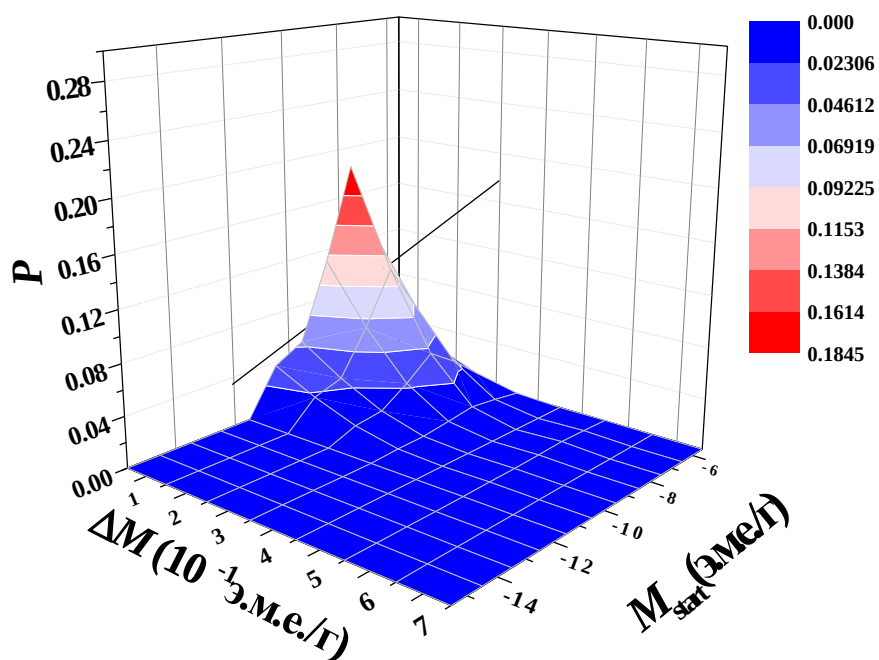


Рисунок 3.3 – Распределение вероятности скачков размагничивания P по их амплитуде M (а) и магнитному моменту ΔM , достигнутому в процессе релаксации в постоянном магнитном поле (б) в (NdDy)(FeCo)B (состав 1) и (NdDySm)(FeCo)B (состав 2)



а)



б)

Рисунок 3.4 – Распределение вероятности скачков размагничивания P по их амплитуде ΔM и магнитному моменту M , достигнутому в процессе релаксации в постоянном магнитном поле в $(\text{NdDy})(\text{FeCo})\text{B}$ (а) и $(\text{NdDySm})(\text{FeCo})\text{B}$ (б)

Энергия ΔE , необходимая для перемагничивания области ΔV образца $(\text{NdDySm})(\text{FeCo})\text{B}$ в приложенном магнитном поле $H = 9$ кЭ составляет $\Delta E = \langle \Delta M \rangle \cdot H = 9$ эрг. Считая, что эта энергия тратится на открепление доменных стенок от препятствий, а также принимая во внимание, что энергия для единичного акта открепления составляет $3 \cdot 10^{-11}$ эрг и $4 \cdot 10^{-11}$ эрг для образцов $(\text{NdDy})(\text{FeCo})\text{B}$ и $(\text{NdDySm})(\text{FeCo})\text{B}$, соответственно [139, 140], получим число элементарных процессов открепления доменов в одном скачке: $N_D = \Delta E / \text{fb} = 2.25 \cdot 10^{11}$ доменов и $3.3 \cdot 10^{11}$ доменов для $(\text{NdDySm})(\text{FeCo})\text{B}$ и $(\text{NdDy})(\text{FeCo})\text{B}$ соответственно.

3.2. Статистический анализ скачков размагничивания

Для статистического анализа скачков размагничивания путем слияния данных от нескольких независимых измерений был построен временной ряд амплитуды скачков $(t_n, \Delta M_n)$, рисунок 3.5, где $n = 1 \dots N$ – номера интервала времени $t_n = n \cdot \Delta t$, где ΔM_n – амплитуда скачка, происходящего в интервале $(t_n - \Delta t/2; t_n + \Delta t/2)$.

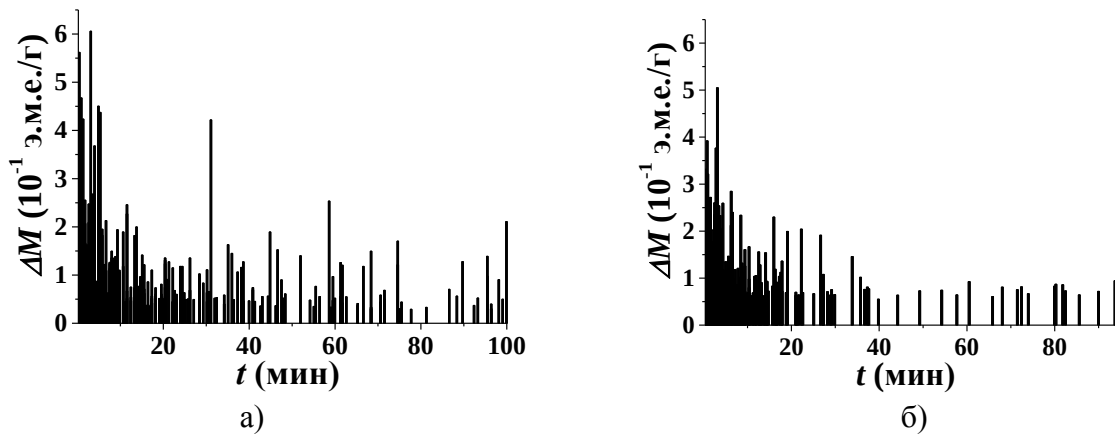


Рисунок 3.5 – Временной ряд амплитуды скачков размагничивания для $(\text{NdDy})(\text{FeCo})\text{B}$ (а) и $(\text{NdDySm})(\text{FeCo})\text{B}$ (б)

Значение коэффициента автокорреляции между амплитудой скачка и временем его появления оказалось малым $R < 0.1$, что свидетельствует о стохастическом характере скачков. Для получения спектральной плотности

скачков S сначала была получена коррелограмма $r(k)$ временного ряда $(t_n, \Delta M_n)$:

$$r(k) = r(\Delta M_n, \Delta M_{n-k}) = \frac{\overline{\Delta M_n \cdot \Delta M_{n-k}} - \overline{\Delta M_n} \cdot \overline{\Delta M_{n-k}}}{\sigma(\Delta M_n) \cdot \sigma(\Delta M_{n-k})},$$

где $\overline{\Delta M_n}$ и $\overline{\Delta M_{n-k}}$ - средняя амплитуда скачка, $\overline{\Delta M_n \cdot \Delta M_{n-k}}$ - коэффициент корреляции амплитуды, $\sigma(\Delta M_n)$ и $\sigma(\Delta M_{n-k})$ - стандартное отклонение от амплитуды скачка.

Затем для получения частотной зависимости спектральной плотности скачков $S(f)$, рисунок 3.6, было применено преобразование Фурье коррелограммы временного ряда $r(\Delta M_n \Delta M_{n-k})$ в соответствии с теоремой Винера-Хинчина [130]:

$$S(f_n) = \sum_{k=1}^N r(k) \cdot e^{-(2\pi i/N)k f_n \Delta t},$$

где $f_n = n/(N\Delta t)$, $n = 1 \dots N$. соответствуют набору частот дискретного преобразования Фурье, шаг дискретизации которого определяется временем записи $T = N \cdot \Delta t$, а диапазон частот - шагом дискретизации Δt временного ряда. В результате преобразований получены частотные зависимости спектральной плотности скачков в сплавах $(\text{NdDy})(\text{FeCo})\text{B}$ и $(\text{NdDySm})(\text{FeCo})\text{B}$ соответственно, рисунок 3.6.

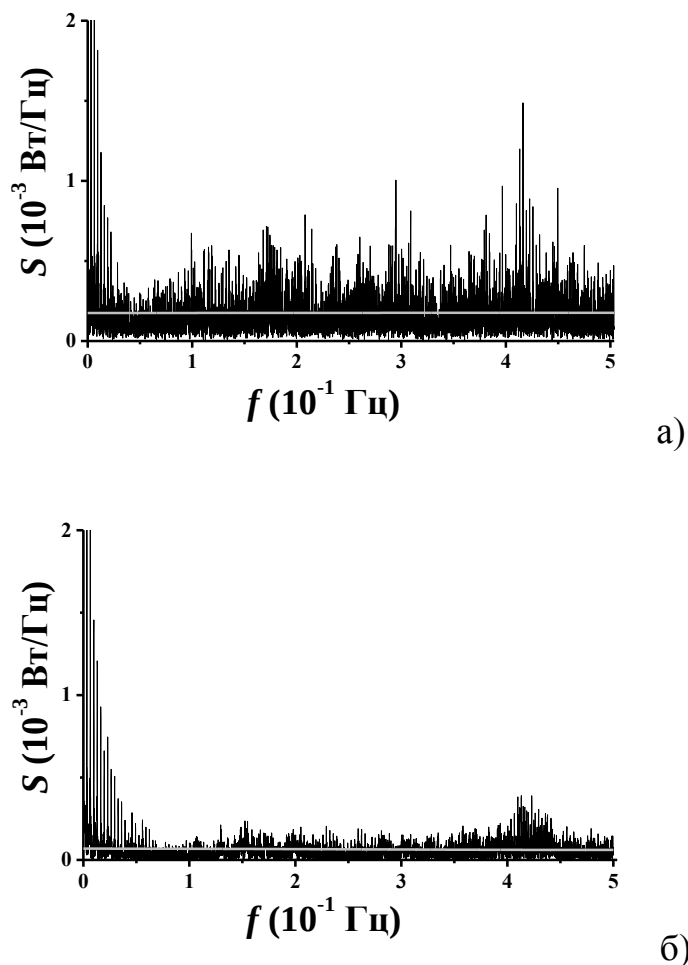


Рисунок 3.6 – Спектральная плотность S скачков намагниченности в постоянном магнитном поле сплава $(\text{NdDy})(\text{FeCo})\text{B}$ (а) и $(\text{NdDySm})(\text{FeCo})\text{B}$ (б). Сплошной линией показано среднее значение спектральной плотности.

В результате аппроксимации спектральной плотности функцией $S = (1/f)^\alpha$, было получено значение $\alpha = 0$ для исследуемых сплавов, которое характерно для случайных процессов, представляющих "белый" шум [131]. Спектральная плотность скачков размагничивания в сплаве $(\text{NdDySm})(\text{FeCo})\text{B}$ в два раза меньше по сравнению со сплавом $(\text{NdDy})(\text{FeCo})\text{B}$, при этом дисперсия спектральной плотности в магните $(\text{NdDy})(\text{FeCo})\text{B}$ составляет $3.1 \cdot 10^{-8} \text{ Вт}^2/\text{Гц}^2$, а для магнита с Sm – $4.2 \cdot 10^{-8} \text{ Вт}^2/\text{Гц}^2$.

Снижение спектральной плотности шума, вызваглшл добавкой Sm может быть объяснено изменением динамики доменных стенок [132]:

$$v \propto \exp \left[- \left(\frac{U_C}{k_B T} \right) \left(\frac{H_{crit}}{H} \right)^\mu \right], \quad (3.1)$$

где k_B – постоянная Больцмана, U_C – энергия, необходимая для единичного депиннинга, H_{crit} – критическое поле депиннинга, μ – универсальная динамическая экспонента. Перемагничивание сдерживается препятствиями (структурные дефекты, границы зерен и т.д.) на пути движения доменных стенок. Накопление большого количества заблокированных доменных стенок увеличивает вероятность одновременного открепления коллектива доменных стенок, которое регистрируется в эксперименте как скачок намагниченности. Добавка Sm изменяет энергетический ландшафт, который должна преодолевать доменная стенка, так как ионы Sm^{3+} обладают отличной от анизотропии «легкая ось» в ионах Nd^{3+} и Dy^{3+} анизотропию «легкая плоскость», рисунок 3.7.

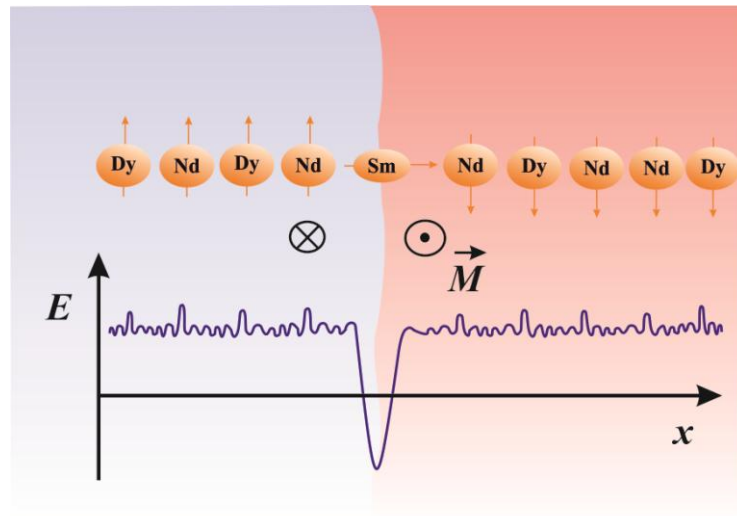


Рисунок 3.6 – Эскиз доменной стенки, разделяющей часть образца с различными направлениями намагниченности (отмечен крестом и точкой).

Зависимость энергии доменной стенки от ее положения показана схематически в нижней части рисунка.

Наличие ионов с анизотропией «легкая плоскость» останавливает доменную стенку из-за более выгодного энергетического состояния, тем самым увеличивая U_C барьера и, как следствие, снижение ее скорости в соответствии с выражением 3.1. Возможно, эти изменения переводят

движение доменных стенок в состояние ползучести, когда открепление доменных стенок происходит без их накопления перед препятствиями. Снижение напряженности магнитного поля H , в котором наблюдались скачки размагничивания в образце с Sm, приводит к уменьшению скачков размагничивания, что соответствует выражение 3.1, так как менее напряженное поле соответствует меньшей скорости движения доменной стенки и способствует ее переходу в состояние ползучести при перемагничивании.

3.3. Выводы по главе 3

В стационарном магнитом поле, направленным антипараллельно направлению исходной намагниченности магнитов (NdDy)(FeCo)B и (NdDySm)(FeCo)B обнаружены скачки размагничивания. Добавка Sm приводит сдвигу распределения скачков по времени в сторону меньших времен, увеличивает работу, необходимую для единичного депиннинга на 33%. Произведен расчет количества элементарных процессов открепления доменов в одном скачке: $N_D = \Delta E / f_b = 2.25 \cdot 10^{11}$ доменов и $3.3 \cdot 10^{11}$ доменов для (NdDySm)(FeCo)B и (NdDy)(FeCo)B соответственно. Установлено, что добавка Sm уменьшает в два раза спектральную плотность скачков размагничивания и увеличивает ее дисперсия с $3.1 \cdot 10^{-8}$ до $4.2 \cdot 10^{-8}$ Вт²/Гц².

4. Доменная структура магнитов (NdDy)(FeCo)B

4.1. Энергия доменной стенки в магните (NdDy)(FeCo)B

Спеченный магнит является сложной системой, в которой магнитными свойствами управляют ориентация зерен, наличие посторонних фаз, поверхностные модифицированные слои зерен основной фазы 2-14-1, межзеренные прослойки и поля рассеяния зерен и т.п. Для понимания элементарных процессов релаксации намагниченности необходим анализ магнитной структуры образцов. Одним из распространенных методов решения этой задачи является наблюдение распределения намагниченности у поверхности образца методом магнитной силовой микроскопии (МСМ), который дает представление о размерах доменов, типе и свойствах доменных стенок, намагниченности зерен и ориентации главных осей их намагниченности

МСМ в режиме сканирования позволяет получить поле распределения величины d^2H_z/dz^2 вблизи поверхности образца, рисунок 4.1. Образец, используемый в этих опытах, имел тонко шлифованную поверхность и позволял поддерживать удаление кончика кантилевера от поверхности на уровне 80 нм. На рисунке 4.1 представлены МСМ-изображения поверхности, параллельной направлению магнитной текстуры. Оттенками серого передается величина фазового сдвига осцилляций магнитного кантилевера, прямо пропорциональная второй производной вертикальной компоненты d^2H_z/dz^2 . На фото видны границы равноосных зерен и полосовые домены со средним линейным размером около 4 - 6 мкм. Домены расположены внутри зерен, которые отчетливо видны в виде областей со средним диаметром ~ 10 мкм.

Значение среднего диаметра домена в размагниченном состоянии может быть рассчитано стереологическим методом [133], согласно которому изображение, полученное методом МСМ, сначала модифицируется

0 мкм 10 20 30 40 град 0 10 20 30 40 50

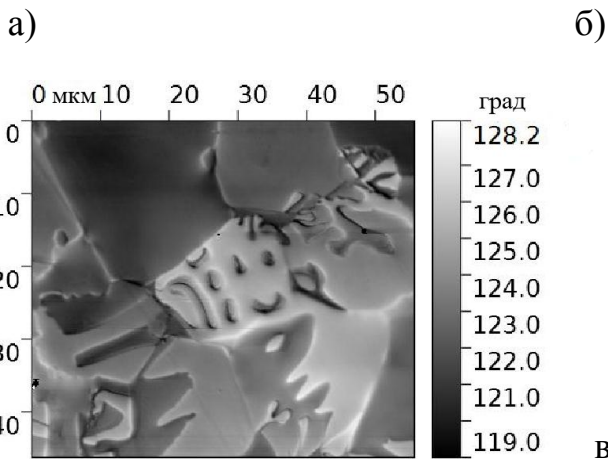


Рисунок 4.1 – Распределение второй производной магнитного поля, создаваемое образцом вблизи его поверхности. (а) Исходное состояние образца; (б) после воздействия магнитного поля в течение 3 мин; (в) после воздействия магнитного поля в течение 9 мин

где l_i - длина i -ой секущей, а n_i - количество пересечений i -ой секущей с доменными стенками. В результате средний диаметр доменов (D_w) составил 2.69 мкм. Полученный результат близок к среднему диаметру домена, определенному в фольге NdFeB в работе [134], где отмечается, что размер доменов в фольге не отличается от его значения в объемных образцах. Измерения количества пересечений секущих с границами доменов проводилось при количестве секущих $n = 1000$. Энергию доменной стенки γ_w можно определить по формуле, предложенной в [135]:

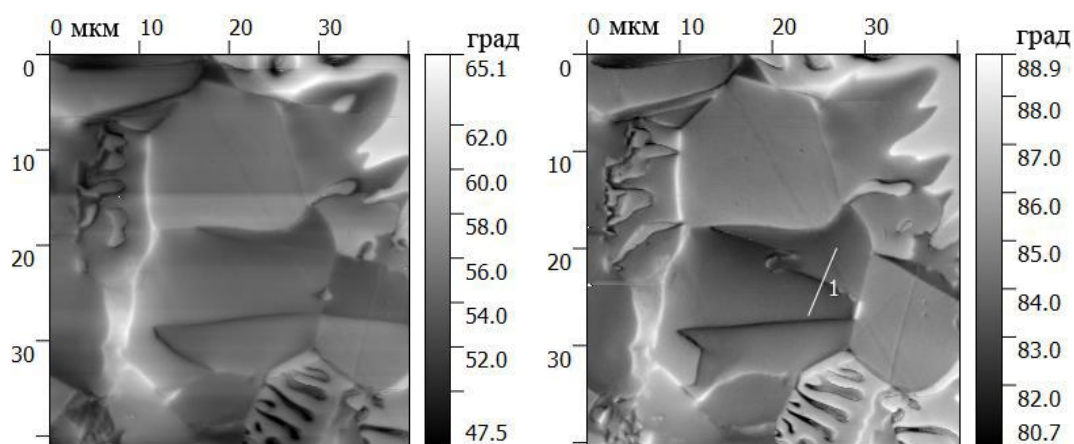
$$\gamma_w = \frac{D_w M_s^2}{4\pi\beta}, \quad (4.1)$$

где $D_w = 2.69 \cdot 10^{-4}$ см – средний диаметр домена, $M_s = 724$ э.м.е./см³ (0,91 Тл) – намагниченность насыщения магнита, определенная из петли гистерезиса, рисунок 2.13, β – коэффициент, зависящий от микроструктуры магнита. Для магнитов системы RE-TM-B с высокой магнитокристаллической анизотропией $\beta = 0.31 \pm 0.02$ [135, 136]. В результате подстановки этих значений в выражение 4.1 энергия доменной стенки составит ~ 36 эрг/см². В работе [135] для сплава NdFeB было получено меньшее значение энергии доменной стенки 26 эрг/см², а в работах [136, 137] значения энергии схожи и составляют 35 и 33 эрг/см².

4.2. Ширина и тип доменной стенки в магните (NdDy)(FeCo)B

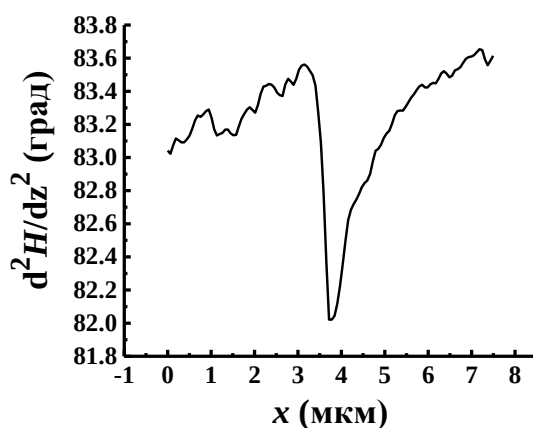
При помощи МСМ можно получить представления о магнитном рельефе одиночной доменной стенкой. На рисунке 4.3 показана зона пересечения белого отрезка № 1 с доменной стенкой. Уверенность в том, что пересекаемая отрезком линия является именно доменной стенкой вытекает из того факта, что дважды полученный магнитный рельеф до и после приложения магнитного поля выявляет смещение указанной линии, рисунок 4.3 а, 4.3 б. На рисунке 4.3 б показан отрезок белого цвета № 1, вдоль которого было произведено сканирование с целью получения магнитного рельефа d^2H_z/dz^2 , рисунок 4.3в. Сравнение магнитных профилей,

приведенных для стенок Блоха и Нееля в работе [138] , рисунок 4.4, с нашими данными, рисунок 4.3 в позволяет сделать вывод, что в наших экспериментах наблюдаются стенки Блоха.



а)

б)



в)

Рисунок 4.3 – Распределение второй производной магнитного поля с доменной стенкой и ее пересечением с вертикалью до приложения магнитного поля (а), распределение второй производной магнитного поля с доменной стенкой и ее пересечением с вертикалью после приложения магнитного поля (б), профиль d^2H_z/dz^2 , записанный вдоль светлой вертикальной прямой № 1 (в)

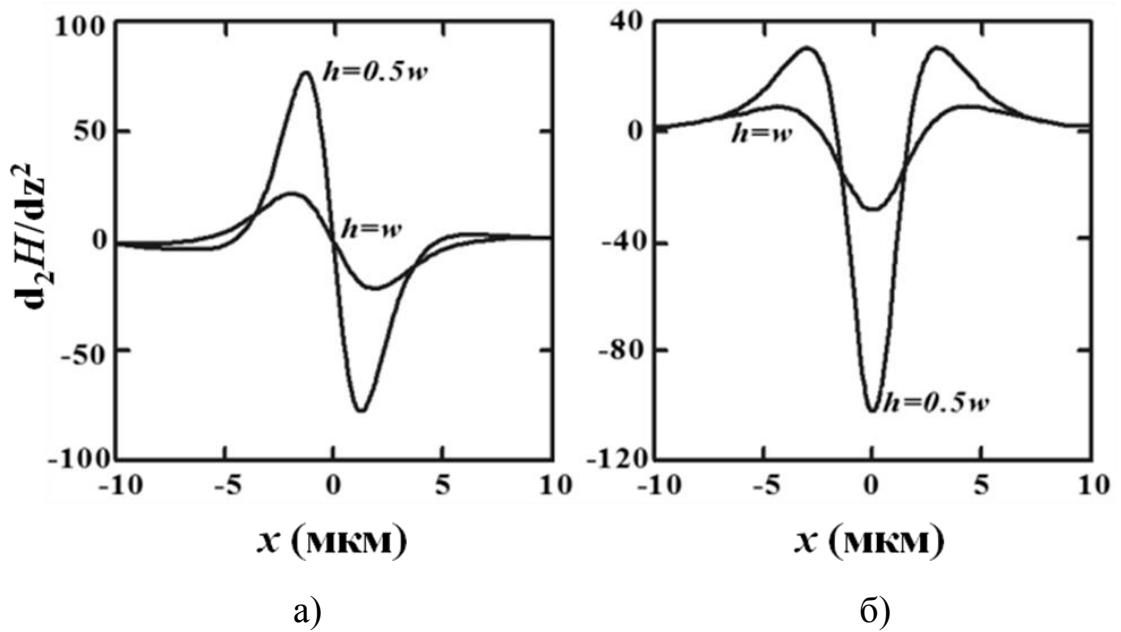


Рисунок 4.3 – Профили доменных стенок Нееля а) и Блоха б) [138]

Согласно [139] вертикальную составляющую поля H_z доменной стенки можно вычислить, используя зависимость проекции магнитного поля, создаваемого доменной стенкой, от координаты x вдоль поверхности:

$$H_z(x, s) = \frac{M_s}{\pi} \left(1 + \frac{\eta_0}{1 + \eta_0} \operatorname{sh} \left(\frac{(1 + \eta_0)^{\frac{1}{2}} x}{\delta_0} \right) \right)^{-\frac{1}{2}} \arctan \left(\frac{k(1 + \eta_0)^{\frac{1}{2}} \delta_0}{s(1 + \eta_0)^{\frac{1}{2}}} \right), \quad 4.2$$

где s – расстояние от кончика кантилевера до поверхности, M_s – намагниченность насыщения образца, η – константа формы доменной стенки, δ_0 – ширина доменной стенки, k – постоянный коэффициент. На рисунке 4.4 представлена аппроксимация левой половины магнитного профиля доменной стенки, рисунок 4.3 в, с помощью производной $d^2 H_z / dz^2$ от выражения 4.2. Из аппроксимации установлено, что при $s = 80$ нм, ширина доменной стенки δ_0 составляет ~ 65 нм.

Однако, при измерении ширины доменной стенки по изображениям Френеля [140] установлено, что данный параметр в размагниченном образце NdFeB составляет от 1 до 5 нм. В работе [7] значения ширины доменной стенки в магнитах NdFeB, полученные с применением математического

моделирования и расчетным методом по формуле $\delta_0 = (A/(K^1 + 2/3K_2))^{1/2}$, где K_1 и K_2 - константы анизотропии, а A - константа обменного взаимодействия, имеют схожие значения, которые составляют 1.8 ± 0.2 и 1.418 нм соответственно.

Поля рассеяния доменной стенки, вероятно, являются причиной столь сильного расхождения реальных размеров, установленных другими методами, с результатами, полученными в нашей работе. Согласно ряду работ [136, 137, 139, 6, 7], введение калибровочного коэффициента для всех случаев в методе МСМ невозможно. Поэтому в нашей работе мы подобрали промышленные наночастицы Fe_3O_4 , средний размер которых 50 нм близок к ожидаемой ширине доменных стенок. Изображение наночастиц Fe_3O_4 , полученное методом МСМ, имело средний размер 1 мкм, рисунок 4.4, что близко к полученной ширине доменной стенки 65 нм. Следовательно, коэффициент пересчета для объектов такого размера при прочих равных условиях составляет ~ 20 , что дает возможность определить ширину доменной стенки ~ 3 нм.

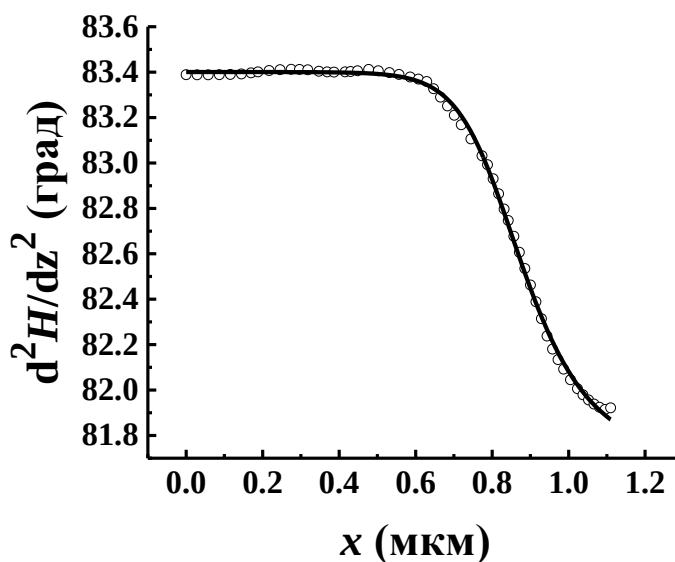


Рисунок 4.4 – Полупрофиль доменной стенки (кружки) и его аппроксимация функцией, описанной в тексте (сплошная линия)

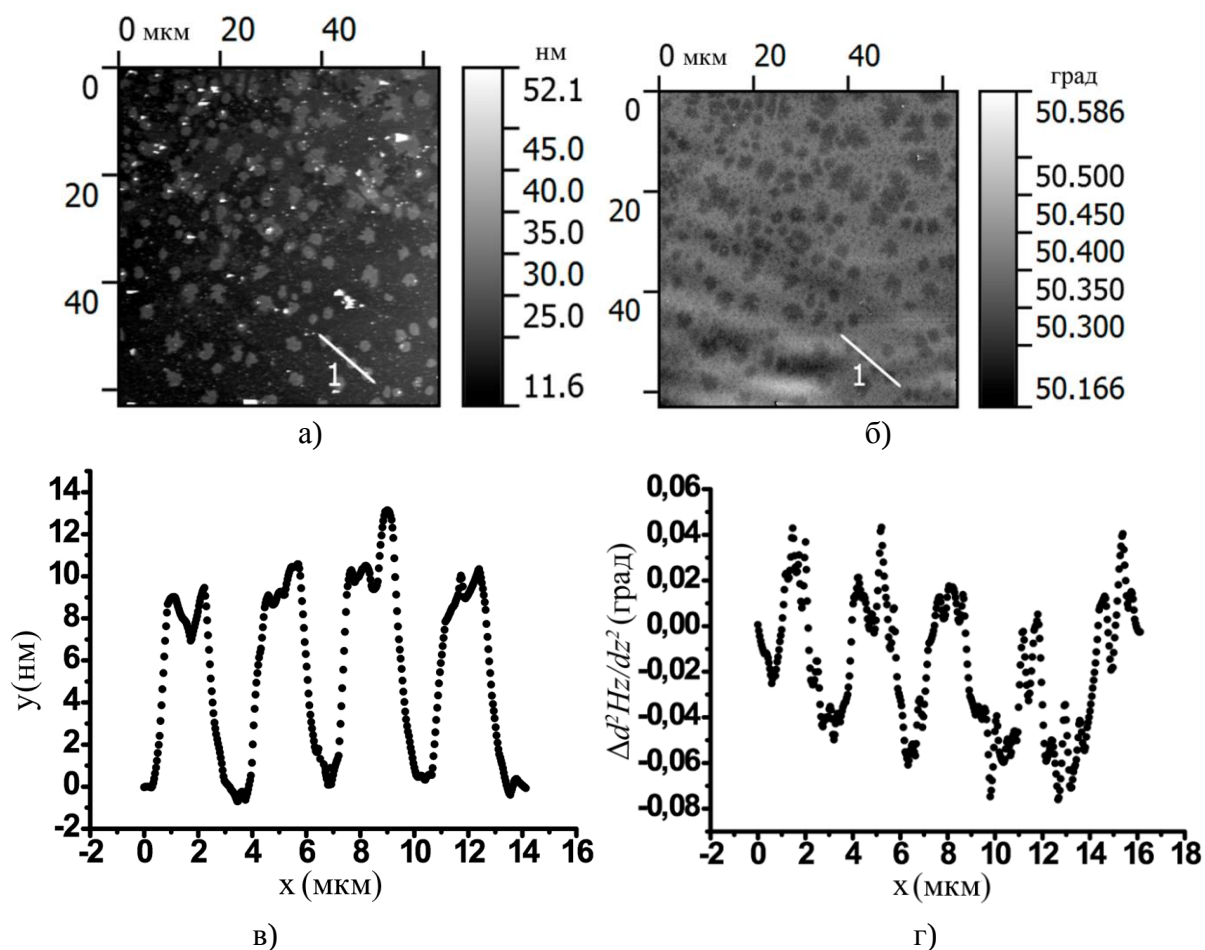


Рисунок 4.5 – АСМ (а) и МСМ (б) изображения магнитных наночастиц Fe_3O_4 , средним размером 50 нм и соответствующие профили рельефа в) и магнитного рельефа г) наночастиц на поверхности пластины кремния

На основании полученных значений ширины доменной стенки и ее энергии из системы уравнений [141]:

$$\begin{cases} \gamma_w = 4\sqrt{A \cdot K} \\ \delta = \pi\gamma_w / 4K \end{cases},$$

рассчитаны константа анизотропии $K = 9.4 \cdot 10^7$ эрг/см³ и константа обменного взаимодействия $A = 8.6 \cdot 10^{-7}$ эрг/см. Полученные значения констант для исследуемого образца магнита (NdDy)(FeCo)В коррелируют с соответствующими величинами констант, полученными для магнита NdFeB [141, 142].

Согласно Г. Кронмюллеру [4] в рамках одного лишь механизма пиннинга доменных стенок коэрцитивная сила может быть определена из следующего уравнения:

$$H_c = \frac{2K}{\mu_0 M_s} \alpha_K - N_{eff} M_s, \quad 4.3$$

где первое слагаемое представляет собой критическое поле, которое зависит от механизма перемангничивания. Второе слагаемое описывает диполь-дипольное через размагничивающий фактор N_{eff} , μ_0 – магнитная проницаемость, α_K – параметр, который определяет механизм перемангничивания (зародыши обратной намагниченности или движение доменной стенки). Максимальное значение α_K для пиннинга доменных стенок согласно [4] равно 0.3, рисунок 4.6.

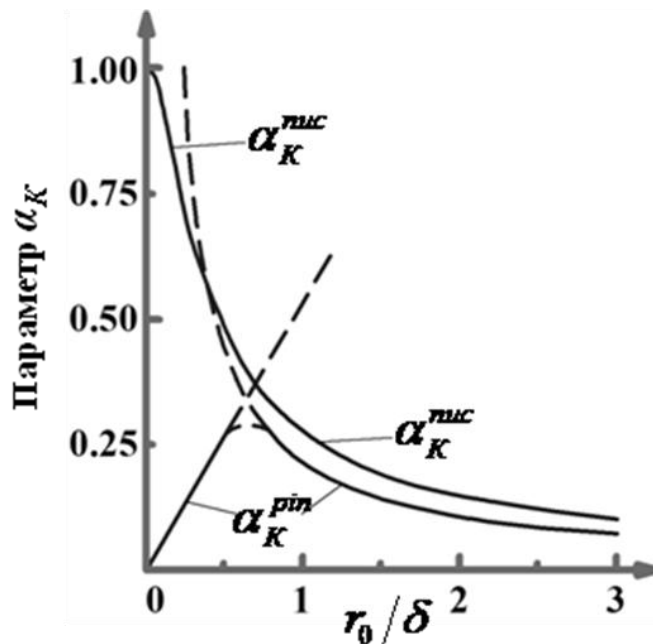


Рисунок 4.6 – Зависимость параметра α_K от отношения ширины препятствия r_0 на пути движения доменной стенки к ее ширине δ

При условии, что исследуемый образец является сферой, размагничивающий фактор которой $N_{eff} = 0$, согласно выражению 4.3, величина H_c должна быть равна 548 кА/м. Расчетное значение H_c меньше значения коэрцитивной силы, полученное прямым измерением ~ 756 кА/м,

свидетельствует о наличии двух механизмов гистерезиса: пиннинг и нуклеация.

4.3. Выводы по главе 4

Проведен анализ распределения градиента магнитного поля вблизи поверхности спеченных магнитов (NdDy)(FeCo)B методом магнитной силовой микроскопии. Установлена средняя энергия доменной стенки доменной стенки 36 эрг/см^2 , ее ширина $\sim 3 \text{ нм}$ и ее тип, а также средний размер домена 2.69 мкм . На основании полученных значений произведен расчет констант анизотропии $K = 9.4 \cdot 10^7 \text{ эрг/см}^3$ и константа обменного взаимодействия $A = 8.6 \cdot 10^{-7} \text{ эрг/см}$. Сравнение расчетного и экспериментального значения коэрцитивной силы свидетельствует о наличии двух конкурирующих процессов (пиннинг и нуклеация), определяющих коэрцитивную силу магнита.

5. Вклады магнитных фаз в FORC магнита (NdDy)(FeCo)B

5.1. Построение FORC магнита (NdDy)(FeCo)B

Одним из методов изучения межчастичных взаимодействий и коллективов частиц в магните является широко распространенный метод кривых перемагничивания первого порядка, более известный как FORC. Метод основан на анализе кривых перемагничивания, получаемых при уменьшении магнитного поля до значения H_a , с последующим выводением системы в насыщение, рисунок 5.1. При этом получение двумерного распределения намагниченности $M(H_b; H_a)$ как функции стартового поля H_b и текущего поля H_a на кривой перемагничивания позволяет успешно разделять вклады различных подсистем в магнитные свойства образца.

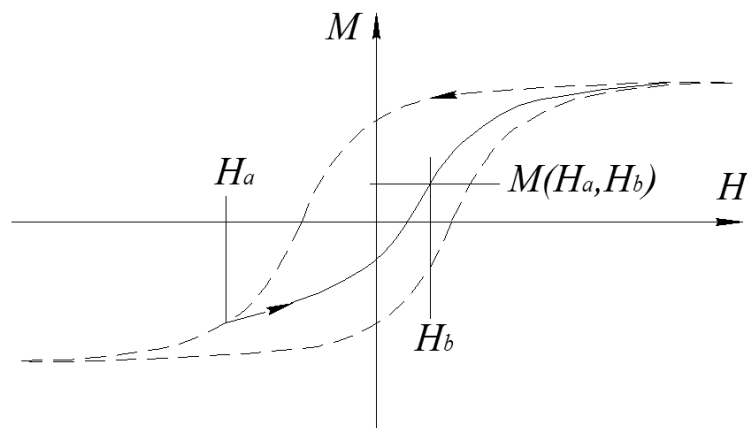


Рисунок 5.1 – Схематическое изображение петли гистерезиса и параметров H_b и H_a метода FORC

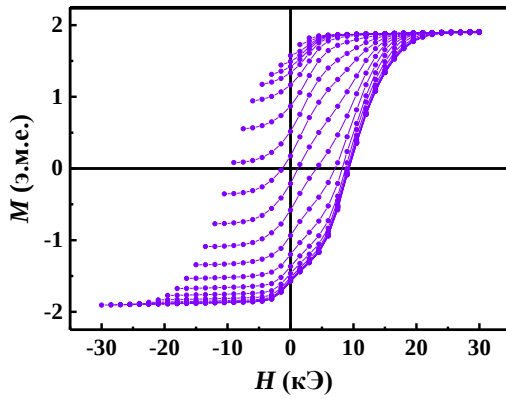
Построение диаграммы FORC проводилось в следующем порядке:

- намагничивание образца в поле насыщения $H_{sat} = 50$ кЭ и последующее уменьшение напряженности внешнего магнитного поля до значения H_a , отличающегося для каждой следующей кривой намагничивания;
- развертка магнитного поля от разных значений H_a до H_{sat} с постоянной скоростью и запись магнитного момента. Шаг изменения H_a был постоянен и составлял 1.5 кЭ (H_a – стартовое поле, а H_b – текущее поле для

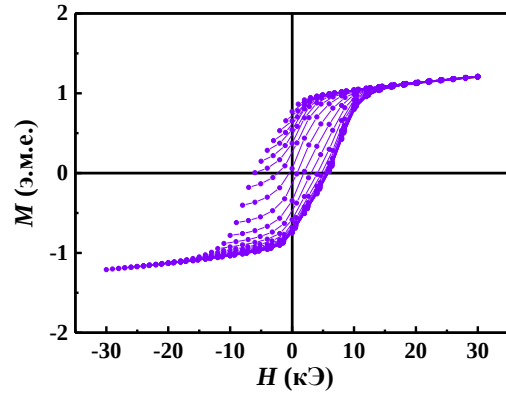
данной кривой FORC, изменяемое с шагом 1.5 кЭ). Диапазон значений H_a лежал в интервале от -30 до 30 кЭ, рисунок 5.2;

- формирование массива данных в матрицу, выражающую собой функцию двух переменных $M(H_a; H_b)$;

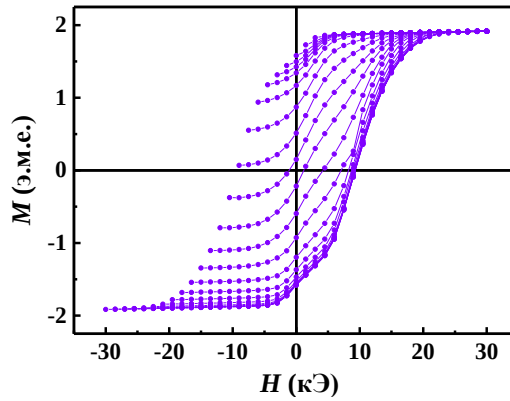
- смена координат H_a, H_b на $H_c = (H_b - H_a)/2$ и $H_u = (H_b + H_a)/2$.



а)



б)



в)

Рисунок 5.2 – Частичные петли гистерезиса образцов (NdDy)(FeCo)B (а) и (NdDySm)(FeCo)B (б), полученные при 300 К. Частичные петли гистерезиса образца (NdDy)(FeCo)B полученные при 300 К с задержкой при измерении 30 с каждой точки кривой.

Распределение FORC представляет собой смешанную вторую производную намагниченности по стартовому и текущему полям:

$$\rho(H_u, H_c) = \frac{\partial^2 M(H_u, H_c)}{\partial H_u \partial H_c},$$

где H_u – характеризует распределение полей взаимодействия спиновых ансамблей, а H_c – соответствует распределению полей переключения намагниченностей локальных областей.

5.2. Анализ распределения FORC магнита (NdDy)(FeCo)B

На рисунке 5.3 представлено распределения параметра $\rho(H_u; H_c)$ исследуемых магнитов в координатах «поле взаимодействия - поле переключения». Как видно из рисунка 5.3 распределение FORC (NdDy)(FeCo)B полем, обладающим пятью экстремумами, тремя положительными и двумя отрицательными.

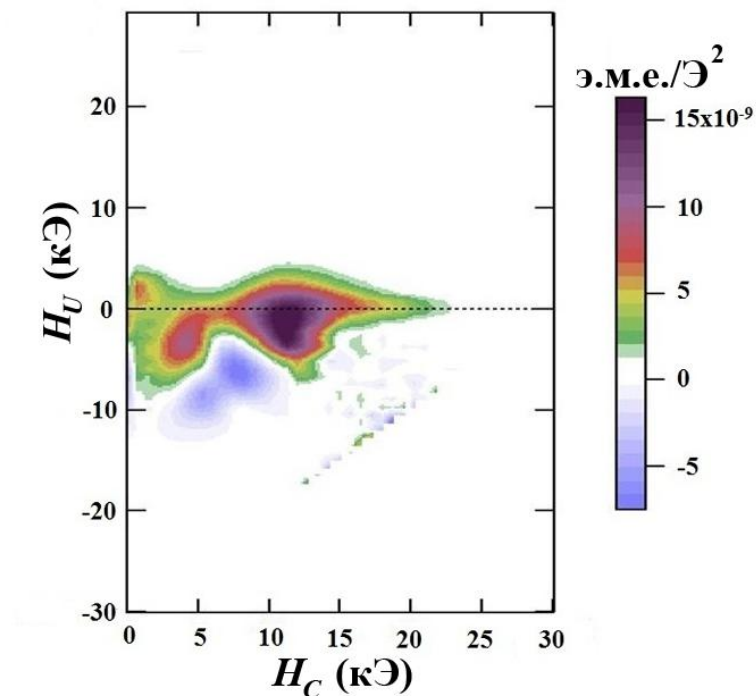


Рисунок 5.3 – Распределени $\rho(H_c; H_u)$ образца (NdDy)(FeCo)B при 300 K

Отрицательные значения, очевидно, характеризуют такие ансамбли спинов, которые уменьшают намагниченность с ростом поля и могут отвечать, например, такой ситуации, когда намагниченность падает за время ее измерения в результате магнитной релаксации, как это было упомянуто в [3].

Рассмотрим теперь положительные максимумы $\rho(H_u; H_c)$. В окрестностях нулевых значений H_c присутствует область значений $\rho(H_u; H_c)$, отличных от нуля. Данная область соответствует обратимой намагниченности, пик которой приходится на значения $H_u = 2$ кЭ. Согласно [3], значения ρ , отличные от нуля вблизи нулевых значений поля переключения H_c , также свидетельствуют о влиянии размагничивающего фактора. Подробное исследование влияния формы образца на поле распределения FORC в магнитах с основной магнитной фазой $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ проведено в работе [143], в которой показано, что изменение формы образца с пластины на кубическую форму, позволяет исключить из распределения псевдогистероны, вызванные размагничивающим фактором. Поэтому для построения кривых перемагничивания первого порядка был использован образец кубической формы с размагничивающим фактором близким к $N = 0.33$.

Так же на рисунке 5.3 наблюдаются два положительных экстремума значений $\rho(H_u; H_c)$ с координатами H_c, H_u : 10 кЭ, -3 кЭ и 3 кЭ, - 3.5 кЭ, соответственно. Наличие подобных пиков свидетельствует о присутствии двух магнитных фаз, дающих вклад в петлю гистерезиса исследуемого магнита, причем коэрцитивная сила данных фаз составляет около 10 кЭ и 3.5 кЭ, соответственно.

Микрорентгеноспектральным анализом обнаружены три фазы, химический состав и объемные доли которых представлены в таблице 2.1, состав 1. По химическому составу фаза 1 соответствует основной магнитной фазе 2-14-1, объемная доля - 87.7 %. Фаза 2 по химическому составу близка к соединениям гомологического ряда $\text{RE}_{n+1}\text{TM}_{3n+5}\text{B}_{2n}$, объемная доля – 4.9 %. Также в образце присутствует фаза 3, обогащенная РЗМ с содержанием кислорода до 15 % объемная доля – 3.2 %.

Для определения типа фазы 2, обнаруженной в исследуемом магните, был проведен рентгенофазовый анализ, рисунок 5.4. Согласно данным

анализа в сплаве (NdDy)(FeCo)B помимо основной магнитной фазы 2-14-1 присутствует фаза 1-4-1.

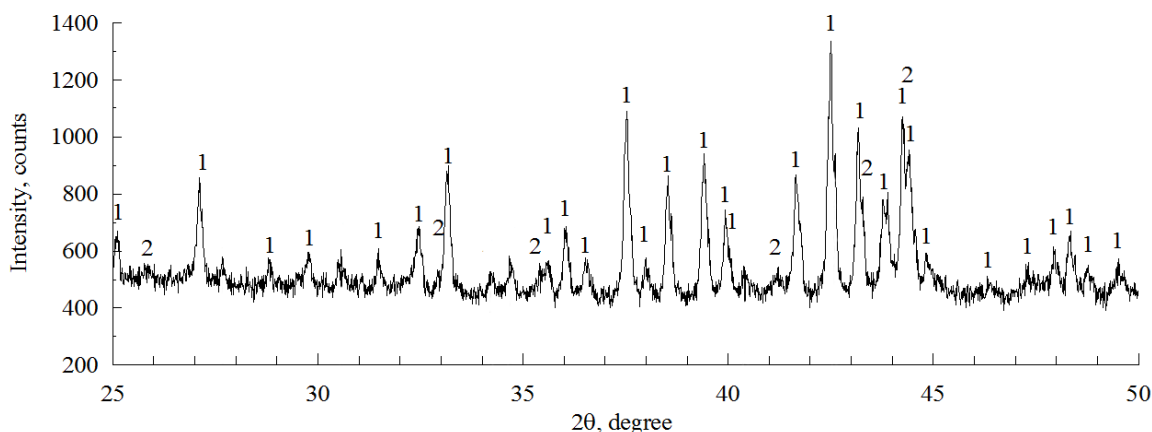


Рисунок 5.4 – Рентгенофазовый анализ магнита (NdDy)(FeCo)B, выполненные с использованием дифрактометра ДРОН-3М, излучением CuK α , цифрами обозначены пики соответствующие фазам, присутствующих в исследуемом образце: 1) 2-14-1, 2) 1-4-1

Согласно данным работы [144] коэрцитивная сила H_c связана со средним размером зерен D в магнитах NdFeB следующим соотношением:

$$H_c = \frac{\gamma}{M_s} \frac{1}{D}, \quad 5.1$$

где γ - энергия доменной стенки ~ 36 эрг/см², $4\pi M_s$ - намагниченность насыщения ~ 8 кГс, D - средний размер зерна основной магнитной фазы. Согласно анализу рисунка 5.5, средний размер зерна основной магнитной фазы составляет ~ 10 мкм. Из формулы 5.1 следует, что расчетное значение коэрцитивной силы исследуемого магнита при таких размерах зерен составляет ~ 57 кЭ.

На рисунке 5.5 представлена гистограмма распределения зерен основной магнитной фазы в объеме исследуемого образца, при статистической обработке распределения использовались линейные размеры 300 зерен.

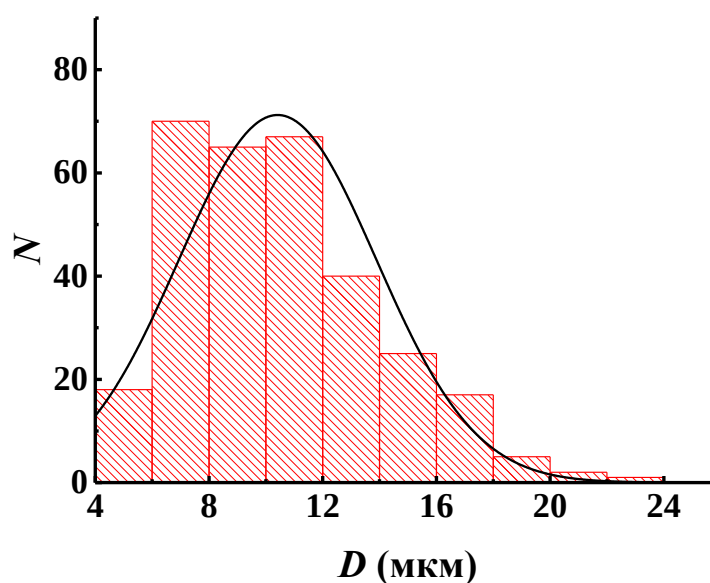
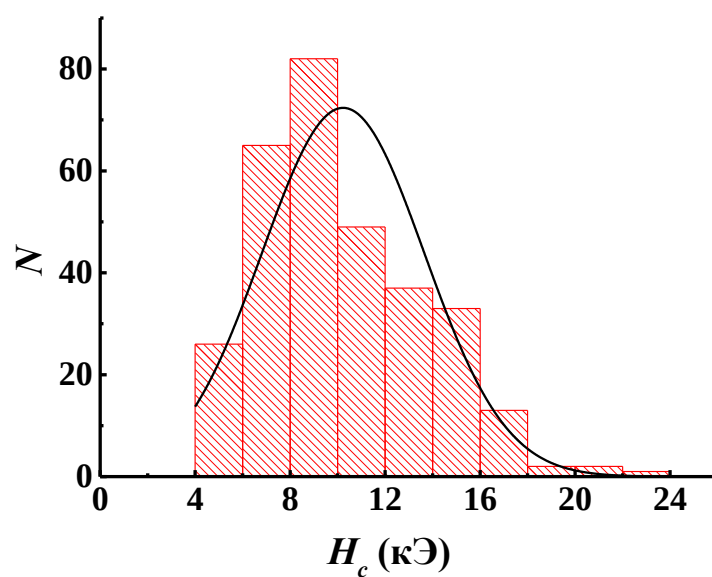
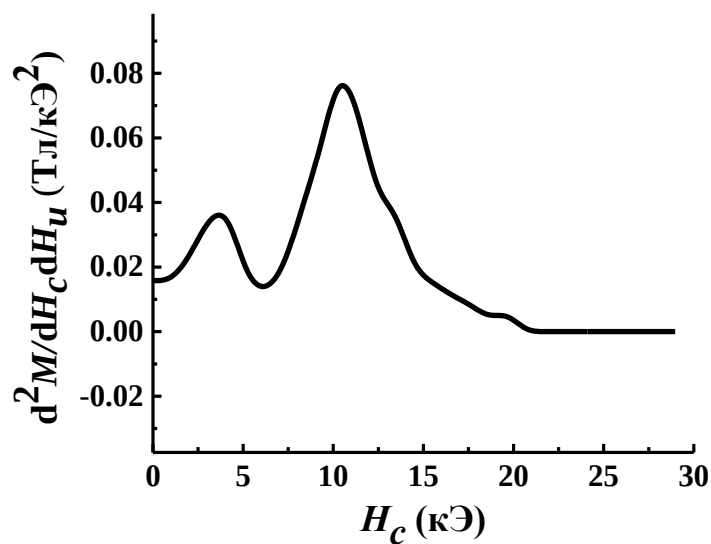


Рисунок 5.5 – Распределение зерен по диаметру в образце (NdDy)(FeCo)B

С использованием выражения 5.1 и поправочного коэффициента, рассчитанного из сравнения эмпирического и расчетного значения коэрцитивной силы, построена гистограмма распределения H_c от размера зерна основной магнитной фазы, рисунок 5.6 а. Из распределения на рисунке 5.6 а видно, что максимальное и минимальное значения коэрцитивной силы зерен составляют 24 кОе и 4 кОе, соответственно. Полученные значения совпадают с границами распределения значений поля переключения на диаграмме FORC, рисунок 5.6 б.



а)



б)

Рисунок 5.6 – Распределение коэрцитивной силы зерен основной магнитной фазы различного размера в образце (NdDy)(FeCo)B (а), сечение диаграммы FORC вдоль оси H_c при фиксированном значении $H_u = -2,0$ кЭ (б).

Данное совпадение позволяет считать, что гистерон с центром при $H_c = 10$ кЭ характеризует фазу 2-14-1, а гистерон с центром при $H_c = 3$ кЭ характеризует вклад фазы 1-4-1.

Построено распределения FORC магнита (NdDySm)(FeCo)B, рисунок 5.7. Наличие двух положительных экстремумов с центрами по H_c при 2 кЭ и

9 кЭ свидетельствует о вкладе в намагниченность двух фаз 2-14-1 и 1-4-1, что подтверждается данными микрорентгеноспектрального анализа.

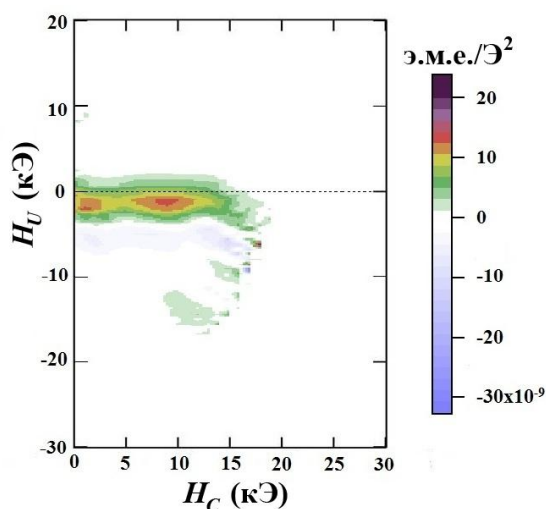


Рисунок 5.7 – Распределение $\rho(H_c; H_u)$ образца (NdDySm)(FeCo)B при 300 К

Получено распределения $\rho(H_u; H_c)$ магнита (NdDy)(FeCo)B, измерение частичных петель гистерезисов которого происходило с задержкой в 30 с, рисунок 5.8.

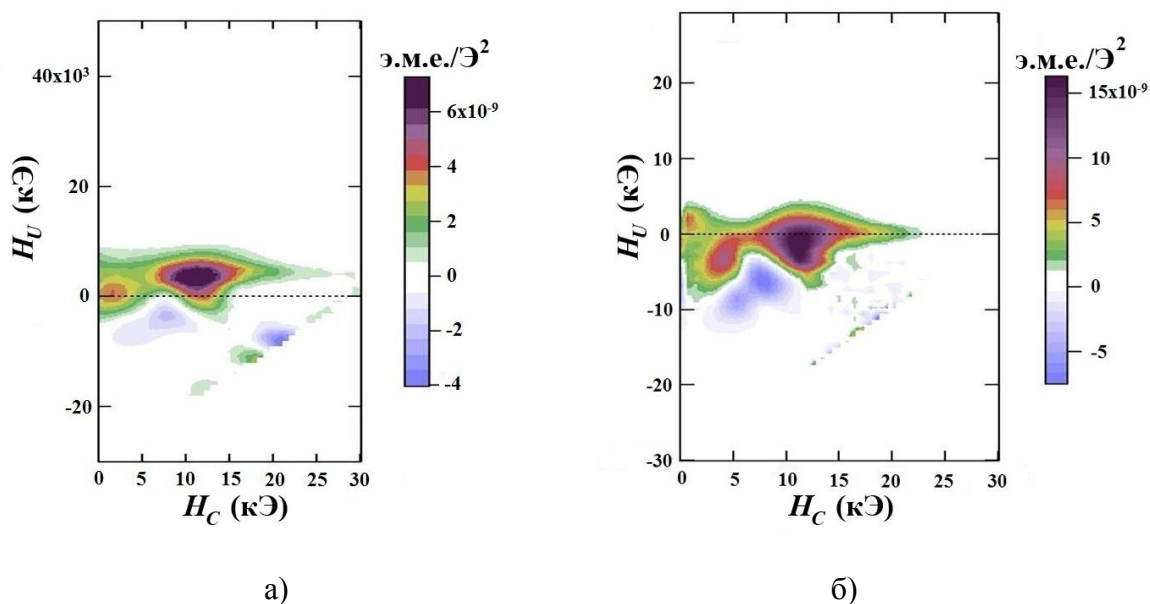


Рисунок 5.8 – Распределение FORC (NdDy)(FeCo)B, измеренного с задержкой в 30 с (а). Для сравнение приведено распределение FORC (NdDy)(FeCo)B, измеренного без задержки (б)

При сравнении распределений FORC (NdDy)(FeCo)В установлено, что задержка измерения позволяет устранить влияние размагничивающего фактора на вклад намагниченность на диаграмме FORC.

5.3. Выводы по главе 5

На диаграмме FORC обнаружены максимумы, отвечающие вкладам двух фаз 1-4-1 и 2-14-1. Наблюдаются также максимумы, отвечающие отрицательным значениям второй производной магнитного момента, вызванные магнитной релаксацией в процессе измерений магнитного момента. Расчет распределений по размерам зерен, показывает, что ширины гистеронов (максимумов на диаграммах FORC) обусловлены распределением критических полей переключения намагниченности зерен.

6. Влияние примеси Gd на магнитокристаллическую анизотропию спеченных магнитов (PrDy)(FeCo)B

6.1. Применимость теории Callen-Callen при расчете зависимости константы анизотропии в магнитных материалах

Главный фактор, управляющий температурной и временной стабильностью постоянных магнитов – магнитокристаллическая анизотропия, создаваемая редкоземельной подрешеткой в магнитах семейства RE-TM-B и RE-TM. Существующие теоретические представления о температурной зависимости константы магнитной анизотропии K и ее связи с химическим составом сплава лишь отчасти соответствуют экспериментальным данным [145]. Интерес к этой проблеме обусловлен не только необходимостью развития фундаментальных представлений о магнетизме, но и поиском условий, необходимых для создания температурно-независимых магнитных свойств постоянных магнитов, необходимых во многих устройствах. Эта практическая задача сложна и может быть решена лишь в узком диапазоне температур вблизи точки эксплуатации магнитов, поскольку магнитокристаллическая анизотропия в большинстве случаев сильно зависит от температуры [1, 146, 147]. Теоретическое описание температурной зависимости магнитной анизотропии в редкоземельных магнитах является нетривиальным и часто спорным [148-151]. В частности, в литературе обсуждается применимость теории Callen-Callen, предсказывающей степенную зависимость константы анизотропии от намагниченности насыщения $K \sim M_s^m$, где $m = 3$. В рамках классической модели Гейзенберга, где нормированный классический спин взаимодействует с самосогласованным средним полем, при низких температурах ожидается выполнение теории Callen-Callen в редкоземельных магнитах [152]. Для одноподрешеточных магнитов, например Fe и Co, теория Callen-Callen точно описывает экспериментальные данные. Однако уже для сплавов $L1_0$ (FePt, FePd, FeNi, CoPt и CoPd), где температурная зависимость

намагниченности и температурная зависимость анизотропии имеют разные причины, это правило не выполняется ($m = 2.1$) [151, 152]. В [151] отмечается, что отклонение от теории Callen-Callen связано с эффективным анизотропным обменом с атомами Pt и предполагается, что этот механизм является общей чертой сплавов $3d-5d$ и $3d-4d$ с относительно сильной спин-орбитальной связью и чувствительностью магнитной анизотропии к коэффициентам Стонера.

В [149] было установлено, что для сплавов PtCo, PdFe и PtFe температурное поведение анизотропии можно описать с помощью двухподрешеточной модели (в отличие от одноподрешеточной модели в теории Callen-Callen). Авторы [153] получили линейную зависимость магнитной анизотропии от намагниченности насыщения со значением $m = 1.9-2.1$ для сплавов FePt, CoPt, MnAl, FeCo. Закон Callen-Callen может также нарушаться в случае, когда имеются атомы с сильной спин-орбитальной связью, которые вносят вклад в анизотропию, но не оказывают заметного влияния на другие магнитные свойства [149, 151, 154, 155].

Описанные выше случаи нарушают три основных предположения теории Callen-Callen: одиночные ионы с локализованными магнитными моментами рассматриваются как основная причина намагниченности материала; спин-орбитальное взаимодействие рассматривается как небольшое возмущение обменной связи в материале; и наконец, температурная зависимость намагниченности и анизотропии имеет одно и то же происхождение. Применения теории Callen-Callen для описания магнитной анизотропии монокристаллов $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ не часто встречаются в литературе. Теоретические работы [156, 157] предсказывают выполнение теории Callen-Callen с показателем степени $m \approx 2$ в этих кристаллах. Вместо монокристаллов $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в технике используют спеченные магниты $(\text{PrDy})(\text{FeCo})\text{B}$, для описания которых невозможно *a priori* использовать данные, полученные ранее для $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Вместе с тем известно, что

семейство магнитов $(\text{PrDy})(\text{FeCo})\text{B}$ сильно отличается от $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ относительно широкими температурными участками постоянной намагниченности (температурной стабильностью) и, следовательно, обладает определенной спецификой температурного поведения магнитной анизотропии. Основная магнитная фаза 2–14–1 этих сплавов $(\text{PrDy})(\text{FeCo})\text{B}$, как и $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, имеет тетрагональную кристаллическую структуру. Хотя группа сплавов RE-FeCo-B сходна по строению и свойствам с хорошо изученной системой NdFeB , это не дает оснований считать закономерности температурного поведения анизотропии одинаковыми. Еще одной особенностью данного исследования являлось использование спеченных материалов. В спеченных магнитах на границах зерен существует поверхностная анизотропия с иной зависимостью от температуры [158, 159]. Для монокристаллов $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в работе [145] экспериментально показано, что K линейно зависит от $M_S(T)$ (т.е. по теории Callen-Callen показатель степени $m=1$). В литературе не удается найти систематические исследования применимости теории Callen-Callen для многих других редкоземельных магнитов. Основной задачей данного раздела было установление применимости теории Callen-Callen для описания температурной зависимости магнитной анизотропии в спеченных магнитах $(\text{PrDy})(\text{FeCo})\text{B}$ и $(\text{GdPrDy})(\text{FeCo})\text{B}$, приготовленных различными способами.

6.2. Влияние технологии изготовления и микролегирования Gd на константу анизотропии в магнитах $(\text{PrDy})(\text{FeCo})\text{B}$

Для трех серий образцов, таблица 6.1 были получены петли магнитного гистерезиса при температурах от 2 К до 300 К с целью определения намагниченности насыщения M_S и извлечения количественной информации о магнитной анизотропии, рисунок 6.1 а. Константы магнитной анизотропии первого и второго порядков K_1 , K_2 могут определены из анализа полевых зависимостей $M(H)$ в «легкой ориентации» с помощью формулы Акулова для кристаллов с одной легкой осью намагничивания [160]. Для этого были

аппроксимированы высокополевые части петель магнитного гистерезиса ($H > H_C$) были аппроксимированы выражением [160]:

$$M(H) = M_s \left(1 - \frac{4K_1^2}{15M_s^2 H^2} - \frac{64K_1 K_2}{105M_s^2 H^2} - \frac{128K_2^2}{315M_s^2 H^2} \right) + \chi H$$

где χH – слагаемое, описывающие вклад парамагнитной примесной фазы. Пример аппроксимации показан на рисунке 6.1 б. Процедура аппроксимации была проведена для всех трех серий образцов в диапазоне температур от 2 до 300 К. На рисунке 6.1 в приведена зависимость константы анизотропии первого порядка K_1 от температуры для образца 1.3 и 3.1.

Закон Callen-Callen был получен в предположении однородных ферромагнитных и одноионных анизотропных систем при температурах, далеких от температуры Кюри ($T \ll T_C$) [161]:

$$\frac{K(T)}{K(0)} = \left(\frac{M_s(T)}{M_s(0)} \right)^m, \quad m = \frac{l(l+1)}{2} \quad (6.1)$$

где $K(0)$ – константа анизотропии при наименьшей доступной нам температуре 2 К, $M_s(0)$ – намагниченность насыщения при температуре 2 К, m – показатель, зависящий от симметрии кристалла и степени корреляции между направлениями смежных спинов. l – порядок сферической гармоники электронной волновой функции, определяющей угловую зависимость локальной анизотропии, при этом $l/2$ равно порядку константы анизотропии. Здесь и далее принимаем, что эффективная константа анизотропии $K(T) \approx K_1(T)$.

Таблица 6.1 – Состав исследуемых образцов, способ приготовления и соответствующая температура прессования, а также значение показателя степени m в законе Callen-Callen. (Прочерки означают отсутствие степенной зависимости между константой анизотропии и намагниченностью насыщения при разных температурах).

№ образца	Состав	Способ приготовления	Температура деформации, °C	m
1.1	$(\text{Pr}_{0.53}\text{Dy}_{0.47})_{13.43}$ $(\text{Fe}_{0.64}\text{Co}_{0.36})_{79.06}\text{B}_{7.51}$	экструзия	900	1.8
1.2			850	2.1
1.3		прямая деформация	850	2.0
2.1	$(\text{Pr}_{0.54}\text{Dy}_{0.47})_{13.26}$ $(\text{Fe}_{0.64}\text{Co}_{0.36})_{77.61}\text{B}_{9.13}$	экструзия	900	1.8
2.2			850	1.7
2.3		прямая деформация	850	2.1
3.1	$(\text{Pr}_{0.51}\text{Dy}_{0.36}\text{Gd}_{0.13})_{12.82}$ $(\text{Fe}_{0.64}\text{Co}_{0.36})_{80.36}\text{B}_{6.82}$	экструзия	900	-
3.2			850	-
3.3		прямая деформация	850	-

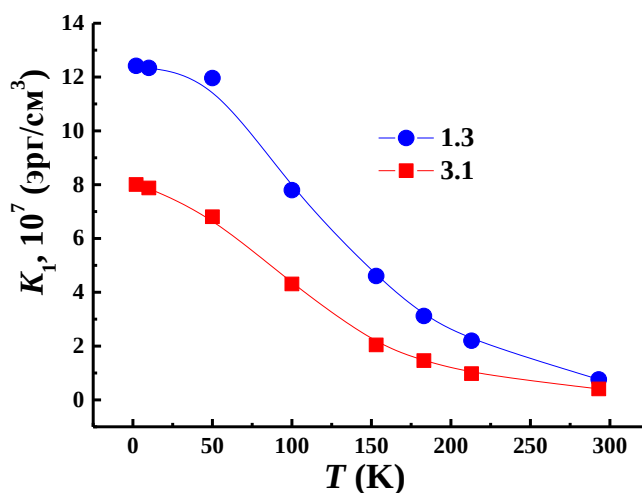
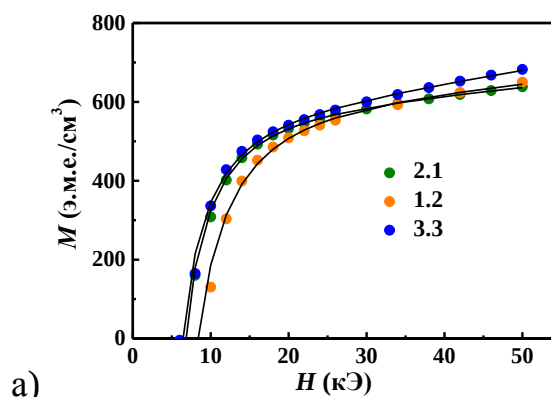
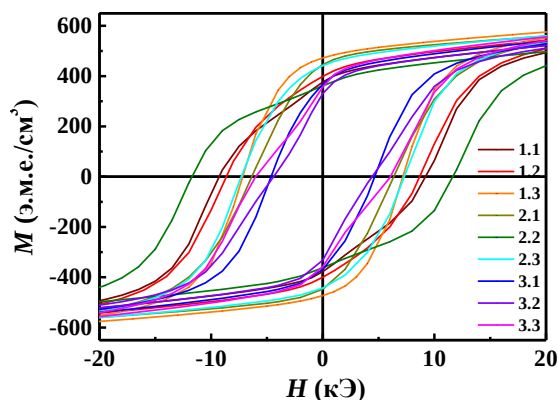
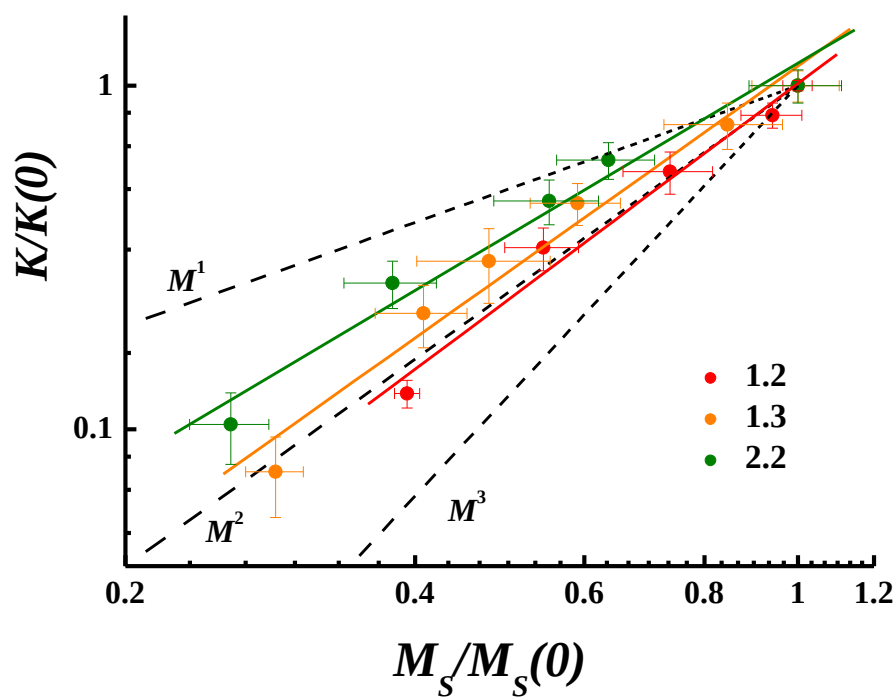


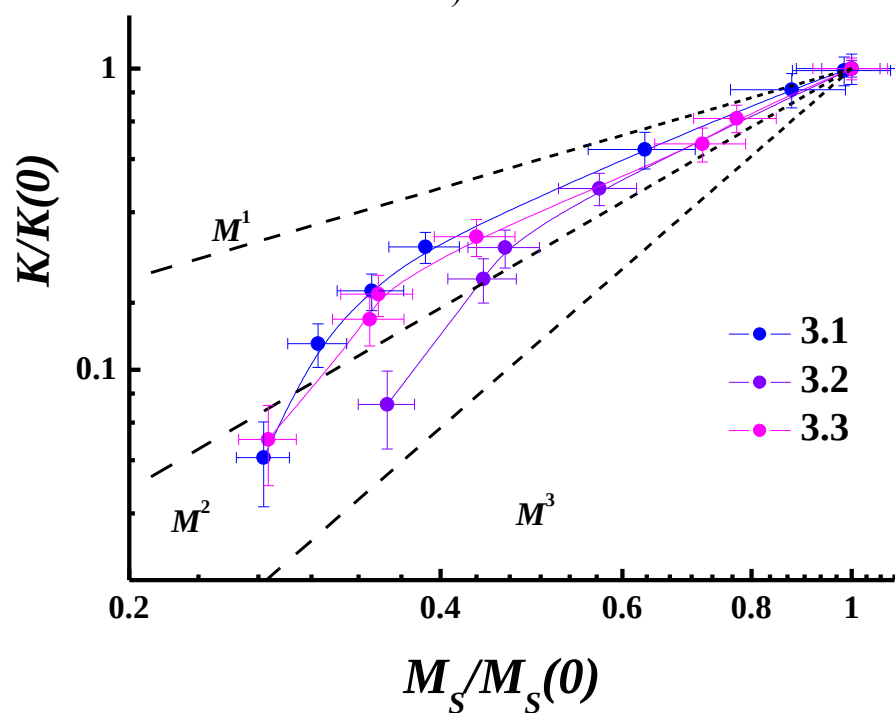
Рисунок 6.1 – Зависимость намагниченности образцов от поля при температуре 300 К (а); Зависимость намагниченности образцов 1.2, 2.1 и 3.3 от магнитного поля. Сплошными линиями показаны аппроксимации зависимостей выражением Акулова (б); Зависимость константы анизотропии K_1 от температуры для образцов: 1.3 и 3.1 (в)

На рисунке 6.2 а приведены примеры зависимостей приведенной анизотропии $K(T)/K(0)$ от приведенной намагниченности насыщения $M_S(T)/M_S(0)$ в логарифмическом масштабе. Спрямление этих зависимостей в двойных логарифмических координатах означает, что константа анизотропии K прямо пропорциональна $(M_S)^m$ во всем диапазоне температур. При этом значения показатели m варьируются в широком диапазоне от 1.7 до 2.1 в зависимости от способа изготовления образцов, таблица 6.1. Соответствующие значения l лежат в диапазоне от 1.4 до 1.6, таблица 6.1. Это соответствует примешиванию состояний с $l = 1$ и $l = 2$ в примерно одинаковой пропорции, что характерно для Ду при комнатной температуре. Для образцов серии 3 с добавкой гадолиния зависимость $K(M_S)$ не является степенной для обоих использованных способов приготовления образцов, рисунок 6.2 б.

Магнитокристаллическая анизотропия кристалла обычно определяется одноионной анизотропией атомов, из которых он состоит [147]. В модели Нееля анизотропия приписывается парным взаимодействиям и реализуется внутриатомной спин-орбитальной связью. В случае простых магнитов с единственной магнитной подрешеткой (Fe или Co) теория Callen-Callen имеет хорошую сходимость. В случае интерметаллических редкоземельных магнитов, таких как SmCo_5 и $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, вклады одноионной анизотропии отдельных редкоземельных атомов зависят от температуры как $1/T^2$ [148]. Однако, поскольку магнитный момент формируется вкладом от разных атомов, кристаллическая магнитная анизотропия реализуется межатомной спин-орбитальной связью, которая нарушает выводы одноионной модели [156-158].



а)



б)

Рисунок 6.2 – Зависимости отношения $K/K(0)$ от $M_S/M_S(0)$ в двойных логарифмических координатах для образцов 1.2, 1.3 и 2.2 (сплошными серыми линиями показана аппроксимация линейной зависимостью) (а); Зависимости отношения $K/K(0)$ от $M_S/M_S(0)$ в двойных логарифмических координатах для образцов: 3.1, 3.2 и 3.3. Сплошными пунктирными линиями показаны расчетные зависимости $K/K(0) = (M_S/M_S(0))^m$ с показателями степени $m = 1, 2$ и 3 (б)

Другой причиной отклонения от теории Callen-Callen является зеренная структура магнитов и вклад поверхностной анизотропии зерен. В работе [158] дано теоретическое описание температурного поведения поверхностной магнитной анизотропии для частиц разной формы. Было продемонстрировано, что показатель степени m уменьшается с увеличением вклада поверхностной анизотропии потому, что намагниченность поверхности более резко уменьшается с температурой, чем намагниченность материала в объеме частиц. В результате, показатель m сильно зависит от значения поверхностной анизотропии и всегда ниже, чем показатель в случае объемного материала из-за сильных флуктуаций намагниченности на поверхности.

Согласно [151] теория Callen-Callen справедлива только для случаев, когда $AS/H_{\text{ex}} \ll 1$, где A – энергия одноионной анизотропии, S – спин и H_{ex} – обменное поле. В сплавах, исследованных в данном разделе, зависимость $K(T)$ от $M_S(T)$ отклоняется от степенного закона только для трех сплавов, содержащих атомы Gd. Примесь гадолиния, имеющего изотропный тензор одноионной анизотропии (в отличие от ионов Dy и Pr с симметрией тензора типа «легкая ось») [152], приводит к изменению температурной зависимости магнитной анизотропии, рисунок 6.1 в. Сравнение серий 1 и 2, в которых главным различием в химическом составе была разная концентрация бора, показывает, что небольшие вариации бора не изменяют степенной зависимости константы анизотропии от намагниченности насыщения, а вариации показателя степени m возникают в результате изменений условий приготовления сплава (прямая осадка или обратная экструзия). Можно также видеть, что структурные вариации (межзеренные расстояния, размер зерен и др. характеристики, зависящие от условий деформации) не изменяют степенной зависимости магнитной анизотропии от намагниченности, в то время, как примесь Gd существенно изменяет ее.

Отклонения от прямолинейной зависимости при добавлении Gd может быть описано в рамках теории Callen-Callen. При выводе классического уравнения 6.1 были введены допущения. Так в [161] уравнение расчетное уравнение раскладывалось в ряд:

$$\frac{K_l(T)}{K_l(0)} = 1 - \frac{l(l+1)}{2} [1 - M_s(T)] + \alpha [1 - M_s(T)]^2 + \dots \quad (6.2)$$

при $T = 0$ К

$$\frac{K_l(T)}{K_l(0)} = 1 - \frac{l(l+1)}{2} [1 - M_s(0)] + \alpha [1 - M_s(0)]^2 + \dots \quad (6.3)$$

При делении слагаемое $[1 - M_s(0)]^2$ приравнялось к нулю, считая, что α – бесконечно малое число, и имело место уравнение вида:

$$\begin{aligned} \frac{K_l(T)}{K_l(0)} &= \frac{1 - \frac{l(l+1)}{2} [1 - M_s(T)]}{1 - \frac{l(l+1)}{2} [1 - M_s(0)]} = \\ &= 1 - \frac{1}{2} l(l+1) \frac{M_s(0)}{1 - \frac{l(l+1)}{2} [1 - M_s(0)]} \left[1 - \frac{M_s(T)}{M_s(0)} \right] \approx \left[\frac{M_s(T)}{M_s(0)} \right]^{1/2 l(l+1) \xi(l)} \end{aligned} \quad (6.4)$$

$$\text{где } \xi(l) = \frac{M_s(0)}{1 - \frac{l(l+1)}{2} [1 - M_s(0)]}$$

Согласно [161] множитель $\xi(l)$ может быть больше единицы и зависит от отклонения от единицы намагниченности подрешеток в антиферромагнитном основном состоянии $[1 - M_s(0)]$. В классическом пределе снова возникает степенной закон $\frac{1}{2} l(l+1)$, но для конечных значений спина, особенно для более высоких угловых гармоник, значение $\xi(l)$, предсказанное уравнением 6.4, может быть большим. Но в классическом уравнении 6.1 $\xi(l) = 0$.

Если принять, что слагаемое $[1 - M_s(0)]^2$ не равно нулю, то делением выражений 6.1 и 6.2 получим:

$$\frac{K_l(T)}{K_l(\tilde{0})} = \frac{1 - \frac{l(l+1)}{2} [1 - M_s(T)] + \alpha [1 - M_s(T)]^2}{1 - \frac{l(l+1)}{2} [1 - M_s(0)] + \alpha [1 - M_s(0)]^2} = \left[\frac{M_s(T)}{M_s(\tilde{0})} \right]^\gamma \quad (6.5)$$

где

$$\gamma = \frac{1}{2} l(l+1) M_s(0) \frac{\frac{l(l+1)}{2} [M_s(0) - M_s(T)] + \alpha [2M_s(T) - M_s(T)^2 - 2M_s(0) + M_s(0)^2]}{\frac{l(l+1)}{2} [M_s(0) - M_s(T)] \left\{ 1 - \frac{l(l+1)}{2} [1 - M_s(0)] + \alpha [1 - M_s(0)]^2 \right\}} =$$

$$= m \cdot \beta \quad (6.6)$$

$$\beta = M_s(0) \frac{\frac{l(l+1)}{2} [M_s(0) - M_s(T)] + \alpha [2M_s(T) - M_s(T)^2 - 2M_s(0) + M_s(0)^2]}{\frac{l(l+1)}{2} [M_s(0) - M_s(T)] \left\{ 1 - \frac{l(l+1)}{2} [1 - M_s(0)] + \alpha [1 - M_s(0)]^2 \right\}}$$

В альтернативной форме теории Callen-Callen показатель степени $m = \frac{1}{2} l(l+1)$ должен быть скорректирован множителем β . Так на рисунке 6.3 а представлены сравнение экспериментальных данных $K(T)/K(0)$ от температуры для образца 3.1 и расчетных значений $K(T)/K(0)$ полученных из выражения 6.1 и 6.5.

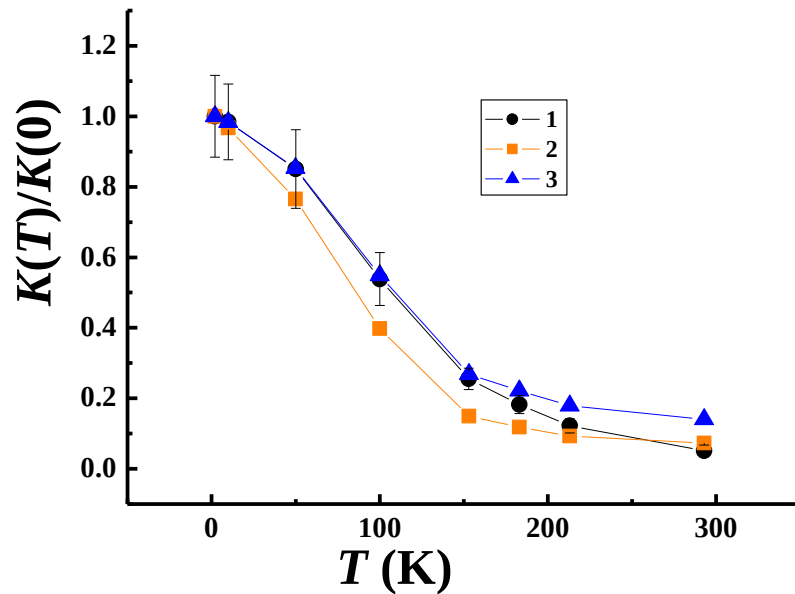
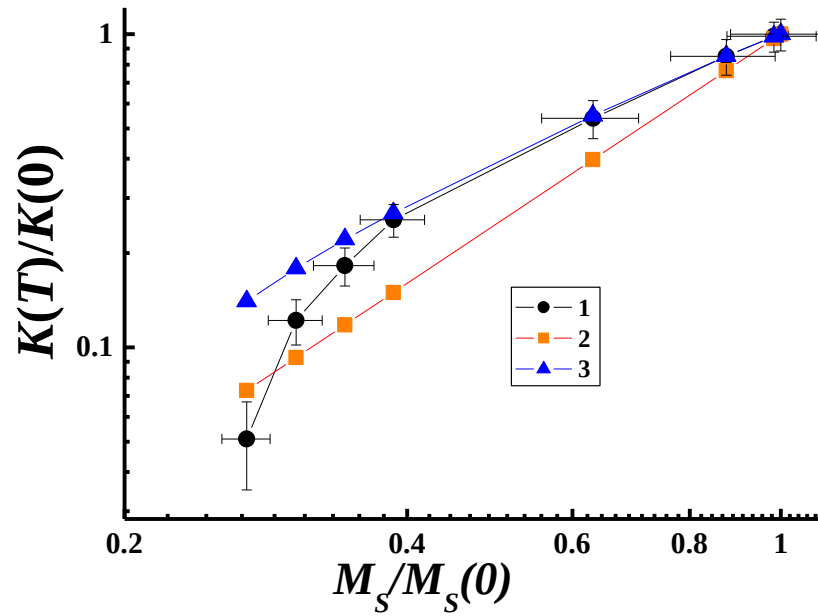


Рисунок 6.3 – Зависимости отношения $K/K(0)$ от $M_S/M_S(0)$ в двойных логарифмических координатах для образца 3.1. 1, 2 и 3 – расчетные значения, полученные из выражения 6.1 и 6.5 соответственно (а). Зависимость отношения $K(T)/K(0)$ от температуры для образца 3.1. 1, 2 и 3 – расчетные значения, полученные из выражения 6.1 и 6.5 соответственно (б).

В выражении 6.1 показатель степени m был принят равным 2. Из рисунка видно, что выражение 6.5, в которое зависит от температуры, точнее описывает поведение экспериментальных данных. Таким образом, чем больше членов в выражении 6.2 будет учтено, тем точнее будет описана зависимость анизотропии от температуры.

6.3. Выводы по главе 6

Установлено, что в спеченном магните $(\text{PrDy})(\text{FeCo})\text{B}$ магнитокристаллическая анизотропия K прямо пропорциональна $(M_S)^m$ в диапазоне температур от 2 до 300 К с показателем степени m от 1.7 до 2.1 в зависимости от условий изготовления образца. Причиной отклонения от закона Callen-Callen с $m = 3$ является вовлечение двух подрешеток (редкоземельной и подрешетки переходных металлов) в формирование магнитной анизотропии и вклад поверхностной анизотропии на границе зерен. Для образцов, содержащих Gd, зависимость константы анизотропии K от M_S перестает быть степенной. Способ приготовления образцов (экструзия и прямая деформация) и температура прессования, а также зависящие от них текстура, межзеренное расстояние и др. влияют лишь на величину показателя степени m , в то время, как легирование гадолинием радикально меняет тип функции $K(M_S)$.

Заключение

Основной результат работы состоит в том, что был произведен расчет основных параметров доменной структуры по изображениям, полученным методом МСМ, рассчитаны константы анизотропии и обменного взаимодействия; установлено влияние Sm на спектр магнитного шума, Gd на температурную зависимость магнитокристаллической анизотропии. Анализ кривых перемагничивания первого порядка позволил разделить вклады магнитных фаз в намагниченность, что дало возможность установить коэрцитивную силу каждой фазы. Полученные результаты могут быть использованы для дальнейшего поиска по совершенствованию временной стабильности спеченных магнитов RE-TM-B.

Общие выводы

1. Обнаружена ультранизкочастотная (0.1-0.01 Гц) магнитная релаксация, протекающая скачками размагничивания в постоянном магнитном поле в спеченных магнитах (NdDy)(FeCo)B. Установлено, что ее вклад зависит от добавки самария, которая увеличивает долю скачкообразной релаксации за счет уменьшения доли непрерывной релаксации. Легирование самарием уменьшает время ожидания скачка.

2. Число скачков размагничивания обратно пропорционально их амплитуде, а максимальная вероятность их возникновения отвечает магнитному моменту образца на уровне 10 % от намагниченности насыщения. Частотная зависимость спектральной плотности скачков размагничивания соответствует белому шуму в (NdDy)(FeCo)B и (SmNdDy)(FeCo)B. Средняя амплитуда скачка размагничивания соответствует перемагничиванию $\sim 10^{11}$ доменов.

3. Относительный размер скачка уменьшается вдвое в образце (NdDy)(FeCo)B, легированном Sm, также уменьшается дисперсия спектральной плотности с $4 \cdot 10^{-8} \text{ Вт}^2/\text{Гц}^2$ до $3,1 \cdot 10^{-8} \text{ Вт}^2/\text{Гц}^2$.

4. Магнитная силовая микроскопия свидетельствует о зависимости доменной структуры от времени экспозиции образца в магнитном поле в минутной шкале при ~ 300 Ое, что указывает на то, что при 300 К релаксация намагниченности определяется движением доменных стенок Блоха в образцах (NdDy)(FeCo)В.

5. Установлена средняя энергия доменной стенки доменной стенки 36 эрг/см², ее ширина ~ 3 нм и ее тип, а также средний размер домена 2.69 мкм в магните (NdDy)(FeCo)В. Произведен расчет констант анизотропии $K = 9.4 \cdot 10^7$ эрг/см³ и обменного взаимодействия $A = 8.6 \cdot 10^{-7}$ эрг/см.

6. На диаграмме обратной намагниченности FORC обнаружены максимумы, отвечающие вкладам в намагниченность магнита (NdDy)(FeCo)В двух фаз 1-4-1 и 2-14-1 и определены их поля переключения.

7. В спеченном магните (PrDy)(FeCo)В магнитокристаллическая анизотропия K прямо пропорциональна $(M_S)^m$ в диапазоне температур от 2 К до 300 К с показателем степени $m = 1.7-2.1$, в зависимости от условий изготовления образца. Отклонение зависимости магнитной анизотропии от намагниченности насыщения в спеченном магните (GdPrDy)(FeCo)В от правила Callen-Callen вызвано примесью гадолиния, которая вносит возмущения в спин-орбитальное взаимодействие. Это возмущение удовлетворительно описывается теорией Callen-Callen во втором порядке теории.

Список используемых источников

1. J.F. Herbst // Reviews of Modern Physics. V. 63, P. 819 (1991).
2. I. D. Mayergoyz. // Physical Review Letters, V. 56, P. 1518 (1986).
3. C.R.Pike, C.A.Ross, R.T.Scalettar, G.Zimanyi. // Physical Review B, V. 71, P. 134407 (2005).
4. H. Kronmuller, K.D. Durst, M. Sagawa // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. V. 74. P 291 (1988).
5. E. Burzo // Rep. Prog. Phys. V. 61, P. 1099 (1998).
6. Q. Yao, W. Liu, W.B. Cui, F. Yang, X.G. Zhao, Z.D. Zhang // J. Phys. D: Appl. Phys. V. 42, P. 035007 (2009).
7. J. Fidler, T. Schrefl // J. Appl. Phys. V. 79 P. 5029 (1996).
8. M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto, Y. Matsuura // J. Appl. Phys A. V. 55, P. 2083 (1984).
9. E. Burzo // Rep. Prog. Phys. V. 61, P. 1099 (1998).
10. V.Y. Irkhin // J. Magn. Magn. Mat. V. 258–259, P. 228 (2003).
11. Q. Yao, W. Liu, W.B. Cui, F. Yang, X.G. Zhao, Z.D. Zhang // J. Phys. D: Appl. Phys. V. 42, P. 035007 (2009).
12. P.F. Hopkins, J. Moreland, S.S. Malhotra, S.H. Liou // Journal of Applied Physics. V. 79 (8). P. 6448 (1996).
13. T. Ishikawa, Y. Hamada, K. Ohmori // IEEE Transactions on Magnetics. V. 25. № 5, P 343 (1989)
14. R. Lemos, K.S. de Souza, F.A. Sampaio da Silva, D. Rodrigues, and etc. // Materials Science Forum. V. 802. P. 569 (2014)
15. S.J. Newnham, J.P. Jakubovics, A.C. Daykin // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. № 157/158. P. 39 (1996)
16. S. Yamamoto, M. Yonemura, T. Wakita, K. Fukumoto, Y. Nakamura et al. // Materials Transactions. V. 49. № 10. P. 2354. (2008).
17. L. Folks, R. Street, R.C. Woodward, K. Babcock // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. V. 159. P. 109 (1996)

18. Е.Н. Каблов, О.Г. Оспенникова, В.П. Пискорский, И.И. Резчикова и др. // Авиационные материалы и технологии. № S2. Стр. 5 (2015).
19. C.R.Pike, A.P.Roberts, K.L.Verosub // Journal of Applied Physics, V. 85, P. 6660 (1999).
20. M. Ito, M. Yano, N. Sakuma, H. Kishimoto, A. Manabe, T. Shoji, A. Kato, N. M. Dempsey, D. Givord, G. T. Zimanyi // AIP Advances V. 6, P. 056029 (2016).
21. T. Schrefl, T. Shoji, M. Winklhofer, H. Oezelt, M. Yano, G. Zimanyi // J. of Applied Physics V. 111, P. 07A728 (2012).
22. J.J. Croat, et al. // Journal of Applied Physics, 1984, 55(6): p. 2078-2082.
23. D. Brown, B.M. Ma, Z. Chen // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. V. 248, P. 432 (2002).
24. M. Sagawa, et al. // IEEE Transactions on Magnetics. V. 20, P. 1584 (1984).
25. A.G. Clegg, et al. // IEEE Transactions on Magnetics. V. 26, P. 1942 (1990)
26. Li W.F., et al. // Journal of Materials Research V. 20, P. 413 (2009).
27. Li, W.F., Ohkubo, T. Hono, K. // Acta Materialia. V. 57, P. 1337 (2009).
28. Mo W., et al. // Scripta Materialia V. 5, P. 179 (2008).
29. W.F. Li, et al. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. V. 321, P. 1100 (2009).
30. G. Hrkac, et al. // Applied Physics Letters. V. 97, P. 232511 (2010).
31. C.J. Yang, S.D. Choi, W.Y. Lee // Journal of the Korean Physical Society. V. 24, № 1, P. 45 (1991).
32. P.P. Vaishnava, C.W. Kimball, A.M. Umarji, S.K. Malik, G.K. Shenoy // J. of Magn. Magn. Materials. V. 49, P.286 (1985).
33. A.T. Pedziwiatr, S.Y. Jiang, W.E. Wallace // J. of Magn. Magn. Mater. V. 66, P. 69 (1987).
34. Z. Drzazga, A. Winiarska, F. Stein // J. of Less-Common Metals. V.153, P. L21 (1989).

35. Y.C. Chuang, C.H. Wu, T.D. Chang, F.H. Wang, F.R. De Boer // J. of the Less-Common Metals. V.144, P. 249 (1988)
36. H.A. Smith, R.C. Thiel, K.H.J. Bushow // J. Phys. F: Met. Phys. V.18, P. 295. (1988).
37. E. Burzo, N. Plugaru, I. Creanga, M. Ursu // J. of Less-Common Metals. V. 155, P. 281 (1989).
38. R. Tetean, E. Burzo // J. of Magn. Magn. Materials. V. 157/158, P. 633 (1996).
39. C. Gusa, B. Kevorkian, T. Veres, E. Burzo // Romanian Reports in Physics., V. 46, № 2-3, P. 201 (1994).
40. L. Smardz, A. Jezierski, A. Kowalczyk // J. of Magn. Magn. Materials. V. 205, P. 209 (1999).
41. H. Oesterreicher, F. Spada, C. Abache // Mat. Res. Bull. V. 19, № 8, P. 1069 (1984).
42. B. Rupp, P. Rogl, F. Hulliger // J. of the Less Common Metals. V.135. № 1. P. 113 (1987).
43. S. Hirosawa, K. Tokuhara, Y. Matsuura // J. of Magn. Magn. Materials. V. 61, P. 363 (1986).
44. J. Ruixiang, C. Minqin, Z. Hua. // Electrical Materials. V. 3, P. 308 (1991).
45. S. Pandian, V. Chandrasekaran, A. Mark, K.J.L. Iyer, K.V.S. Rama Rao // Journal of Applied Physics. V. 92, P. 6082 (2002).
46. Y. Matsuura, S. Hirosawa, H. Yamamoto, S Fujimura, M. Sagawa // Applied Physics Letters. V. 46, P. 308 (1985)
47. H. Yamamoto, S. Hirosawa, S. Fujimura, K. Tokuhara, H. Nagataand, M. Sagawa // IEEE Transactions on Magnetism. V. 23, P. 2100 (1987).
48. K. Waldemar, L. Marcin // Materials Letters. V. 40, P. 18 (1999).
49. J.F. Herbst, J.J. Croat // J. Magn. Magn. Mater. V. 100, P. 57 (1991).
50. B.E. Davies, R.S. Mottram, I.R. Harris // Materials Chemistry and Physics, , V. 67, P. 272 (2001).

51. S.J. Collocott, J.B. Dunlop // J. Magn. Magn. Mater. V. 320, P. 2089 (2008).
52. M. Haavisto // Studies on the Time-Dependent Demagnetization of Sintered NdFeB Permanent Magnets. Thesis for the degree of Doctor of Science in Technology. 2013.
53. E. Zueco, et al. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. V. 190, P. 42 (1998).
54. M. Takezawa, et al. // Journal of Applied Physics. V. 101, P. 09K106 (2007).
55. M. Takezawa, et al. // IEEE Transactions on Magnetics. V. 45, P. 4439 (2009).
56. M. Takezawa, et al. // IEEE Transactions on Magnetics. V. 47, P. 3256 (2011).
57. H. Nakamura, et al. // IEEE Transactions on Magnetics. V. 41, P. 3844 (2005).
58. A. Aharoni // Introduction to the Theory of Ferromagnetism, 2nd ed. (Oxford University Press, New York, 2001).
59. J.C. Slonczewski // J. Magn. Magn. Mater. V. 159, P. L1 (1996).
60. L. Berger // J. Appl. Phys. V. 55, P. 1954 (1984).
61. A. Kirilyuk, A.V. Kimel, T. Rasing // Rev. Mod. Phys. V. 82, P. 2731 (2010).
62. S. P. Parkin, M. Hayashi, L. Thomas // Science V. 320, P. 190 (2008).
63. W.F. Brown // Micromagnetics (Interscience, New York, 1963).
64. K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Dubonos, E.W. Hill, I.V. Grigorieva // Nature (London) V. 426, P. 812 (2003).
65. S. Heinze, K. von Bergmann, M. Menzel, J. Brede, A. Kubetzka, R. Wiesendanger, G. Bihlmayer, S. Blügel // Nat. Phys. V. 7, P. 713 (2011).
66. J.J. van den Broek, H. Zijlstra // IEEE Trans. Magn. V. 7, P. 226 (1971).
67. H.R. Hilzinger, H. Kronmüller // Phys. Status Solidi B. V. 54, P. 593 (1972).
68. B. Barbara // J. Magn. Magn. Mater. V. 129, P. 79 (1994).
69. J.P. Hirth, J. Lothe // Theory of Dislocations, 2nd ed. (Wiley, New York, 1982).

70. Y.N. Gornostyrev, M.I. Katsnelson, A.V. Kravtsov, A.V. Trefilov // Phys. Rev. B V. 60, P. 1013 (1999).
71. X.C. Kou H. Kronmuller // Phys. Rev. B V. 50, P. 3849 (1994).
72. W.F. Brown Jr. // Rev. Mod. Phys. V. 17, P. 15 (1945).
73. J.D. Livingston // IEEE Trans Magn. V. 23, P. 2109 (1987).
74. A. Aharoni // Phys Rev. V. 119, P. 127 (1960)
75. H. Zijlstra // Ferromagnetic Materials. North-Holland, Netherlands: Elsevier Science Publications. V. 3, P. 39 (1996).
76. R. Skomski, J.P. Liu, D.J. Sellmyer // Physical Review B, V. 60, № 10, P. 7359 (1999).
77. H. Kronmuller // Phys. Stat. Sol. P. 385 (1987).
78. G. Schneider, E.T. Henig, G. Petzow, H. Stadelmaier // 5th Internat. Symp. Coercivity and Anisotropy of Rare Earth - Transition Metal Alloys, Ed. C. Herget, H. Kronmuller, and R. Poerschke, Bad Soden P. 347 (1987).
79. Y. Matsuura, S. Hirosawa, H. Yamamoto, S. Fujimura, M. Sagawa, K. Osamura. // Japan. J. Appl. Phys. V. 24, P. L 635 (1985).
80. H. Kronmüller, K.D. Durst, G. Martinek. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. V. 69, P. 149 (1987).
81. R.B. Morgunov, G.L. L'vova, A.D. Talantsev, O.V. Koplak, T. Fache, S. Mangin. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. V. 459, P. 33 (2018).
82. E. N. Kablov, O. G. Ospennikova, V. P. Piskorskii, D. V. Korolev, E. I. Kunitsyna, A. I. Dmitriev, R. B. Morgunov. // Low Temp. Phys. V. 42, P. 45 (2016).
83. W. Brown // Physical Review. V. 130, P. 1677 (1963)
84. H. Barkhausen. // Phys. Zs. V. 20, P. 401 (1919).
85. A. Herpin // Theorie du magnetisme (Presse Universitaires de France, Paris) (1968).
86. R. Haworth. // Bell. Lab. Rec. V. 9, P. 167 (1930).

87. F. Forster, H. Wetssel // Zs. Metallkunde V. 33, P. 115 (1941).
88. Б.В. Макион, В.Ф. Ивлев // ДАН СССР Т. 66, № 2, Стр. 205 (1951).
89. M. Uehara, B. Barbara, B. Dieny // P.C.E. Stamp, Phys. Lett. V. 23, P. 114 (1986).
90. G. Bertotti // Hysteresis in Magnetism, Academic Press. (1998).
91. Y. Otani, J.M.D. Coey, B. Barbara, H. Miyajima, S. Chikazumi, M. Uehara // J. Appl. Phys. V. 67, P. 4619 (1990).
92. N.V. Baranov, E.V. Sinitsyn, E.A. Ignatyev, S.V. Andreev. // J. Magn. Magn. Mater. V. 130, P. 133 (1994).
93. D.S. Neznakhin, A.S. Bolyachkin, A.S. Volegov, P.E. Markin, S.V. Andreev, N.V. Kudrevatykh // J. Magn. Magn. Mater. V. 377, P. 477 (2015).
94. N.V. Mushnikov, N.K. Zajkov, A.V. Korolyov // J. Magn. Magn. Mater. V. 163, P. 322 (1996).
95. O. Kypris, I.C. Nlebedim, D.C. Jiles // Journal of Applied Physics V. 115, P. 083906 (2014).
96. G. Manson, G. Hoffman // J. Phys. D: Appl. Phys., Vol. 5. (1972).
97. Н.Н. Колачевский // Флуктуационные явления в ферромагнитных материалах, Наука, Москва. Спн 184 (1985).
98. C.N. Guy. // J. Phys. F: Metal Phys. V. 8, P. 1309 (1978).
99. А.И. Дмитриев, А.Д. Таланцев, Е.И. Куницына, Р.Б. Моргунов В.П. Пискорский, О.Г. Оспенникова Е.Н. Каблов // ЖЭТФ. Т. 150, № 2, стр. 350 (2016).
100. Ш.М. Коган // УФН Т. 145, Стр. 285 (1985).
101. Г.П. Жигальский // УФН. Т. 167, Стр. 623 (1997).
102. Ю.Е. Кузовлев // УФН. Т. 185, Стр. 773 (2015).
103. F.K. Du Pre // Phys. Rev. V. 78, P. 615 (1950).
104. A. Van der Ziel // Physica. V. 16, P. 359 (1950).
105. Y. Martin, H.K. Wickramasinghe. // Applied Physics Letters. V.50, P. 1455 (1987).

106. J.J. Saenz, N. Garcia, P. Grutter, E. Meyer, H. Heinzelmann, R. Wiesendanger, L. Rosenthaler, H.R. Hidber, H.J. Guntherodt // Journal of Applied Physics. V. 62, P. 4293 (1987).
107. G. Binnig, C.F. Quate, Ch. Gerber. // Physical Review Letters. V. 56, P. 930 (1986).
108. W. Szmaja. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. V. 301, P. 546 (2006).
109. M.A. Al-Khafaji, W.M. Rainforth, M.R.J. Gibbs, J.E.L. Bishop, H.A. Davies. // IEEE Transactions on Magnetics. V. 32, P. 4138 (1996).
110. O. Iglesias-Freire, J.R. Bates, Y. Miyahara, A. Asenjo, P.H. Grutter. // Applied Physics Letters. V. 102, P. 022417 (2013).
111. M.A. Al-Khafaji, D.G. R. Jones, W.M. Rainforth, M.R.J. Gibbs, H.A. Davies, I.R. Harris. // Journal of Applied Physics. V. 83, P. 2715 (1998).
112. S. Porthun, L. Abelmann, C. Lodder. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. V. 182, P. 238 (1998).
113. L. Abelmann, A. van den Bos, C. Lodder. // Magnetic Force Microscopy Towards Higher Resolution. In Magnetic Microscopy of Nanostructures. P. 253 (2005).
114. R. Debangsu, K.V. Sreenivasulu, P.S. Anil Kumar. // Appl. Phys. Lett. V. 103, P. 222406 (2013).
115. B.C. Dodrill. // Magnetics Business & Technology magazine. Spring, p. 8 (2015).
116. M. Haavisto, M. Paju // IEEE Transactions on Magnetics. V. 45, P. 3114 (2009).
117. IEC/TR62518, “Rare earth sintered magnets - Stability of the magnetic properties at elevated temperatures” (2009)
118. W. Rodewald, M. Katter, // High Performance Magnets and their Applications. Annecy, France (2004).

119. M. Haavisto, M. Paju, // Proceedings of 20th International Workshop on Rare Earth Permanent Magnets and Their Applications, Bled, P. 224 (2010).
120. L. Guozheng, Y. Hongfu, X. Ning, Z. Mingjing, L. Bo, Y. Xiaojun // Journal of Rare Earths, Vol. 28, Spec. Issue, December, P. 396 (2010).
121. G. Bottoni, D. Candolfo, A. Cecchetti // J. Magn. Magn. Mater. V. 272-276 (Part 3), P. 2271 (2004).
122. H. Sun, W. Pang, R. Street // IEEE Trans. Magn. V. 36, P. 3360 (2000).
123. F. Lyberatos // J. Magn. Magn. Mater. V. 202, P. 239 (1999).
124. D.C. Crew, G. McCormick, R. Street // IEEE Trans. Magn. V. 32, P. 4356 (1996).
125. R.B. Morgunov, E.I. Kunitsyna, V.V. Kucheryaev, V.P. Piskorskii, O.G. Ospennikova, E.N. Kablov // The European Physical Journal Plus. V. 131. P. 344 (2016).
126. А.И. Дмитриев, В.В. Кучеряев, Е.И. Куницына, Р.А. Валеев, Р.Б. Моргунов, В.П. Пискорский, О.Г. Оспенникова, Е.Н. Каблов // Физика твердого тела. Т. 58. Стр. 1530 (2016)
127. L. Wang, J. Ding, Y. Li, Y.P. Feng, X.Z. Wang // J. Magn. Magn. Mater. V. 206, P. 127 (1999).
128. E.N. Kablov, O.G. Ospennikova, V.P. Piskorskii, D.V. Korolev, A.I. Dmitriev, E.I. Kunitsyna, R.B. Morgunov // The European Physical Journal Plus. V. 131, P. 40 (2016).
129. R.B. Morgunov, E.I. Kunitsyna, V.V. Kucheryaev, V.P. Piskorskii, O.G. Ospennikova, E.N. Kablov // The European Physical Journal Plus. V. 131, P. 344 (2016).
130. G.M. Jenkins, D.G. Watts // Spectral analysis and its applications. P. 525 (1968).
131. N.J. Usdin // [Proc. IEEE V. 83, P. 802 \(1995\)](#).
132. D. Chiba, M. Kawaguchi, S. Fukami, N. Ishiwata, K. Shimamura, K. Kobayashi, T. Ono // [Nature Communications](#). V. 3, P. 888 (2012).

133. A. Hubert, R. Schafer // Springer, P. 686 (1998).
134. M.M. Yazid, S.H. Olsen, G.J. Atkinson // IEEE Transactions on Magnetics. (2016).
135. R. Bodenberger, A. Hubert // Physica Status Solidi. B. V. 44. P. K7 (1977)
136. J.D. Livingston // Journal of Applied Physics. V. 57. P. 4137 (1985).
137. R. Szymczak, H. Szymczak, E. Burzo // IEEE Transactions on Magnetics. V. 23. P. 2536 (1987)
138. S. Xu, D.J. Dumlop // Geophysical Research Letters. V. 23. № 20. P. 2819 (1996).
139. U. Hartman // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. V. 68. P. 298 (1987).
140. A. Hubert // Springer-Verlag. P. 377 S. (1974).
141. K.D. Durst, H. Kronmuller // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. V. 59. P. 86 (1986).
142. J.M.D. Coey // Magnetism and Magnetic Materials. Cambridge University Press. P. 614 (2010)
143. T. Schrefl, T. Shoji, M. Winklhofer, H. Oezelt, M. Yano, G. Zimanyi // J. Of Applied Physics V. 111, P. 07A728 (2012).
144. M.F. de Campos // Materials Science Forum V. 660-661, P. 284 (2010).
145. M. Sagawa, S. Hirosawa, K. Tokuhara, H. Yamamoto, S. Fujimura, Y. Tsubokawa, R. Shimizu // J. Appl. Phys. V. 61, P. 3559 (1987).
146. K. Kumar. // J. Appl. Phys. V. 63, P. R13 (1988).
147. R. Skomski, J.M.D. Coey. // Permanent Magnetism, Institute of Physics, Bristol. P. 404 (1999)
148. R. Skomski. // J. Appl. Phys. V. 83, P. 6724 (1998).
149. R. Skomski, A. Kashyap, D.J. Sellmyer // IEEE Trans. Magn. V. 39, P. 2917 (2003).
150. J.B. Staunton, S. Ostanin, S.S.A. Razee, B.L. Gyorffy, L. Szunyogh, B. Ginatempo, E. Bruno // Phys. Rev. Lett. V. 93, P. 257204 (2004).

151. O.N. Mryasov, U. Nowak, K. Gusliencko, R. Chantrell // *Europhys. Lett.* V. 69, P. 805 (2005).
152. R. Skomski, O.N. Mryasov, J. Zhou, D.J. Sellmyer // *J. Appl. Phys.* V. 99, P. 08E916 (2006).
153. N. Kobayashi, K. Hyodo, A. Sakuma. // *Japanese Journal of Applied Physics* V. 55, P. 100306 (2016).
154. N.H. Hai, N.M. Dempsey, D. Givord // *IEEE Trans. Magn.* V. 39, P. 2914 (2003).
155. R. Skomski, A. Kashyap, J. Zhou // *Scr. Mater.* V. 53, P. 389 (2005).
156. Y. Toga, M. Matsumoto, S. Miyashita, H. Akai, S. Doi, T. Miyake, A. Sakuma // *Phys. Rev. B* V. 94, P. 174433 (2016).
157. D. Miura, R. Sasaki, A. Sakuma // *Appl. Phys. Express* V. 8, P. 113003 (2015).
158. B.K. Chatterjee, C.K. Ghosh, K.K. Chattopadhyay // *J. Appl. Phys.* V. 116, P. 153904 (2014).
159. R. Sasaki, D. Miura, A. Sakuma. // *Appl. Phys. Express* V. 8, P. 043004 (2015).
160. N.S. Akulov // *Zeitschrift für Physik* V. 69, P. 822 (1931).
161. H.B. Callen, E. Callen // *J. Phys. Chem. Solids* V. 27, P. 1271 (1966).
162. R. Skomski, D.J. Sellmyer // *Journal of Rare Earths* V. 27, P. 675 (2009).