УДК 669.85:537.622

ИНДУЦИРОВАННАЯ ВОДОРОДОМ МАГНИТНАЯ АНИЗОТРОПИЯ И МАГНЕТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ИНТЕРМЕТАЛЛИДЕ SMFECO ¹Протасов А.В., ^{1,2}Мушников Н.В., ¹Гавико В.С., ²Лазукин В.А.

¹Институт физики металлов УрО РАН им. М.Н. Михеева, Екатеринбург, e-mail: protasov@inp.uran.ru;

²Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург

Изучены магнитные и магнитотепловые свойства интерметаллического соединения SmFeCo, содержащего малое количество спонтанно поглощенного водорода. После охлаждения в магнитном поле от температуры 450 К до комнатной температуры образцы обладают значительной наведенной одноосной магнитной анизотропией до 5.2×10⁵ Дж/м³. Наведенная анизотропия уменьшается с увеличением температуры и исчезает при температурах выше 350 К. Проведены оценки магнетокалорического эффекта. Установлено, что магнетокалорический эффект положителен, реализуется в небольших магнитных полях и имеет максимум при температуре ~ 320 К.

Ключевые слова: магнетокалорический эффект, редкоземельные интерметаллиды, наведенная одноосная анизотропия

HYDROGEN-INDUCED MAGNETIC ANISOTROPY AND MAGNETOCALORIC EFFECT IN SMFECO INTERMETALLIC COMPOUND

¹Protasov A.V., ^{1,2}Mushnikov N.V., ¹Gaviko V.S., ²Lazukin V.A.

¹M.N. Miheev Institute of Metal Physics of Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, e-mail: protasov@imp.uran.ru;

²Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Ekaterinburg

Magnetic and magnetothermal properties of the SmFeCo intermetallic compound containing small quantity of spontaneously absorbed hydrogen were studied. After cooling in magnetic field from 450 K to room temperature the samples possess substantial induced uniaxial magnetic anisotropy up to 5.2×10^5 J/m³. The induced anisotropy decreases with increasing temperature and disappeares at temperatures above 350 K. We estimated the magnetocaloric effect and found that the magnetocaloric effect is positive, realized in small magnetic fields and has a maximum at temperature ~ 320 K.

Keywords: magnetocaloric effect, rare-earth intermetallics, induced uniaxial anisotropy

Соединения $Sm(Fe_{1,x}Co_x)_2$ $(0 \le x \le 1)$ с кубической структурой Fd3m (фаза Лавеса типа С15) обладают способностью поглощать водород из атмосферы в небольших количествах. Предельная концентрация спонтанно поглощенного водорода составляет 0.1 атом на формульную единицу [5]. Атомы водорода располагаются в междоузлиях решетки и, поскольку их концентрация существенно меньше, чем количество междоузлий, доступных для заполнения, внедрение атомов в решетку практически не приводит к увеличению ее объема. Однако при этом возникают сильные анизотропные эффекты. В магнитоупорядоченном состоянии сплавы Sm(Fe,Co), обладают большой отрицательной магнитострикцией; константа магнитострикции λ_{111} достигает – 5×10-3 при низких температурах [1]. Магнитоупругие ромбоэдрические искажения решетки приводят к тому, что междоузлия, в которых могут размещаться атомы водорода, приобретают различный объем. Междоузлия большего объема с большей вероятностью

заполняются атомами водорода. В результате возникает частичное упорядочение в подрешетке водорода, которое усиливает ромбоэдрические искажения структуры [3]. Локальная симметрия решетки понижается, и в дополнение к кубической магнитокристаллической анизотропии в образце возникает локальная одноосная анизотропия, связанная с упорядочением водорода.

Упорядочение водорода наблюдается при температурах ниже ~ 350 К. Выше этой температуры изменение направления магнитоупругой деформации при изменении ориентации магнитного поля сопровождается перераспределением водорода по междоузлиям. Если образец охладить в магнитном поле от температур, превышающих 350 К, то в нем формируется одноосная наведенная магнитная анизотропия с энергией анизотропии $E_{\rm U}$ порядка 10⁵ Дж/м³ при комнатной температуре [6].

Поскольку при температурах, незначительно превышающих комнатную, величина наведенной магнитной анизотропии быстро

МЕЖДУНАРОДНЫЙ ЖУРНАЛ ПРИКЛАДНЫХ И ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ № 12, 2015 уменьшается при увеличении температуры, представляет интерес исследование магнитотепловых свойств таких материалов. Магнетокалорический эффект в этом случае может быть обусловлен изменением ориентации магнитного момента при приложении магнитного поля, как это наблюдали ранее при спин-переориентационном фазовом переходе в $Er_2Fe_{14}Si_3$ [4] и NdCo₅ [7]. В данной статье представлены результаты исследования магнитных и магнитотепловых свойств соединения Sm($Fe_{0.5}Co_{0.5})_2$.

Материалы и методы исследования

Сплав SmFeCo был выплавлен в индукционной печи в тигле из Al₂O₃ в атмосфере аргона. Слиток подвергали гомогенизирующему отжигу при температуре 800 °С в течение недели. По данным рентгеновского дифракционного анализа количество посторонних фаз в образце не превышало 3 %. Основная фаза имеет структуру типа MgCu, (фаза Лавеса С15) с заметными магнитоупругими ромбоэдрическими искажениями решетки. Слитки были измельчены в порошок с размером частиц менее 60 мкм. Порошки выдерживали в контакте с атмосферой в течение 1 месяца для насыщения сплава водородом. Чтобы исключить вращение порошинок в процессе измерений порошки были компактированы с небольшим количеством клея. Для наведения одноосной магнитной анизотропии образцы нагревали до 450 К, выдерживали 10 минут в магнитном поле и медленно охлаждали в магнитном поле до комнатной температуры. Измерения намагниченности проводили на магнитометре с вибрирующим образцом в магнитных полях до 2 Тл в интервале температур 280-350 К.

Результаты исследования и их обсуждение

Измерения температурных зависимостей намагниченности и магнитной восприимчивости показали, что SmFeCo обладает магнитным упорядочением ниже температуры Кюри $T_{\rm c} = 613$ К. При нагреве до 450 К образец остается ферромагнетиком и магнитоупругие деформации решетки сохраняются. После охлаждения в магнитном поле в образце возникает сильная наведенная анизотропия. Кривые намагничивания, измеренные параллельно направлению приложенного в процессе охлаждения магнитного поля и в перпендикулярном направлении существенно различаются (рис. 1). Площадь, заключенная между этими двумя кривыми, равна энергии наведенной магнитной анизотропии Е...

На кривой намагничивания, измеренной перпендикулярно оси легкого намагничивания, наблюдается индуцированный магнитным полем фазовый переход в критическом поле $H_{\rm cr}$. Как показано в [6], фазовый переход обусловлен конкуренцией исходной кубической анизотропии соединения SmFeCo и наведенной водородом одноосной магнит-

ной анизотропии. Критическое поле перехода связано с энергией наведенной анизотропии следующим соотношением:

$$H_{\rm cr} = \frac{2\sqrt{2}}{3} \frac{E_{\rm U}}{M_{\rm c}} \tag{1}$$

Здесь $M_{\rm s}$ – намагниченность насыщения. Величина энергии наведенной анизотропии, определенная с использованием выражения (1), совпадает с величиной, полученной из площади между кривыми намагничивания.



Рис. 1. Кривые намагничивания образца SmFeCo, измеренные при 313 К после охлаждения от 450 К в магнитном поле 0,5 Тл. Измерения выполнены параллельно и перпендикулярно оси легкого намагничивания (ОЛН)

Энергия наведенной магнитной анизотропии немонотонно зависит от величины магнитного поля, в котором наводится анизотропия. Как видно из рис. 2, максимальные значения анизотропии наводятся в полях 0,5-0,8 Тл. Меньшие поля недостаточны для перемагничивания всех поликристаллических зерен образца. В более сильных полях вектор намагничивания отдельных зерен значительно отклоняется от направления [111] легкого намагничивания кубического кристалла, что приводит к уменьшению величины магнитоупругой деформации. С ростом температуры значения $E_{\rm H}$ быстро уменьшаются и практически обращаются в нуль при 333 К. На участке наиболее крутого спадания $E_{\rm U}$ следует ожидать максимальных магнитотепловых эффектов.

Измерения намагниченности при температурах выше 330 К сопровождаются сильной магнитной релаксацией. Форма кривых намагничивания зависит от скорости измерения. Магнитное последействие обусловлено термоактивированным движением водорода в поле магнитоупругих деформаций

INTERNATIONAL JOURNAL OF APPLIED AND FUNDAMENTAL RESEARCH № 12, 2015

решетки. Оно может быть описано в рамках модели Аррениуса с энергией активации 1,1 эВ [2]. Чтобы максимально корректно определить наведенную магнитную анизотропию при различных температурах, перед каждым измерением кривой намагничивания, представленной на рис. 3, мы прикладывали магнитное поле в перпендикулярном направлении, нагревали образец до 450 К, медленно охлаждали до температуры измерения, выключали магнитное поле, поворачивали образец на 90°, и только затем за время около 1 минуты проводили измерения кривых намагничивания. Видно, что критическое поле перехода быстро уменьшается с ростом температуры измерения. При температурах выше 343 К форма кривых намагничивания практически совпадает с таковой для свежеприготовленного массивного образца, не содержащего водород.



Рис. 2. Температурные зависимости энергии одноосной магнитной анизотропии, наведенной при охлаждении образца в магнитных полях различной напряженности



Рис. 3. Кривые намагничивания SmFeCo, измеренные при различных температурах в направлении, перпендикулярном оси наведенной магнитной анизотропии



Рис. 4. Температурные зависимости намагниченности SmFeCo, измеренные параллельно (линия) и перпендикулярно (символы) оси наведенной магнитной анизотропии

На рис. 4 приведены температурные зависимости намагниченности, измеренные в режиме нагрева. Интервал времени между двумя соседними точками на каждой кривой составляет 1 минуту. При измерении параллельно оси наведенной магнитной анизотропии зависимость М(Т) оказывается типичной для ферромагнетика: намагниченность монотонно уменьшается с ростом температуры. В перпендикулярном направлении кривые оказываются существенно немонотонными. Резкий рост намагниченности при нагреве выше 300 К обусловлен двумя факторами: уменьшением величины наведенной магнитной анизотропии и диффузионным перераспределением водорода.

Магнитный вклад в изотермическое изменение энтропии для разных значений изменения магнитного поля от 0 до H_m определен из данных по измерению намагниченности с использованием термодинамического соотношения Максвелла:

$$\Delta S_{\rm M}(T,H_m) = \mu_0 \int_0^{H_m} \left(\frac{\partial M(T,H)}{\partial T}\right)_H dH \ . \ (2)$$

Температурные зависимости изотермического изменения энтропии, определенные из кривых намагничивания и из температурных зависимостей намагниченности приведены на рис. 4 и 5, соответственно. Все зависимости представляют собой кривые с максимумом. В ферромагнетиках обычно максимум изменения энтропии соответствует температуре магнитного упорядочения и величина ΔS отрицательна. В отличие от этого, в SmFeCo максимум изменения энтропии наблюдается при температуре ~ 320 K, при которой резко возрастает диффузионная подвижность атомов водорода.

МЕЖДУНАРОДНЫЙ ЖУРНАЛ ПРИКЛАДНЫХ И ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ № 12, 2015 Величина ΔS оказывается положительной, что отражает увеличение намагниченности при увеличении температуры. В малом магнитном поле 0,5 Тл максимальное значение ΔS достигает 1,8 Дж/(кг К). В сильных полях изменение энтропии оказывается значительно меньше.



Рис. 5. Температурные зависимости изотермического изменения энтропии, определенные из кривых М(H), представленных на рис. 3



Рис. 6. Температурные зависимости изотермического изменения энтропии, определенные из зависимостей М(T), представленных на рис. 4

Из сравнения рис. 5 и 6 видно, что результаты расчета магнетокалорического эффекта из полевых и из температурных зависимостей намагниченности немного различаются как по величине максимального значения ΔS , так и по температуре максимума. По-видимому, наблюдаемое различие обусловлено различием в скорости проведения измерений. В процессе быстрых измерений зависимостей M(H) изменение формы кривых намагничивания связано преимущественно с изменением величины наведенной магнитной анизотропии. Для значительно более медленных измерений M(T) диффузионное перераспределение водорода приводит к сглаживанию участка, на котором происходит рост намагниченности с увеличением температуры, в результате чего величина ΔS уменьшается.

Выводы

Таким образом, в интерметаллиде SmFeCo, содержащем малое количество водорода, наблюдается большая наведенная магнитная анизотропия. Максимальное значение энергии одноосной анизотропии наводится при охлаждении в магнитном поле 0,5-0,8 Тл. Магнетокалорический эффект имеет максимум при температуре, соответствующей возрастанию диффузионной подвижности водорода. Величина изотермического изменения энтропии положительна и достигает 1,8 Дж/(кг К) при 320 К. Магнетокалорический эффект не очень большой по величине, но он реализуется в относительно слабых магнитных полях, что может представлять интерес для практических приложений.

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме «Магнит» № 01201463328, при частичной поддержке Программы фундаментальных исследований УрО РАН (проект № 15-17-2-22).

Список литературы

1. Королев А.В., Мушников Н.В., Андреев А.В., Гавико В.С. Магнитные и магнито-упругие свойства интерметалидов Sm(Fe_{1-x}Co_x)₂ // ФММ, 1990. – № 2. – С. 92–97.

2. Мушников Н.В., Жаков С.В., Королев А.В., Гавико В.С. Зайков Н.К. Магнитное и магнитоупругое последействие в интерметаллиде Sm(Fe $_{0.4}$ Co $_{0.6}$)₂, содержащем примесь водорода // ФММ, 2001. – т. 91, № 4. – С. 41–47.

3. Gaviko V.S., Korolyov A.V., Mushnikov N.V. Magnetostriction – initiated ordering of hydrogen in Sm(Fe,Co)₂ alloys // J. Less-Common Met., 1990. – v. 167. – P. 119–125.

4. Ilyn M.I., Andreev A.V. The magnetocaloric effect and spin reorientation transition in single-crystal $Er_2Fe_{14}Si_3$ //J. Phys.: Condens. Matter, 2008. – v. 20. – P. 285206.

5. Korolyov A.V., Gaviko V.S., Mushnikov N.V. The magnetic annealing effect in hydrogen containing intermetallic Sm(Fe,Co), compounds // Phys. stat. sol. (a), 1990, v. 119, P. K163–K166.

6. Mushnikov N.V., Korolyov A.V., Gaviko V.S., Raevski Ye.I., Pareti L. Induced magnetic anisotropy in Sm(Fe,Co)₂ compounds //J. Appl. Phys., 1991, v. 70, P. 2768–2773.

7. Nikitin S.A., Skokov K.P., Koshkid'ko Y.S., Pastushenkov Y.G., Ivanova T.I. Giant rotating magnetocaloric effect in the region of spin-reorientation transition in the NdCo₅ single crystal // Phys. Rev. Lett., 2010, v. 105, P. 137205.