

УДК 537.638.2

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОЙ АНИЗОТРОПИИ НА ВЕЛИЧИНУ МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА И ДОМЕННУЮ СТРУКТУРУ В ОБЛАСТИ МАГНИТНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ МОНОКРИСТАЛЛА $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

**Ю. С. Кошкидько, К. П. Скоков, Е. М. Семенова,
Ю. Г. Пастушенков**

Тверской государственный университет,
кафедра магнетизма

Проведены экспериментальные исследование магнитокалорического эффекта, кривых вращающего момента и доменной структуры монокристаллов соединения $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Установлено влияние энергии магнитной анизотропии на величину магнитокалорического эффекта, а также проведены наблюдения перестройки доменной структуры в области спин-переориентационного перехода.

Введение. Магнитокалорическим эффектом (МКЭ) называют изменение температуры магнетика вследствие изменения его магнитного состояния при адиабатических условиях. В результате воздействия на вещество магнитного поля увеличивается, либо уменьшается его энтропия, изменяется внутренняя энергия и, как следствие, происходит нагрев или охлаждение магнитного материала. Данное физическое явление описывается хорошо известным термодинамическим соотношением, полученным впервые в 1918 году Вейссом и Пиккардом:

$$\Delta T_{\text{нар}} = -\frac{T}{C_H} \int_0^H \left(\frac{\partial I}{\partial T} \right)_H dH \quad (1)$$

Как видно из данного уравнения, наибольшего значения МКЭ достигает вблизи магнитных фазовых переходов, где производная $(\partial I / \partial T)_H$, имеет максимальное значение. Однако также известно, что МКЭ наблюдается и вдали от магнитных фазовых переходов, но величина данного эффекта, как правило не превосходит $\sim 0,01$ К [1].

При выводе соотношения (1) полагалось, что система, подверженная влиянию магнитного поля, изотропна. Однако, из опыта известно, что намагничивание вдоль различных кристаллографических направлений происходит по-разному. Из определения МКЭ следует, что МКЭ определяется магнитным состоянием магнетика. Следовательно, МКЭ также может обладать анизотропией, т.е. иметь различные значения при адиабатическом намагничивании в различных кристаллографических направлениях.

Первые предположения о влиянии магнитной анизотропии на магнитотепловые свойства магнетика сделал Вонсовский [2]. В своей работе 1938 года [2], посвященной изучению магнитной анизотропии монокристаллического кобальта, он теоретически показал, что теплоемкость во внешнем магнитном поле может различаться на ~10% в зависимости от ориентации образца относительно внешнего магнитного поля. В свою очередь, в 1940 г., независимо от Вонсовского, появляется публикация Акулова и Киренского [1]. В их статье рассматривалась анизотропия МКЭ в монокристаллах Ni в больших полях (~0,6 Т) и при низких температурах (~78 К), т. е. вдали от точки Кюри. Хочется отдельно отметить, что в работе [1], помимо теоретических выкладок был также проведен эксперимент, который качественно подтвердил теоретические расчеты. В данной работе была предложена формула, определяющая вклад в МКЭ, связанный с магнитной анизотропией:

$$\Delta T_{ep} = \frac{T}{C_H} \left(\frac{\partial E_a}{\partial T} \right)_H = - \frac{T}{C_H} \left(\frac{dK}{dT} \right)_H \Delta \Phi, \quad (2)$$

где K – константа анизотропии, а Φ – биквадратный множитель при K ($\Phi = 2 \sum_{ij} S_i^2 S_j^2$).

Таким образом, общий, интегральный МКЭ определяется следующим выражением:

$$\Delta T_{int} = \Delta T_{par} + \Delta T_{ep}, \quad (3)$$

где ΔT_{int} – интегральный МКЭ и входящие в него вклады: ΔT_{par} – парапроцесса (1), и ΔT_{ep} – вращения вектора спонтанной намагниченности (2).

Следующей работой, посвященной данному вопросу, стала публикация Ивановского [3]. В ней также рассматривался вопрос об анизотропии МКЭ кобальта. В отличие от работы [1], в [3] были также изучены полевые зависимости МКЭ вызванного вращением вектора I_s магнитным полем. В работе [3] было установлено, что МКЭ за счет вращения вектора спонтанной намагниченности будет наблюдаться в большей степени у тех ферромагнетиков, у которых энергия магнитной анизотропии имеет большую величину. Следовательно, анизотропия МКЭ будет более ярко выражена у соединений с высокими значениями энергии магнитной анизотропии.

С этой точки зрения представляет интерес соединение $Er_2Fe_{14}B$ с тетрагональной кристаллической решеткой, которое характеризуется ферромагнитным упорядочением и имеет высокие константы магнитокристаллической анизотропии (МКА). В нем наблюдается спин-переориентационный переход (СПП) при $T_{SR} = 325$ К [4; 5]: при

температуре ниже точки СПП тип МКА – «легкая плоскость», а выше точки СПП – «ось легкого намагничивания». Следует также отметить, что температура Кюри этого соединения $T_C = 554$ К [4]. Кроме того, температура СПП находится вблизи комнатной температуры, что может быть интересно с практической точки зрения при использовании этого материала в качестве рабочего тела в магнитных холодильниках.

Методика эксперимента и образцы. Исходный сплав был получен методом индукционной плавки в атмосфере аргона. Методика синтеза позволяла получать крупнозернистые слитки. Образцы выкалывались из слитков, после чего были аттестованы методами рентгеноструктурного и термического магнитного фазового анализа, а также методами оптической металлографии.

Для исследования магнитной доменной структуры (ДС) использовались методы магнитно-силовой микроскопии (МСМ) на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47. Наблюдения температурной перестройки ДС были выполнены на базисной плоскости и плоскости, близкой к призматической (угол оси [001] кристалла с плоскостью наблюдений составлял $\sim 7^\circ$).

МКЭ в данной работе определялся прямым методом. Изменение температуры при адиабатическом намагничивании фиксировалось при помощи термопары медь–константан. Измерения проводились в интервале температур 150...700 К, в постоянном магнитном поле до $H = 1,85$ Т. К монокристаллу припаивался один из концов дифференциальной термопары, другой спай помещался в термостат, где находилась вода со льдом. Сигнал с термопары поступал на АЦП. Предварительно сориентированный образец с припаянной термопарой жестко фиксировался (приклеивался) к кварцевому держателю и помещался в установку, обеспечивающую равномерный нагрев образца. В свою очередь, нагревательная установка закреплялась между полюсами электромагнита. Для предотвращения поворота образца магнитным полем, держатель с образцом закреплялся при помощи цангового зажима. Угол между образцом и магнитным полем определялся при помощи градуированного лимба, расположенного поверх цангового зажима, что позволяло проводить измерения МКЭ в различных кристаллографических направлениях. Сигнал с термопары поступал на дифференциальный усилитель, с выхода которого усиленный сигнал поступал на вход АЦП. 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. Таким образом, установка позволяла измерять МКЭ не только в зависимости от температуры и напряженности магнитного

поля, но и производить измерения в различных кристаллографических направлениях.

Магнитная анизотропия исследовалась методом кривых механического вращающего момента на автоматизированном магнитном анизометре в полях до $\mu_0 H = 1,3$ Т в интервале температур 78...700 К.

Результаты эксперимента. На первом этапе работы были проведены исследования температурной перестройки магнитной ДС образцов $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в области спин-переориентационного фазового перехода.

Как уже упоминалось, при комнатной температуре образцы характеризуются МКА типа «легкая плоскость» (ЛП). Доменная структура, выявленная при этой температуре методом МСМ на плоскости, близкой к призматической, представлена на рис. 1, а. Видно, что измельченные домены имеют сложную конфигурацию, однако имеется выделенное направление, вдоль которого ориентирована ДС.

Увеличение температуры до T_{SR} приводит к изменению типа анизотропии образца, о чём свидетельствует перестройка магнитной ДС (рис. 1, а – з).

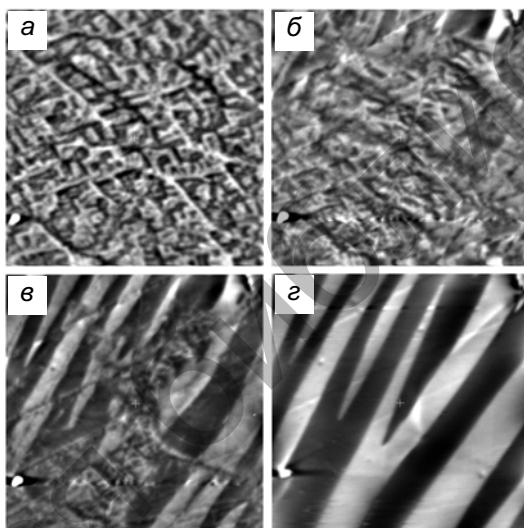


Рис. 1. ДС монокристалла $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в области СПП, выявленная методом МСМ: а) $T = 300$ К, б) 322 К, в) 324 К, з) 332,8 К. Размеры кадров – 50×50 мкм

При достижении температуры 322 К домены начинают изменяться, образуя клиновидную структуру, типичную для образцов с типом анизотропии «ось легкого намагничивания» (ОЛН). Характерно, что ориентации доменов на рис. 1, а и 1, з взаимно перпендикулярны

друг другу. Интервал температур, в котором происходит перестройка ДС при СПП, составляет приблизительно 6 К.

Далее на монокристалле соединения $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ были проведены измерения МКЭ. Измерения проводились при различных ориентациях образца относительно внешнего магнитного поля. В ходе эксперимента были получены температурные зависимости МКЭ, измеренные вдоль направлений [100] и [001] (рис. 2). Из приведенного графика видно, что значения МКЭ существенно зависят от ориентации образца во внешнем магнитном поле, что свидетельствует о наличии анизотропии МКЭ в данном соединении.

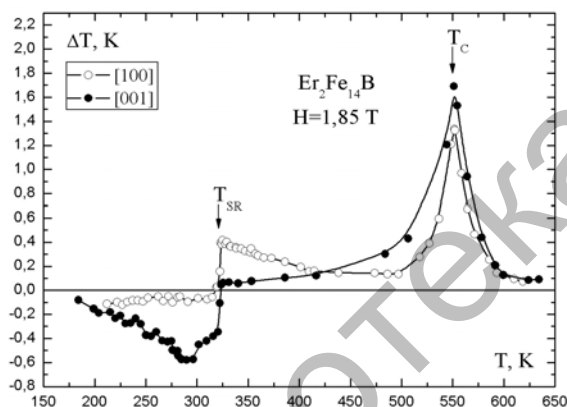


Рис. 2. МКЭ монокристалла $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, измеренный вдоль направлений [100] и [001].

Из графика (рис. 2) также видно, что МКЭ вблизи СПП изменяется скачком. Это служит свидетельством того, что данный магнитный фазовый переход является переходом 1-го рода. Это также подтверждается представленными на рис. 1 наблюдениями ДС, перестройка которой происходит в довольно узком интервале температур ~ 6 К. При дальнейшем увеличении температуры до температуры T_C , наблюдается характерный максимум, обусловленный интенсивным парапроцессом вблизи точки Кюри (фазового перехода второго рода типа «порядок – беспорядок»). Как видно из графика рис. 2, МКЭ в точке Кюри достигает в направлении [001] довольно высоких значений ~ 1 К/Т. Это связано с тем, что данное соединение имеет высокие значения намагниченности [4]. Следовательно, основным вкладом в общий МКЭ вблизи температуры Кюри является вклад парапроцесса (изменение обменной энергии).

Для рассмотрения влияния магнитной анизотропии на величину МКЭ проведены измерения кривых вращающего момента, из которых в дальнейшем были вычислены значения энергии магнитной анизотропии. Результаты расчета энергии магнитной анизотропии из кривых вращающего момента для монокристалла $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ представлены на рис. 3.

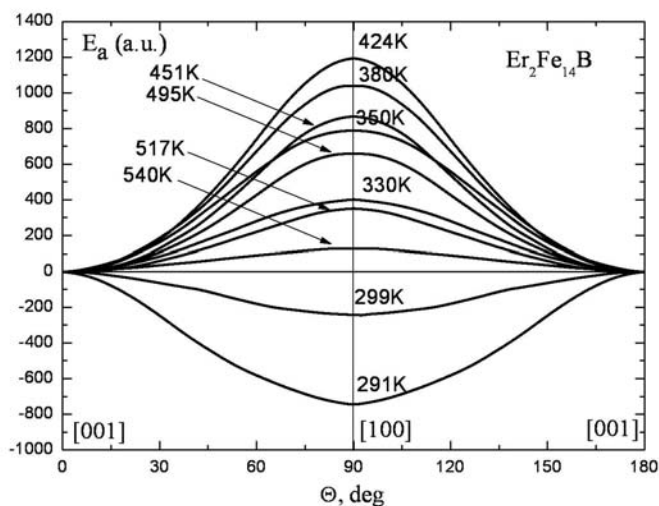


Рис. 3. Угловые зависимости энергии анизотропии при различных температурах для монокристалла $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

Как видно из графика (рис. 3), значение E_a существенно зависит от температуры. При температуре $T = 291 \text{ K}$ энергия анизотропии в направлении $[100]$ отрицательна (до температуры СПП $T_{\text{SR}} = 325 \text{ K}$ это направление является осью легкого намагничивания). При повышении температуры E_a резко возрастает, и при достижении T_{SR} меняет знак (магнетик становится одноосным с осью легкого намагничивания $[001]$). Вследствие резкого изменения E_a в области СПП наблюдаются максимумы МКЭ, как в направлении $[001]$ так и в $[100]$. При этом в направлении $[001]$ экстремум наблюдается перед СПП и имеет отрицательный знак, а в направлении $[100]$ максимум находится выше температуры СПП и МКЭ при этом уже положительный. Наличие как отрицательного, так и положительного МКЭ за счет вращения вектора \mathbf{I}_s в области СПП рассматривается в статье Белова [6]. В свою очередь, в направлениях $[100]$ и $[001]$ (эти направления соответственно до и после СПП являются осями легкого намагничивания) МКЭ незначителен. Таким образом, основной вклад в общий МКЭ в области СПП, измеренный в направлениях оси трудного намагничивания, определяется процессом вращения вектора \mathbf{I}_s (изменением энергии магнитной анизотропии).

При дальнейшем повышении температуры энергия анизотропии E_a продолжает расти. При $T = 424 \text{ K}$ E_a максимальна, следовательно, производная $(\partial E_a / \partial T)_H$ равна нулю, при этом МКЭ, определяемый уравнением (2) становится равным нулю. На графике (рис. 2) в точке $T = 424 \text{ K}$ наблюдается пересечение кривых МКЭ, измеренного вдоль осей $[100]$ и $[001]$. Далее энергия анизотропии при $T > 424 \text{ K}$ начинает

убывать и $(\partial E_a / \partial T)_H < 0$. Вклад процессов вращения вектора I_s становится отрицательным. После прохождения точки Кюри ($T_C = 554$ К) кривые МКЭ вдоль осей [001] и [100] стремятся к слиянию.

Таким образом, качественно установлено влияние магнитной анизотропии на величину магнитокалорического эффекта для соединения $Er_2Fe_{14}B$.

Основные результаты и выводы. В работе было проведено наблюдение перестройки ДС в области СПП, измерен магнитокалорический эффект и определена энергия магнитной анизотропии из кривых вращающего момента.

Установлено, что перестройка ДС в области СПП происходит в узком интервале температур ~ 6 К, а МКЭ изменяется скачком, что свидетельствует о том, что данный СПП является переходом первого рода. Показано, что в области СПП основным вкладом в МКЭ является вклад, связанный с процессом вращения вектора I_s (изменении энергии магнитной анизотропии), а вблизи температуры Кюри основную роль играет парапроцесс (изменение обменной энергии), при этом величина МКЭ достигает ~ 1 К/Т. На примере соединения $Er_2Fe_{14}B$ качественно установлено влияние магнитной анизотропии на значения МКЭ.

Дальнейшие исследования будут направлены на количественную оценку МКЭ, связанного с процессом вращения вектора I_s (изменение энергии магнитной анизотропии).

Работа выполнена в рамках АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы» при поддержке гранта РФФИ № 09-02-01274.

Список литературы

1. Akulov N. S. and Kirensky L. W. Über Einen Neuen Magnetokalorischen Effekt // J. Phys. USSR. 1940. V. 3. P. 31-34.
2. Вонсовский С. В. Температурная зависимость магнитной анизотропии монокристалла кобальта // ЖЭТФ. 1938. Т.8. Вып.10-11. С. 1104-1123.
3. Ивановский В. И. Магнитокалорический эффект кобальта в области полей вращения // ФММ. 1959. Т.7. Вып.1. С. 29-34.
4. Herbst J. F. $R_2Fe_{14}B$ materials: Intrinsic properties and technological aspects // Rev. Mod. Phys. 1991. V. 63. №4. P. 819-898.
5. Pique C., Burriel R., Bartolome J. Spin-reorientation phase transition in $R_2Fe_{14}B$ ($R=Y, Nd, Ho, Er, Tm$) investigation by heat capacity measurements // J. Magn. Mater. 1996. V. 154. P. 71-82.
6. Белов К. П., Талалаева Е. В., Черникова Л. А., Иванова Т. И., Ивановский В. И., Казаков Г. В. Наблюдения процесса пере-ориентации спинов с помощью магнитокалорического эффекта // ЖЭТФ. 1977. Т. 72. С. 586-591.