

Hiệu ứng nhớ từ trong vật liệu từ cứng FeCo/(Nd, Pr)₂Fe₁₄B

Nguyễn Hoàng Hải*

Trung tâm Khoa học Vật liệu, Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN
334 Nguyễn Trãi, Hà Nội, Việt Nam

Nhận ngày 5 tháng 2 năm 2009

Tóm tắt. Hiệu ứng nhớ từ khi nghiên cứu tính chất động của vật liệu nano tổ hợp FeCo/(Nd, Pr)₂Fe₁₄B lần đầu tiên được phát hiện và giải thích trên mô hình thứ bậc năng lượng. Trong quá trình đảo từ, từ trường ngoài thay đổi có giá trị dương hơn đáng kể so với từ trường ngược ban đầu thì hiệu ứng nhớ từ xảy ra. Trường hợp từ trường ngược thay đổi không đáng kể (cấu trúc năng lượng không thay đổi nhiều) hoặc thay đổi quá nhiều (cấu trúc năng lượng hoàn toàn thay đổi) thì hiện tượng nhớ từ không xảy ra.

Từ khóa: Hiệu ứng nhớ từ, Exchange spring, Vật liệu từ cứng, 2:14:1.

1. Mở đầu

Vật liệu từ cứng có chứa đất hiếm và kim loại chuyển tiếp (vật liệu R-T) là một trong những đối tượng nghiên cứu nhiều nhất trong từ học vì các đặc tính quý báu của loại vật liệu này có thể ứng dụng để làm nam châm vĩnh cửu [1]. Vật liệu được coi là có tính từ cứng tốt là vật liệu có từ độ bão hòa M_s lớn và có lực kháng từ H_c cao. Tính từ cứng của vật liệu R-T xuất phát từ sự kết hợp giữa mô men từ lớn của kim loại chuyển tiếp và dị hướng từ rất mạnh có trong các kim loại đất hiếm [2]. Tuy nhiên do sự pha loãng từ khi có mặt của các kim loại đất hiếm ở nhiệt độ phòng mà các vật liệu từ cứng thường khó đạt từ độ bão hòa cao. Vật liệu từ có từ độ bão hòa cao thường xuất hiện trong các vật liệu từ mềm có thành phần chủ yếu là kim loại

chuyển tiếp. Để có thể có M_s và H_c lớn, người ta đã tạo ra vật liệu tổ hợp exchange-spring (ES) gồm vật liệu từ cứng và từ mềm có kích thước nm [3]. Ở kích thước vài nm nhỏ hơn độ dài liên kết trao đổi trong vật liệu sắt từ, quá trình đảo từ của mô men từ của pha từ mềm bị hãm bởi dị hướng từ lớn của pha từ cứng. Kết quả là vật liệu có cả hai ưu điểm của pha từ mềm và từ cứng được hình thành.

Trung tâm Khoa học Vật liệu đã có nhiều năm nghiên cứu về vật liệu ES tạo thành từ α -FeCo có vai trò như pha từ mềm và Pr₂Fe₁₄B (2:14:1) có vai trò như pha từ cứng [4]. Vật liệu từ này có giá trị từ độ bão hòa đạt đến 12 kG, lực kháng từ 3,8 kOe, tích năng lượng cực đại $(BH)_{max}$ 17,8 MGOe. Ngoài ưu điểm từ từ độ và lực kháng từ, vật liệu còn có giá thành rẻ hơn do có ít đất hiếm. Tỉ phần đất hiếm chỉ chiếm khoảng 4% nguyên tử trong khi vật liệu thông thường (2:14:1) có chứa đến 12% nguyên tử.

*ĐT: 84-4-5582216
E-mail: nhhai@vnu.edu.vn

Với vật liệu từ cứng, hiện tượng từ động liên quan đến hiệu ứng nhớt từ là một vấn đề được nghiên cứu từ lâu [5]. Vật liệu từ cứng có độ nhớt từ cao có thể đo được bằng các máy đo thông thường. Thông qua hiệu ứng nhớt từ mà người ta có thể rút ra các cơ chế quan trọng trong việc tìm ra bản chất của quá trình quay của các mô men từ và cơ chế của lực kháng từ trong vật liệu [6]. Mới đây, chúng tôi đã công bố nghiên cứu ban đầu liên quan đến hiệu ứng nhớ khi nghiên cứu tính chất từ động của vật liệu tổ hợp α -FeCo/Pr₂Fe₁₄B [4]. Tóm tắt phát hiện như sau: vật liệu từ cứng được bão hòa trong từ trường cao (dương) ngay sau đó đặt một từ trường ngoài ngược hướng với từ trường ban đầu (âm) nhưng nhỏ hơn, ví dụ, -3 kOe chẳng hạn. Do từ trường đổi chiều nên các mô men từ trong vật liệu sẽ quay theo chiều từ trường. Vì là vật liệu từ cứng có độ nhớt từ cao nên sự quay này không diễn ra ngay lập tức mà diễn ra đủ chậm để có thể đo được bằng các máy đo từ thông thường. Sự quay của các mô men từ làm cho từ độ của vật liệu suy giảm theo thời gian. Quy luật suy giảm của từ độ theo thời gian $M(t)$ thông thường theo hàm mũ. Từ sự suy giảm đó người ta tính độ nhớt từ $S = dM/d(\ln t)$. Đó là điều người ta đã biết từ lâu. Nhưng bây giờ, trong quá trình đảo từ dưới từ trường ngược -3 kOe, ta thay đổi thành -2,5 kOe thì giá trị từ độ tăng đột ngột. Giữ từ trường -2,5 kOe trong một khoảng thời gian nhất định rồi trở lại giá trị ban đầu là -3 kOe thì từ độ lại giảm đột ngột. Điều đáng chú ý là giá trị khi giảm đột ngột đúng bằng giá trị như trước khi tăng từ trường. Vật liệu từ dường như nhớ được trạng thái từ trước khi thay đổi từ trường trong quá trình suy giảm theo thời gian. Một hiện tượng nhớ từ tương tự được tìm thấy khi nghiên cứu sự suy giảm của từ độ theo thời gian của hệ nano từ tính có tương tác trao đổi yếu nhưng

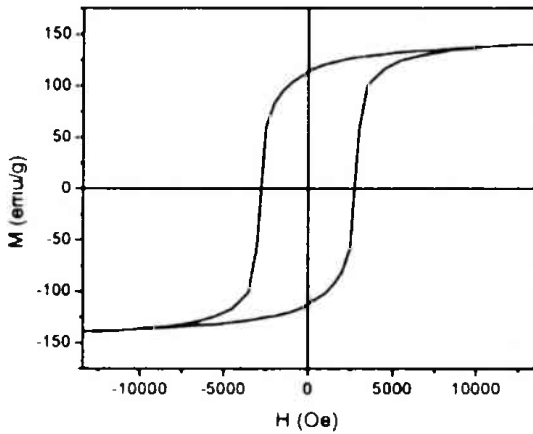
thay cho việc thay đổi từ trường, người ta thay đổi nhiệt độ [7]. Điều khác biệt ở nghiên cứu của chúng tôi là tìm ra hiệu ứng nhớ từ khi thay đổi từ trường và nghiên cứu trong hệ có tương tác trao đổi mạnh. Tuy nhiên cơ chế giải thích cho hiệu ứng nhớ từ chưa được giải thích rõ ràng. Bài báo này công bố kết quả nghiên cứu về hiệu ứng nhớ từ trên hệ vật liệu tổ hợp FeCo/(Nd, Pr)₂Fe₁₄B.

2. Thực nghiệm

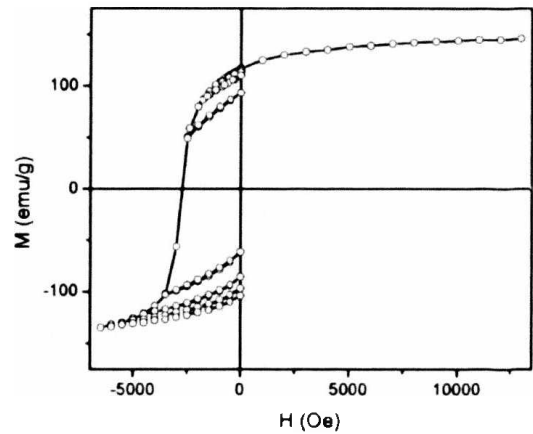
Vật liệu từ nano tổ hợp được chế tạo bằng phương pháp nguội nhanh kết hợp ủ nhiệt tạo pha đã được trình bày ở một bài báo khác [8]. Các phép đo từ tính được đo bằng từ kế mẫu rung DMS 880 với từ trường tối đa 13,5 kOe.

3. Kết quả và thảo luận

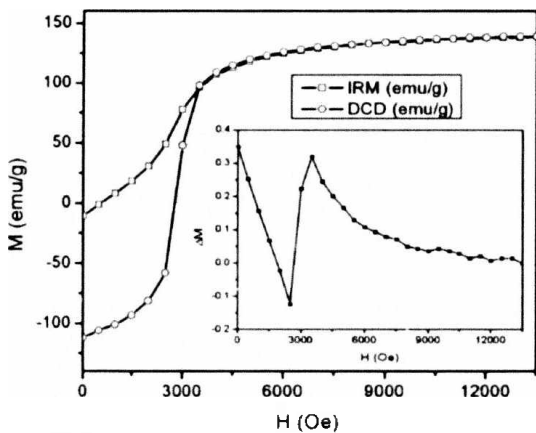
Đường cong từ hóa của vật liệu tổ hợp được cho ở hình 1. Kết quả cho thấy đây là vật liệu từ cứng với giá trị từ độ bão hòa đạt 140 emu/g và lực kháng từ H_c đạt 2,8 kOe. Độ vuông của đường cong từ độ được định nghĩa là M_r/M_s đạt giá trị 0,9. Hình 2 là kết quả phép đo đường cong từ dư đẳng nhiệt (isothermal remanent magnetization - IRM) và đường cong khử từ một chiều (dc demagnetization - DCD). Đường cong IRM thu được chính là từ dư M_{IRM} khi mẫu bị khử từ hoàn toàn, từ dư được đo tại từ trường bằng không sau khi đặt một từ trường khác nhau trong một thời gian 5 s. Từ trường ngoài đó tăng từ không đến 13,5 kOe. Đường cong DCD chính là từ dư M_{DCD} thu được khi mẫu bị từ hóa đến từ trường 13,5 kOe sau đó đặt một từ trường ngược tác dụng trong một thời gian 5 s rồi tắt từ trường. Điểm khác biệt



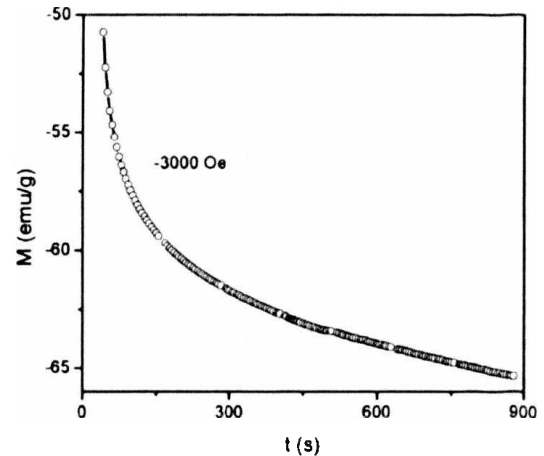
Hình 1. Đường cong từ hóa của vật liệu tổ hợp FeCo/(Nd, Pr)₂Fe₁₄B.



Hình 3. Đường từ hóa lặp của hệ nano tổ hợp.



Hình 2. Đường cong M_{IRM} và M_{DCD} và ΔM (hình nhỏ) của vật liệu tổ hợp.

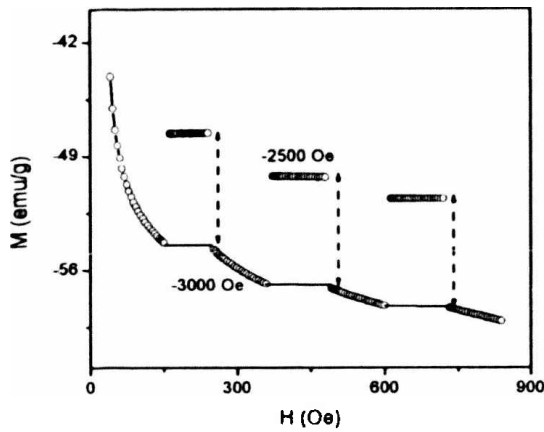


Hình 4. Sự suy giảm từ độ tại từ trường -3 kOe.

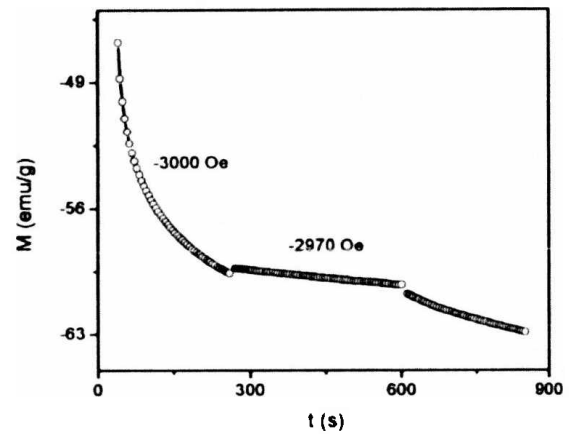
quan trọng ở hai đường này là đường IRM bắt đầu ở trạng thái khử từ, đường DCD bắt đầu từ trạng thái bão hòa từ. Đối với hệ gồm các hạt không tương tác thì hệ thức Wohlfarth được thỏa mãn [9]. Tức là $1 - 2m_{IRM} = m_{DCD}$, trong đó $m = M/M_s$. Người ta định nghĩa một thông số $\Delta M = m_{DCD} - (1 - 2m_{IRM})$ thể hiện cho tương tác giữa các hạt trong hệ. Nếu thông số ΔM là âm thì các hạt trong hệ được điều khiển chủ yếu bởi tương tác lưỡng cực, tức là hệ dễ dàng bị khử từ hơn là bị từ hóa. Ngược lại nếu giá trị này là dương thì hệ được điều khiển chủ yếu bởi tương tác trao đổi. Nếu bằng không thì các hạt trong hệ không có tương tác. Hình 2 cho thấy hệ tổ

hợp có tương tác trao đổi mạnh thể hiện đặc điểm của hệ nam châm ES. Điều này được khẳng định thêm từ đường cong lặp (recoil) ở vùng từ trường ngược và nhỏ ở hình 3 trong đó chỉ rõ các đường từ lặp sẽ trùng nhau ở vùng từ trường thấp.

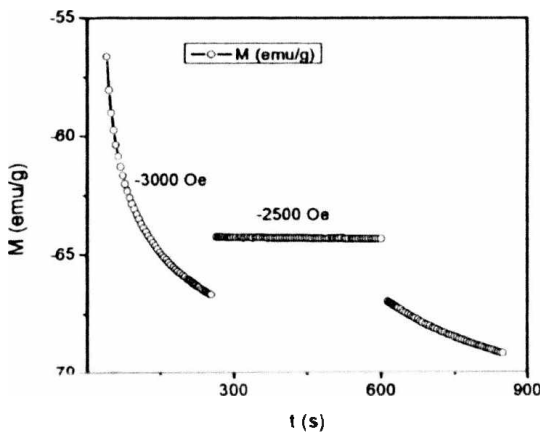
Sự suy giảm từ độ theo thời gian của vật liệu tổ hợp FeCo/(Nd, Pr)₂Fe₁₄B sau khi từ hóa bão hòa ở từ trường +13,5 kOe rồi đảo từ về giá trị -3 kOe được cho trong hình 4. Sự suy giảm này tuân theo hàm mũ. Độ nhớt từ được xác định từ công thức $S = dM/d(\ln t)$. Khoảng thời gian trong nghiên cứu này tối đa là 900 s. Bây giờ, trong quá trình suy giảm từ độ ta thay đổi



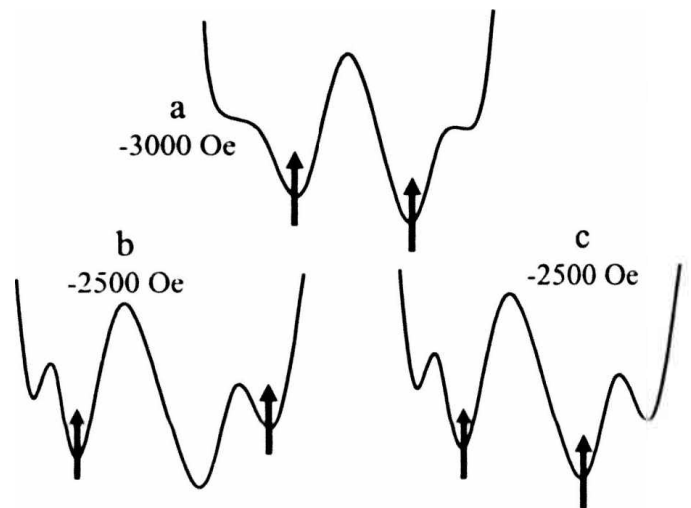
Hình 5. Sự suy giảm từ độ theo thời gian dưới tác dụng của từ trường ngược -3000 Oe và -2500 Oe. Thời gian thay đổi từ trường là 100s, lặp lại 3 lần.



Hình 7. Sự suy giảm từ độ theo thời gian dưới tác dụng của từ trường ngược -3000 Oe và -2970 Oe. Thời gian thay đổi từ trường là 350 s.



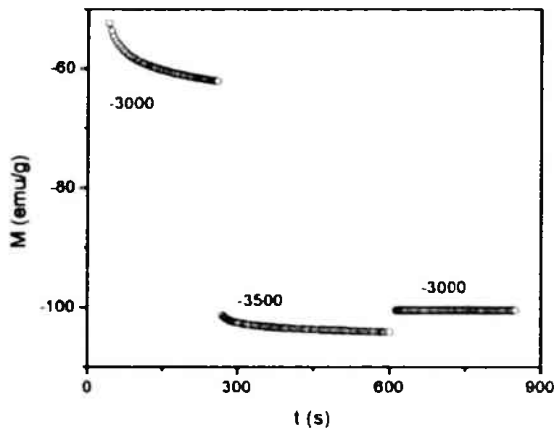
Hình 6. Sự suy giảm từ độ theo thời gian dưới tác dụng của từ trường ngược -3 kOe và -2,5 kOe. Thời gian thay đổi từ trường là 350 s.



Hình 8. Giản đồ năng lượng của hệ nano tổ hợp phụ thuộc vào từ trường ngoài: (a) -3000 Oe; (b, c) -2500 Oe.

giá trị từ trường nhưng vẫn giữ là ngược hướng so với phương từ hóa bão hòa (tức là từ trường ngoài có giá trị âm) thì giá trị từ độ thay đổi đột ngột. Trên hình 5 cho thấy, sau khi suy giảm trong 150 s dưới tác dụng của từ trường -3 kOe (kí hiệu là 150 s, -3 kOe), ta tác dụng một từ trường -2,5 kOe trong thời gian 100 s rồi lại trở lại -3 kOe. Ta thấy, từ độ giảm theo hàm mũ ở đoạn (150 s, -3 kOe), tăng đột ngột và nằm ngang ở đoạn (100 s, -3 kOe), tiếp tục giảm theo hàm mũ ở (150 s, -3 kOe), nằm ngang ở (100 s, -2,5 kOe) kế tiếp. Quá trình đó được lặp

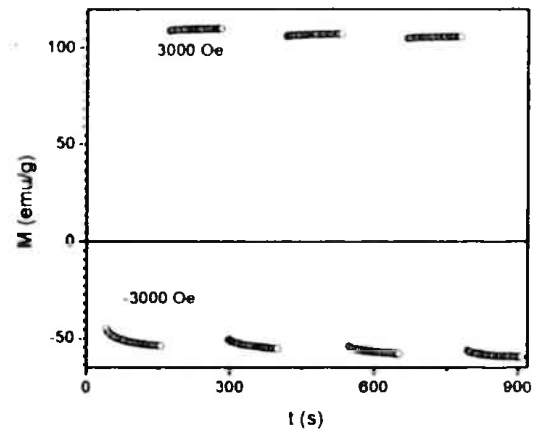
đi lặp lại ba lần. Điều đáng chú ý là giá trị từ độ cuối của (150 s, -3 kOe) ban đầu bằng giá trị từ độ đầu của (150 s, -3 kOe) thứ hai. Giá trị từ độ cuối của (150 s, -3 kOe) thứ hai bằng giá trị từ độ đầu của (150 s, -3 kOe) thứ ba. Dường như trạng thái từ của hệ sau khi thay đổi từ trường -2,5 kOe nhớ được giá trị từ độ trước khi thay đổi. Hiện tượng tương tự được quan sát khi thay đổi thời gian tác dụng từ trường (350 s) như được mô tả trong hình 6. Hiện tượng nhớ từ như được mô tả không xuất hiện khi từ trường đang ở -3000 Oe đổi thành một giá trị lớn hơn



Hình 9. Sự suy giảm từ độ theo thời gian dưới tác dụng của từ trường ngược -3 kOe và -3,5 kOe. Thời gian thay đổi từ trường là 350 s.

gần nó là -2970 Oe. Ở đây, trong thời kì từ trường thay đổi, từ độ vẫn suy giảm, mặc dù chậm hơn so với từ trường -3000 Oe. Khi trở lại giá trị -3000 Oe, giá trị từ độ không còn giống như trước khi thay đổi từ trường nữa. Hiện tượng tương tự ra khi thay đổi từ trường thành -2980 Oe và -2990 Oe (dữ liệu tương tự không thể hiện trong bài báo này). Từ độ có thay đổi đột ngột một chút khi từ trường ngoài thay đổi tuy nhiên trong quá trình từ trường -2990 Oe tác dụng, từ độ suy giảm chứ không nằm ngang như trường hợp ở hình 6. Khi trở lại giá trị ban đầu, từ độ thay đổi đột ngột một lần nữa nhưng không bằng giá trị trước khi thay đổi. Như vậy là nếu từ trường thay đổi lớn hơn đáng kể từ trường ngoài đặt vào ban đầu và dương hơn thì hệ có khả năng nhớ trạng thái từ, từ trường nhỏ hơn không đáng kể thì không thể nhớ được trạng thái từ. Đây là lần đầu tiên hiện tượng nhớ từ trong hệ vật liệu có tương tác mạnh.

Hiện tượng nhớ từ có thể được giải thích trên cơ sở mô hình thứ bậc năng lượng [10] (hierarchical model) mô hình này được ứng dụng để giải thích cho vật liệu spin-glass trong đó có tính đến tương tác giữa các hạt nano. Theo mô hình này, giản đồ năng lượng của các mô men từ có dạng gồm nhiều cực tiểu năng



Hình 10. Sự thay đổi từ độ theo thời gian dưới tác dụng của từ trường -3 kOe và 3 kOe.

lượng (thung lũng năng lượng). Khi tăng từ trường -3000 Oe lên -2500 Oe như ở hình 6, trên giản đồ năng lượng sẽ xuất hiện một số cực tiểu năng lượng (hình 8). Ví dụ, hai cực tiểu ban đầu (hình 8.a) được tách thành 4 cực tiểu năng lượng (hình 8.b). Ngược lại, nếu giảm từ trường xuống -3500 Oe thì một số cực tiểu năng lượng biến mất. Xác suất đảo từ phụ thuộc nhiều vào năng lượng này. Khi từ trường từ -3000 Oe thay đổi thành -2500 Oe sẽ có một số các mô men từ đảo chiều sẽ ít hơn do có nhiều cực tiểu năng lượng cho mô men từ. Trên hình 8, quá trình đi từ nhiều cực tiểu năng lượng đến ít cực tiểu năng lượng sẽ tụ chung thành giản đồ 8.a. Quá trình ngược lại thì có thể có nhiều cách, ví dụ từ hình 8.a thành 8.b hoặc 8.b thành 8.c. Khi từ trường tác dụng quay trở lại giá trị -3000 Oe thì số cực tiểu năng lượng trở lại như cũ. Hệ tiếp tục suy giảm từ độ như trước khi thay đổi từ trường. Nếu mô hình trên là đúng thì khi đặt một từ trường âm hơn từ trường ban đầu, ví dụ, -3500 Oe thì hiện tượng nhớ từ không thể xảy ra vì số cực tiểu năng lượng ở -3500 Oe ít hơn số cực tiểu năng lượng ở -3000 Oe. Điều này được thấy trong hình 10. Giá trị từ độ sau khi trở lại từ trường ban đầu hoàn toàn khác giá trị từ độ trước khi thay đổi. Điều này cho thấy mô hình thứ bậc năng lượng có thể được áp dụng để giải thích hiệu ứng nhớ từ.

Khi từ trường thay đổi quá khác so với từ trường ban đầu, ví dụ ngược hướng so với từ trường ban đầu thì khi quay trở lại từ trường ban đầu, các gián đồ năng lượng bị thay đổi hoàn toàn nên hiện tượng nhớ từ không xảy ra. Điều này được chứng minh trên hình 10. Từ trường ban đầu là -3000 Oe, thay đổi thành 3000 Oe, rồi quay trở lại -3000 Oe. Giá trị từ độ trước và sau khi thay đổi khác nhau hoàn toàn. Ngược lại, khi từ trường thay đổi không khác biệt nhiều từ trường ban đầu, gián đồ năng lượng của chỉ thay đổi chút ít thì hiện tượng nhớ từ cũng không xảy ra vì các mô men từ vẫn tiếp tục đảo hướng dưới từ trường mới (hình 7). Như vậy tồn tại một giá trị từ trường mà khi thay đổi hiệu ứng nhớ từ xảy ra. Đó là từ trường đủ lớn để mô men từ không thể đảo ngược và đủ nhỏ để không thể phá vỡ cấu trúc năng lượng của hệ.

Kết luận

Lần đầu tiên hiệu ứng nhớ từ được phát hiện khi nghiên cứu tính chất từ động của hệ vật liệu nano tổ hợp. Hiệu ứng có thể được giải thích bằng mô hình thứ bậc năng lượng.

Tài liệu tham khảo

[1] R.C. O'Handley, *Modern Magnetic Materials: Principles and Applications*, Wiley (1999).

- [2] K.H.J. Buschow, F.R. de Boer, *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*, Kluwer: Newyork (2003).
- [3] E.F. Kneller and R. Hawig, The exchange-spring magnet: a new material principle for permanent magnets, *IEEE Trans. Magn.*, 27 (1991) 3588.
- [4] N.D. The, D.T.H. Gam, N.H. Hai, N. Chau, M. Basith, H.D. Quang, Microstructure, High performance magnetic hardness and magnetic after-effect of α -FeCo/Pr₂Fe₁₄B nanocomposite magnet with low Pr concentration, *Nanotechnology* 20 (2009) 165707.
- [5] D. Givord, M.F. Rossignol, V.M.T.S. Barthem, The physics of coercivity, *J. Magn. Magn. Mater.*, 258–259 (2003) 1.
- [6] D. Givord and M. F. Rossignol, Coercivity, in *Rare-Earth Iron Permanent Magnets*, Ed. J.M.D. Coey, Oxford, U.K.: Clarendon, 1996, p. 219.
- [7] Y. Sun, M.B. Salamon, K. Gamier, R.S. Averback, Memory Effects in an Interacting Magnetic Nanoparticle System, *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003) 167206.
- [8] N.D. The, N.Q. Hoa, S.K. Oh, S.C. Yu, H.D. Anh, L.V. Vu and N. Chau, Crystalline evolution and large coercivity in Dy-doped (Nd,Dy)₂Fe₁₄B/ α -Fe nanocomposite magnets, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40 (2007) 119.
- [9] E.P. Wohlfarth, Relations between Different Modes of Acquisition of the Remanent Magnetization of Ferromagnetic Particles, *J. Appl. Phys.* 29 (1958) 595.
- [10] F. Lelloch, J. Hammann, M. Ocio, E. Vincent, Relaxation time of weakly interacting superparamagnets, *Europhys. Lett.* 18, 647 (1992).

Magnetic memory effect in hard magnetic nanomaterials

Nguyen Hoang Hai

Center for Materials Science, Faculty of Physics, College of Science, VNU, 334 Nguyen Trai, Hanoi, Vietnam

Magnetic memory effect has been found when studying dynamic magnetic properties of nano exchange spring magnets FeCo/(Nd, Pr)₂Fe₁₄B for the first time. This effect can be explained by using the hierarchical model. During magnetic reversal, the applied magnetic field is changed. If the changing in the magnetic field is significant, the magnetic memory effect is found. When the changing is too small or too much, energy landscape does not change so much or changes completely the magnetic memory effect does not occur.