

05,19

Структура, магнитные и магнитотепловые свойства соединения $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Co_2$

© Г.А. Политова^{1,2}, И.С. Терёшина^{1,2}, Г.С. Бурханов¹, О.Д. Чистяков¹, В.Б. Чжан^{1,3}, В.И. Нижанковский², А. Залески⁴, Т.П. Каминская⁵, В.В. Попов⁵

¹ Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия

² Международная лаборатория высоких полей и низких температур, Вроцлав, Польша

³ Национальный исследовательский технологический университет „Московский государственный институт стали и сплавов“, Москва, Россия

⁴ Институт структурных исследований и низких температур, Вроцлав, Польша

⁵ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: gpolitova@gmail.com

(Поступила в Редакцию 12 января 2011 г.)

Проведено комплексное исследование структуры, магнитных и магнитотепловых свойств соединения $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Co_2$, синтезированного с использованием высокочистых редкоземельных металлов. Фазовый состав контролировался методом рентгеноструктурного анализа, топология поверхности сплава исследовалась методом атомно-силовой микроскопии. Установлено, что соединение $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Co_2$ является однофазным, а отобранные для измерений образцы обладают ярко выраженной текстурой. Измерения намагниченности были выполнены на вибрационном магнитометре в полях до 100 кОе в температурном интервале от 4.2 до 200 К. Температура Кюри указанного соединения 170 К. Получены данные о температурной зависимости теплоемкости $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Co_2$. Прямым методом измерен магнитокалорический эффект ΔT в полях до 18 кОе, приложенных как вдоль, так и перпендикулярно оси текстуры. Обнаружено анизотропное поведение величины ΔT для данного соединения, обладающего кубической структурой. Максимальное значение магнитокалорического эффекта $\Delta T = 2.3$ К ($\Delta H = 18$ кОе) наблюдается при приложении магнитного поля вдоль оси текстуры.

Работа поддержана грантом РФФИ № 10-03-00848.

1. Введение

Известно [1,2], что соединения RT_2 (R — редкоземельный (РЗ) металл, T — Fe, Co), имеющие кубическую кристаллическую решетку типа фаз Лавеса $MgCu_2$, обладают гигантской магнитоотрицательностью. Среди них широко используемый на практике состав $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_2$ (терфенол-Д). В этом соединении высокая магнитоотрицательность существует в сравнительно слабых полях благодаря компенсации магнитной анизотропии в редкоземельной подрешетке вследствие того, что входящие в соединение РЗ-ионы тербия и диспрозия имеют разные знаки одноионных констант магнитокристаллической анизотропии (МКА). При концентрациях тербия $x = 0.3$ и диспрозия $y = 0.7$ в области комнатной температуры первая константа МКА K_1 близка к нулю. Поскольку знак одноионных констант тербия и диспрозия в соединениях RT_2 (где $T = Fe$ или Co) сохраняется, это означает, что в соединении $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Co_2$ в магнитоупорядоченной области температур магнитная анизотропия в РЗ-подрешетке также будет частично скомпенсирована.

Температура Кюри соединений $RR'Co_2$ значительно ниже комнатной. Как показывает анализ литературных

данных [2–7], в соединениях RCO_2 и $RR'Co_2$ при переходе из магнитоупорядоченного в магнитонеупорядоченное состояние наблюдается значительный по величине магнитокалорический эффект (МКЭ). Целью настоящей работы являлось комплексное исследование структуры, магнитных и магнитотепловых свойств соединения $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Co_2$, синтезированных с использованием высокочистых редкоземельных металлов.

2. Синтез соединения и методики эксперимента

Предварительно была проведена очистка редкоземельных металлов методом вакуумной сублимации (для Dy) и дистилляции (для Tb). Исследуемое соединение $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Co_2$ синтезировано в дуговой электропечи с нерасходуемым вольфрамовым электродом на медном водоохлаждаемом поду в атмосфере гелия. Равномерность состава соединения обеспечивалась трехкратной переплавкой и последующим отжигом в вакуумированных кварцевых ампулах при температуре 900°C в течение 100 h. Фазовый состав синтезированного соеди-

нения контролировался методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН-3М.

Топология поверхности сплава исследовалась методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на сканирующем зондовом микроскопе (СЗМ) SMENA-A, платформа „Solver“ компании NT-MDT. Сканирование проводилось кремниевыми кантилеверами MSMFM/15 с магнитным Fe–Ni покрытием (NSG01/FeNi) с резонансной частотой $F = 137.39$ kHz и с SmCo магнитным покрытием (NSG01/SmCo) с резонансной частотой $F = 117.57$ kHz методом полуконтактной микроскопии. Соединения были аттестованы также методами рентгенофлуоресцентного и термомагнитного анализа.

Измерения полевых зависимостей намагниченности проводились с помощью вибрационного магнитометра и сверхпроводящего магнита Oxford (в Международной лаборатории сильных магнитных полей и низких температур, Вроцлав, Польша) в полях до 100 kOe в температурном интервале от 4.2 до 200 K [8]. Для измерения теплоемкости был использован стандартный прибор PPMS (в Институте структурных исследований и низких температур, Вроцлав, Польша). Измерения МКЭ (ΔT) проводились прямым методом в полях до 18 kOe в интервале температур от 80 до 200 K с использованием установки MagEq MMS 901. Точность определения изменения температуры составляла 0.05 K.

3. Результаты и обсуждение

Рентгеноструктурный анализ показал (рис. 1), что соединение $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Co_2$ практически однофазное и имеет кубическую структуру типа $MgCu_2$. Были рассчитаны параметр решетки a и объем элементарной ячейки: $a = 7.1937$ Å, $V = 372.27$ Å³. Полученные результаты хорошо согласуются с известными литературными данными [4].

Термомагнитный анализ подтвердил однофазность образцов. По пику производной намагниченности $d\sigma/dT$ была определена температура Кюри ($T_C = 170$ K). Для

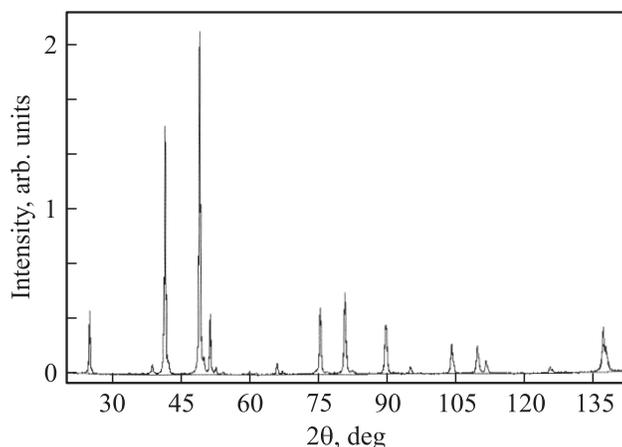


Рис. 1. Дифрактограмма соединения $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Co_2$.

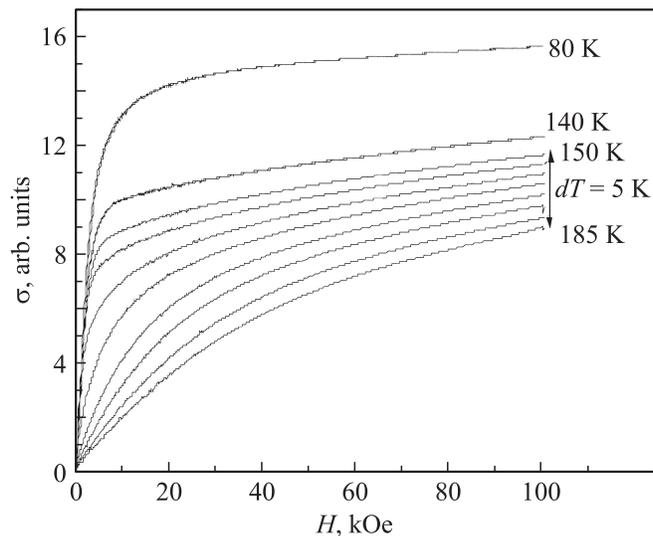


Рис. 2. Полевые зависимости намагниченности соединения $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Co_2$ при разных температурах.

определения рода перехода (из магнитоупорядоченного в неупорядоченное состояние) использовали следующую процедуру: измеряли полевые зависимости намагниченности вблизи температуры Кюри (от 150 до 185 K) через 5 K (рис. 2). Известно [9], что вблизи температуры Кюри, согласно термодинамической теории Ландау, зависимость намагниченности от поля имеет вид

$$H/M = A(T) + B(T)M^2 + C(T)M^4.$$

Аппроксимируя этой зависимостью экспериментальные данные, мы получили температурные зависимости термодинамических коэффициентов $A(T)$, $B(T)$ и $C(T)$, анализ которых позволил определить род перехода. Для соединения $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Co_2$ в интервале температур 150–185 K коэффициенты A и C положительны. В точке Кюри (T_C) зависимость $A(T)$ имеет ярко выраженный минимум. Согласно термодинамической теории, в том случае, когда $B(T_C)$ меньше нуля, соединение имеет переход первого рода; если $B(T_C)$ больше нуля — переход второго рода. В нашем случае $B(T_C) < 0$. Таким образом, было установлено, что исследуемое соединение $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Co_2$ при $T = 170$ K демонстрирует переход первого рода.

При фазовых переходах первого рода полевые зависимости намагниченности обычно характеризуются магнитным гистерезисом. Нами были измерены петли гистерезиса в широком интервале температур — от 4.2 до 200 K. На рис. 3 показана петля гистерезиса при температуре 4.2 K. Здесь мы наблюдаем слабый магнитный гистерезис (не более 10% от значения намагниченности) в полях до 20 kOe. Такие же кривые мы наблюдали и в районе температуры Кюри. Отсутствие заметного по величине гистерезиса в области магнитного фазового перехода первого рода можно объяснить

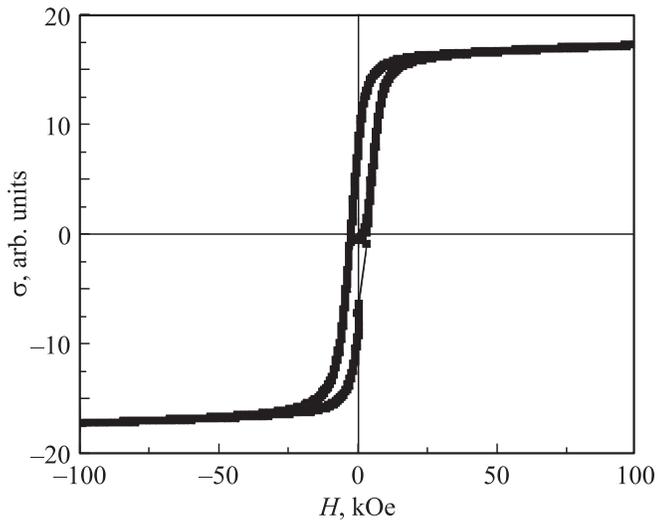


Рис. 3. Петля магнитного гистерезиса соединения $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Co_2$ при $T = 4.2$ К.

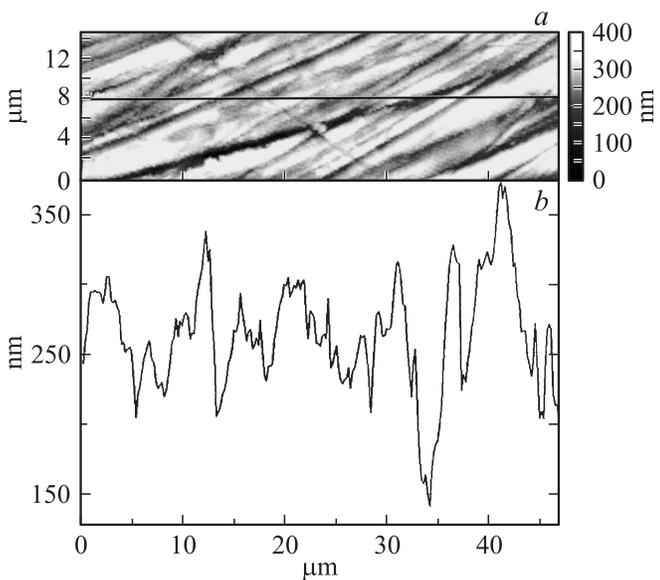


Рис. 4. АСМ-изображение текстуры поверхности образца (а) и профиль ее сечения (b).

тем, что константа магнитной анизотропии K_1 в соединении $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Co_2$ мала вследствие компенсации магнитной анизотропии в редкоземельной подрешетке данного соединения.

Известно, что структурное состояние образца (моно-, поли-, микронанокристаллическое) может оказывать влияние на его магнитные характеристики. Нами были исследованы структура и топология поверхности сплава методом атомно-силовой микроскопии (рис. 4). Были получены как 2D-, так и 3D-изображения поверхности. Структура изучалась как на травленном, так и на нетравленном шлифованном образце в разных местах его поверхности. На рис. 4,а показана поверхность

нетравленного образца. Видны продольные полосы шириной 200–500 nm. На рис. 4, b показан профиль сечения поверхности в исследуемом месте. Неровности имеют глубину от 30 до 200 nm. Таким образом, установлено, что наш образец имеет четко выраженную направленную текстуру, которая сформировалась в результате высокой скорости кристаллизации слитка при плавке.

Отработанная технология плавки однако не исключала разброс состава по содержанию компонентов для отдельных частей слитка, поэтому для исключения этой неопределенности и уточнения состава образцы исследовались методами рентгеновского флуоресцентного микроанализа. При этом не только проводилась оценка интегрального содержания компонентов, но и рассматривалось локальное распределение состава по отдельным кристаллитам. Элементный анализ показал, что состав образцов полностью соответствует заявленному.

После проведения комплексной аттестации образцов нами были исследованы их тепловые и магнитотепловые свойства. Прежде всего была получена температурная зависимость теплоемкости соединения в широком интервале температур от 4.2 до 200 К без поля и в относительно слабом по величине внешнем магнитном поле $H = 2$ kOe (рис. 5). Темными точками обозначена температурная зависимость теплоемкости без поля, светлыми — в поле 2 kOe. При температуре $T = 170$ К на обеих кривых виден ярко выраженный максимум, что подтверждает наличие в соединении при этой температуре перехода из магнитоупорядоченного в магнитоупорядоченное состояние. Видно, что при приложении внешнего поля значение пика несколько уменьшается (рис. 5). Эти предварительные измерения свидетельствуют о том, что в данном соединении в сильных полях может иметь место значительный по величине МКЭ. Измерения теплоемкости в сильных магнитных полях для данного образца затруднительны

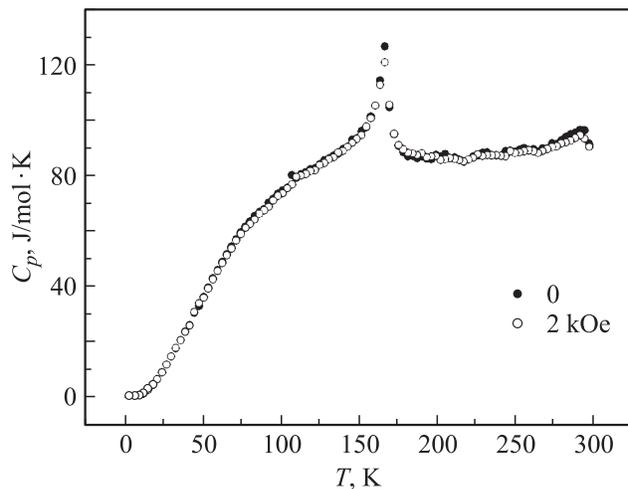


Рис. 5. Температурная зависимость теплоемкости соединения $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Co_2$ без поля и в поле $H = 2$ kOe.

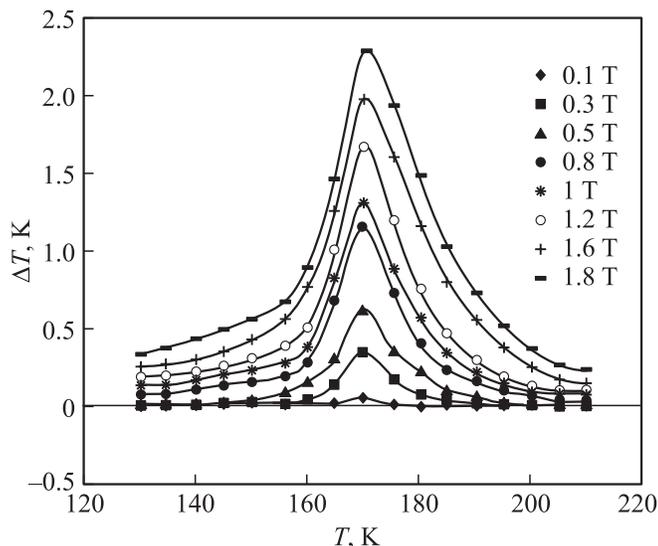


Рис. 6. Температурные зависимости МКЭ соединения $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Co_2$, измеренные в различных полях.

в связи большой намагниченностью, а также наличием текстуры. Поэтому МКЭ данного соединения был изучен с помощью прямого метода.

Измерения магнитокалорического эффекта проводились в полях до 18 кОе и в области температур от 130 до 210 К (т.е. вблизи температуры фазового перехода данного соединения). Поскольку образец имеет направленную текстуру, измерения проводились в двух направлениях: магнитное поле прикладывалось вдоль оси текстуры и перпендикулярно ей. На рис. 6 показана температурная зависимость МКЭ, измеренная в различных полях в случае, когда поле приложено вдоль оси текстуры. Видно, что при температуре магнитного фазового перехода $T_C = 170$ К наблюдается достаточно резкий максимум адиабатического изменения температуры. МКЭ при изменении внешнего магнитного поля от 0 до 18 кОе в точке магнитного фазового перехода составил 2.3 К.

При приложении магнитного поля перпендикулярно направлению оси текстуры наблюдалось уменьшение МКЭ во всем исследованном интервале температур (от 130 до 210 К). МКЭ при $\Delta H = 18$ кОе в точке магнитного фазового перехода ($T_C = 170$ К) равен 1.8 К. Таким образом, разность эффектов для текстурированного образца $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Co_2$ с кубической структурой составила 0.5 К в зависимости от направления приложенного магнитного поля (вдоль или перпендикулярно оси текстуры).

4. Заключение

В настоящей работе проведено комплексное исследование структуры, магнитных и магнитотепловых свойств соединения $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Co_2$. Использование высокочистых

исходных компонентов позволило нам получить практически однофазное соединение. В результате высокой скорости кристаллизации слитка при плавке были получены образцы с ярко выраженной текстурой. Было установлено, что данное соединение характеризуется переходом первого рода при температуре $T_C = 170$ К. Максимальное значение МКЭ (измеренное прямым методом) для текстурированного образца $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Co_2$ с кубической структурой составило 2.3 К при $\Delta H = 18$ кОе при приложении магнитного поля вдоль оси текстуры. Обнаружена анизотропия магнитокалорического эффекта.

Авторы выражают благодарность профессору Ю.Д. Ягодкину за помощь в работе.

Список литературы

- [1] К.П. Белов. Магнитострикционные явления и их приложения. Наука, М. (1987). 240 с.
- [2] A.E. Clark. In: Handbook on the physics and chemistry of rare earths / Eds K.A. Gshneidner, Jr., L. Eyring. North-Holland Publ. Comp., Amsterdam (1979). P. 231.
- [3] W. Dunhui, T. Shaolong, H. Songling, S. Zhenghua, H. Zhida, D. Youwei. J. Alloys Comp. **360**, 11 (2003).
- [4] A.M. Gomes, M.S. Reis, I.S. Oliveira, A.P. Guimaraes, A.Y. Takeuchi. J. Magn. Magn. Mater. **242–245**, 870 (2002).
- [5] Z.W. Ouyang, G.H. Rao, H.F. Yang, W.F. Liu, G.Y. Liu, X.M. Feng, J.K. Liang. J. Alloys Comp. **372**, 76 (2004).
- [6] X.B. Liu, Z. Altounian. J. Magn. Magn. Mater. **292**, 83 (2005).
- [7] X. Chen, Y. Zhuang, J. Yan, K. Zhou, K. Li. Rare Met. **27**, 4, 350 (2008).
- [8] V.I. Nizhankovskii, L.B. Lugansky. Meas. Sci. Technol. **18**, 1533 (2007).
- [9] M. Balli, D. Fruchart, D. Gignoux. J. Magn. Magn. Mater. **314**, 16 (2007).