

УДК 537.638.5

ВЛИЯНИЕ НАНОСТРУКТУРЫ НА МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В БЫСТРОЗАКАЛЕННЫХ СПЛАВАХ NdCo₅

Ю. С. Кошкидько¹, К. П. Скоков¹, С. А. Никитин²,
Ю. В. Кузнецова¹, Д. Ю. Карпенков¹,
Т. И. Иванова², Ю. Г. Пастушенков¹

¹Тверской государственной университет, кафедра магнетизма

²МГУ им. М.В. Ломоносова, кафедра общей физики и ФКС

Проведены исследования магнитокалорического эффекта (МКЭ) (прямым методом) и микроструктуры (методами атомно-силовой микроскопии) монокристаллов и быстро закалённых (БЗ) сплавов интерметаллических соединений NdCo₅. Разработана статистическая модель описания МКЭ, обусловленного вращением вектора намагниченности БЗ сплавов.

Ключевые слова: анизотропия магнитокалорического эффекта, наноструктура, быстро закалённые сплавы

Введение. Магнитные свойства интерметаллических соединений RCo₅ довольно хорошо изучены. Их отличительными особенностями являются высокие значения энергии магнитной анизотропии и магнитного момента. В этой связи некоторые из них (например, SmCo₅) после своего открытия довольно быстро нашли применение в качестве постоянных магнитов, обладающих высокой температурной стабильностью. Кроме того, соединения RCo₅ обладают большим разнообразием магнитных фазовых переходов, что определяет большой интерес к ним в качестве объектов исследования. В работе [1] были обнаружены гигантские значения величины вращательного МКЭ соединения NdCo₅ в области спин-переориентационного фазового перехода (СПП). NdCo₅ обладает двумя СПП при температурах $T_{SR1} = 245$ К и $T_{SR2} = 285$ К. Целью данной работы явилось исследование влияния наноструктуры на МКЭ в области СПП в быстро закалённых сплавах NdCo₅.

Получение и аттестация образцов. Исходный сплав NdCo₅ был получен методом индукционной плавки в атмосфере аргона. Методика синтеза позволяла получать крупнозернистые слитки. Образцы выкалывались из слитков и были аттестованы методами рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа, а также методами оптической металлографии.

На первом этапе аттестации образцов был выполнен дифракционный рентгеноструктурный анализ сплавов. Дифрактограммы исследовались на установке ДРОН-3М с использованием излучения K_{α} -Cu. На рис. 1 представлена

дифрактограмма сплава NdCo_5 , анализ которой подтверждает, что объект исследования имеет кристаллическую решетку типа CaCu_5 , принадлежащую к пространственной группе $R\bar{6}/mmm$. Параметры кристаллической решетки: $a = 5.005\text{\AA}$, $c = 3.982\text{\AA}$. Рентгенофазовый анализ показал, что сплав не содержит вторых фаз, то есть является однофазным. Однако известно, что методы дифракционного рентгенофазового анализа не позволяют выявить наличие второй фазы, если она составляет менее 7% от общего объема образца. Поэтому для уточнения полученных результатов были использованы методы оптической металлографии.

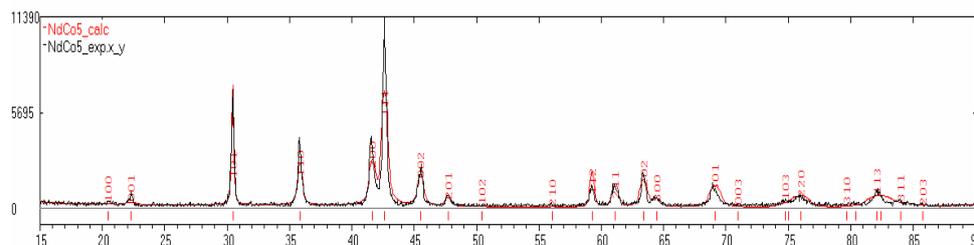


Рис. 1 Фрагмент дифрактограммы образца NdCo_5 , полученной при комнатной температуре

Микроструктуру сплава выявляли методом электрохимического травления на поверхностях шлифов, приготовленных на произвольных поверхностях массивных кристаллов. Наблюдения были выполнены на оптических металлографических микроскопах Axiovert 200MAT (Zeiss) и Neophot-30 (Zeiss).

На рис. 2 приведена микрофотография поверхности шлифа сплава NdCo_5 , подвергнутого процедуре травления.

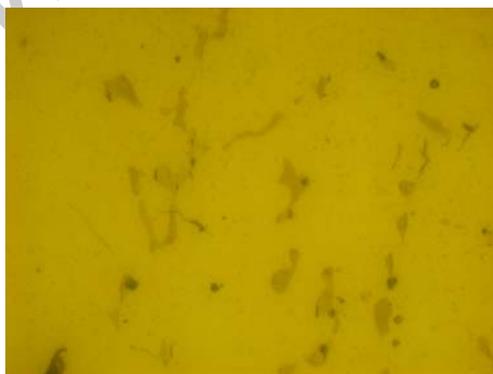


Рис. 2. Микрофотография шлифа поликристаллического образца NdCo_5 после химического травления

На снимке видны включения второй фазы (темные области). Анализ методом узловых точек Глаголева показал, что относительное содержание второй фазы не превышает 6%.

БЗ сплавы были получены методами разлива расплава NdCo_5 на быстро вращающийся массивный медный диск, линейная скорость вращения которого составляла 16 м/с.

Исследование наноструктуры быстрозакаленного сплава NdCo_5 . Наноструктура БЗ сплава NdCo_5 исследовалась методами атомно-силовой микроскопии (АСМ). На рис. 3 и 4 представлены изображения поверхности БЗ сплава NdCo_5 , полученные методами АСМ.

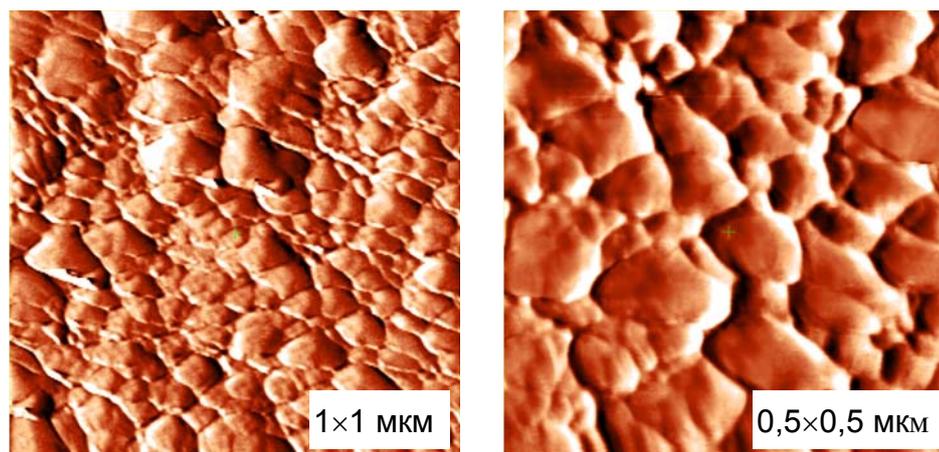


Рис. 3. АСМ изображения микроструктуры БЗ сплавов NdCo_5

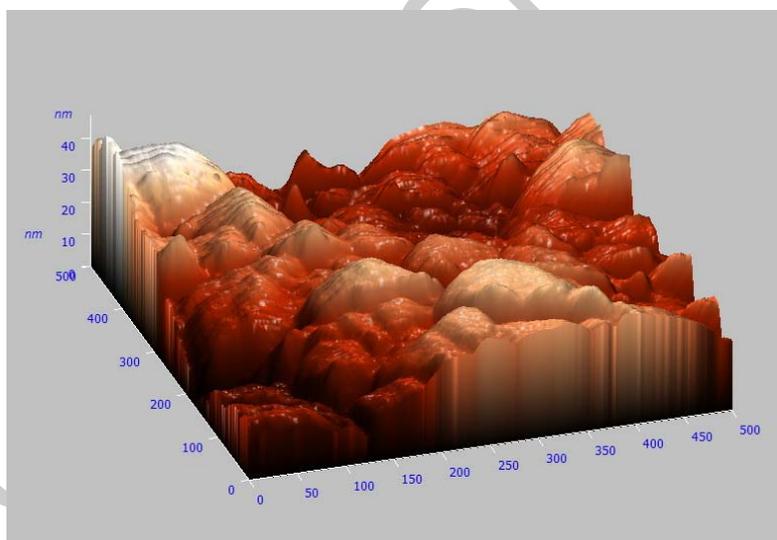


Рис. 4. Трехмерное АСМ изображение микроструктуры БЗ сплава NdCo_5

Как видно из представленных рисунков, в результате быстрого охлаждения расплава образовались зерна с линейными размерами ~ 100 нм. Для более подробного изучения наноструктуры было построено трехмерное изображение исследуемой поверхности БЗ сплава NdCo_5 (рис. 4), из которого также возможно определить дополнительные параметры наноструктуры БЗ сплава, такие, как форма рельефа поверхности, высота и форма зерен.

Измерения МКЭ в монокристаллических и быстрозакаленных образцах. МКЭ в данной работе определялся прямым методом. Изменение температуры при адиабатическом намагничивании (МКЭ) фиксировалось при помощи термопары медь – константан. Измерения проводились в интервале температур 280-700 К в постоянных магнитных полях до $H = 18,5$ кЭ. К монокристаллу припаивался горячий конец термопары медь – константан, сигнал с которой поступал на цифровой вольтметр. Предварительно сориентированный образец с термопарой жестко фиксировался (приклеивался) к кварцевому держателю и помещался в нагреватель, обеспечивающий равномерный нагрев образца. В свою очередь, нагреватель с образцом закреплялся между полюсами электромагнита. Температура T , а также изменение температуры ΔT при адиабатическом включении магнитного поля фиксировались с помощью программы, алгоритм которой был разработан и реализован специально для регистрации этих параметров.

Однако в случае быстрозакаленных сплавов из-за малости размеров полученных образцов данный метод оказался неприменим. Для измерения МКЭ на БЗ сплавах был разработан метод, основанный на плотном прессовании образца в специальной капсуле. Вначале полученные чешуйки БЗ сплава измельчались в ступке. Полученный порошок засыпался в эбонитовую капсулу, в которую предварительно через маленькое отверстие была продета термопара. Далее в нижнюю часть капсулы вкручивался винт, плотно поджимающий порошок, после чего капсула крепилась на кварцевый штوك и помещалась в установку для измерения МКЭ.

Результаты измерений МКЭ на порошках БЗ сплавов и монокристалле NdCo_5 представлены на рис. 5. Как видно из рисунка, МКЭ, измеренный на монокристалле вдоль гексагональной оси c и оси a , лежащей в плоскости базиса, существенно различаются. При этом наблюдаются гигантские значения МКЭ, обусловленного вращением вектора намагниченности. Причинами этого являются колоссальные значения величины энергии магнитной анизотропии [2] и наличие СПП [3], в области которого происходит значительное изменение величины констант анизотропии с температурой. В результате этого в области

СПП наблюдаются гигантские значения МКЭ, обусловленного вращением вектора намагниченности.

Для выявления влияния наноструктуры на МКЭ и температуру СПП было проведено измерение МКЭ в БЗ сплавах (рис. 5). Как видно из рис. 5, МКЭ в БЗ сплавах значительно меньше МКЭ, измеренного на монокристалле NdCo_5 вдоль оси **a**, но при этом значительно больше МКЭ, измеренного вдоль оси **c**. Причиной этого является следующее. В предыдущем разделе мы описали структуру БЗ сплавов NdCo_5 и определили средний размер зерна, который составил ~ 100 нм. Однако при механическом измельчении размер частиц порошка составляет не менее 1 мкм. Таким образом, в одной частице порошка может содержаться более 1000 частиц с различной ориентацией магнитного момента. Отсюда можно сделать вывод, что общий МКЭ определяется средним значением МКЭ всех отдельных наноразмерных зерен.

Для описания данного явления была разработана статистическая модель, описывающая температурную зависимость МКЭ в магнетике, состоящем из большого количества зерен с различной ориентацией магнитного момента. Если предположить, что все направления гексагональной оси **c** наноразмерных зерен в пространстве равновероятны, то плотность вероятности для всех направлений будет одинаковой и равняться:

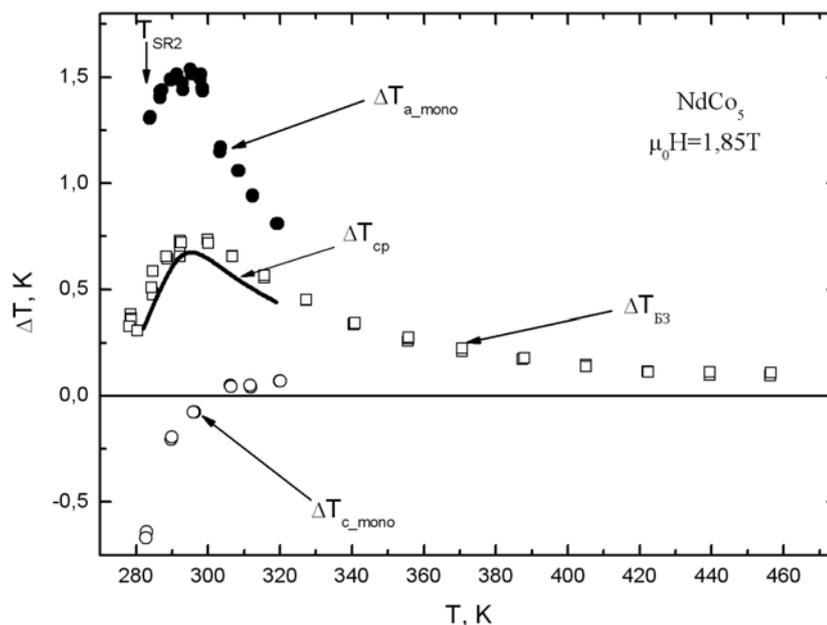
$$p(\Theta, \varphi) = \frac{1}{4\pi} \sin(\Theta) \quad (1)$$

где Θ – угол между вектором магнитного поля **H** и гексагональной осью **c**, φ – угол между проекцией вектора магнитного поля **H** на базисную плоскость и осью **a**. Следовательно, среднее значение величины МКЭ такого магнетика можно найти как математическое ожидание от функции распределения величины МКЭ от направления ОЛН частицы в пространстве относительно магнитного поля, т.е. $\Delta T(\Theta, \varphi)$.

$$\Delta T_{cp} = M\Delta T(\Theta, \varphi) = \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \Delta T(\Theta, \varphi) \sin(\Theta) d\Theta d\varphi \quad (2)$$

В свою очередь, функция $\Delta T(\Theta, \varphi)$ может быть определена аппроксимацией угловых зависимостей МКЭ из работы [1]. Результаты расчета представлены на рис. 5 сплошной линией.

Из графика видно, что кривая, рассчитанная как среднее значение МКЭ (сплошная черная линия) хорошо согласуется с экспериментальными данными, полученными на БЗ сплавах NdCo_5



Р и с . 5. МКЭ в монокристалле NdCo_5 , измеренный вдоль осей c и a , МКЭ в БЗ сплаве NdCo_5 , а также рассчитанное среднее значение МКЭ

Это подтверждает то, что МКЭ в БЗ сплавах определяется средним значением МКЭ в отдельных наноразмерных зернах, а сами БЗ сплавы являются изотропными магнетиками. Кроме того, из проведенного анализа можно сделать вывод, что размер зерна ~ 100 нм недостаточен для существенного влияния на МКЭ в области СПП.

Возможно также, что этим также можно объяснить смещение температуры максимума МКЭ и изменение значений МКЭ в БЗ сплавах, исследованных ранее в работе [4] (за исключением случаев, когда метод быстрой закалки приводил к изменению стехиометрического состава). Как было показано ранее [1, 5], интерметаллические соединения обладают значительной анизотропией МКЭ в области магнитных фазовых переходов, что может приводить к смещению температуры максимума и изменению значений МКЭ в БЗ сплавах.

Основные результаты и выводы. Проведены исследования МКЭ и наноструктуры БЗ сплавов NdCo_5 . Показано, что порошковые образцы БЗ сплавов NdCo_5 являются изотропными магнетиками, при этом МКЭ в них определяется средним значением МКЭ в различных зёрнах.

Работа выполнена при поддержке программы Министерства образования и науки РФ «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 - 2013 годы.

Список литературы

1. Nikitin S.A., Skokov K.P., Koshkid'ko Yu.S., Pastushenkov Yu.G., and 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.
2. Ermolenko A.S. Magnetocrystalline anisotropy of rare earth intermetallics // IEEE Trans. Magn. 1976. V.12. P. 992-996.
3. Bartholin H., van Laar B., Lemaire R., and Schweizer J. Etude magnetique du compose intermetallique NdCo₅ // J. Phys. Chem. Solids. 1966. V. 27. P. 1287.
4. Карпенков Д.Ю., Карпенков А.Ю., Скоков К.П., Семенова Е.М., Смирнов Р.Ф., Пастушенков Ю.Г. // Перспективные материалы, спец. выпуск. 2008. Ч. 1 (6). С. 401.
5. Кошкидько Ю.С., Скоков К.П., Пастушенков Ю.Г., Иванова Т.И., Никитин С.А. // Перспективные материалы, спец. выпуск. 2008. Ч. 1 (6). С.310-315.

EFFECT OF THE NANOSTRUCTURE ON MAGNETOCALORIC EFFECT IN RAPIDLY QUENCHED NdCo₅ ALLOYS

**Yu. S. Koshkidko¹, K. P. Skokov¹, S. A. Nikitin², Yu. V. Kuznetsova¹,
D. Yu. Karpenkov¹, T. I. Ivanova², Yu. G. Pastushenkov¹**

¹Tver State University, *Chair of magnetism*

²M.V. Lomonosov Moscow State University, *Chair of general physics and PCS*

A study is made of the magnetocaloric effect (MCE) (by direct method) and microstructure (by atomic force microscopy) in single crystals and rapidly quenched (RQ) alloys of intermetallic compound NdCo₅. A statistical model of MCE conditioned by magnetization vector rotation in RQ alloys is proposed.

Keywords: *anisotropy of magnetocaloric effect, nanostructure, rapidly quenched alloys*

Об авторах:

КОШКИДЬКО Юрий Сергеевич – аспирант кафедры магнетизма ТвГУ;

СКОКОВ Константин Петрович – кандидат физ.-мат. наук, доцент кафедры магнетизма ТвГУ;

НИКИТИН Сергей Александрович – доктор физ.-мат. наук, профессор кафедры общей физики и физики конденсированного состояния МГУ им. М.В. Ломоносова;

КУЗНЕЦОВА Юлия Васильевна – ведущий инженер кафедры магнетизма ТвГУ;

КАРПЕНКОВ Дмитрий Юрьевич – аспирант кафедры магнетизма ТвГУ;

ИВАНОВА Татьяна Ивановна – кандидат физ.-мат. наук, доцент кафедры общей физики и физики конденсированного состояния МГУ им. М.В. Ломоносова;

ПАСТУШЕНКОВ Юрий Григорьевич – доктор физ.-мат. наук, профессор, заведующий кафедрой магнетизма ТвГУ,
e-mail: yupast@mail.ru.