

СПИН-ПЕРЕОРИЕНТАЦИОННЫЙ ПЕРЕХОД В СОЕДИНЕНИИ ТЬСО₅

**И. С. Терешина^{ab*}, Н. Л. Кореновский^a, Г. С. Бурханов^{ab},
М. Д. Кузьмин^c, К. П. Скоков^{bd}, Дж. Дж. Мелеро^{e**}**

^aИнститут металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова Российской академии наук
119991, Москва, Россия

^bМеждународная лаборатория сильных магнитных полей и низких температур
53-529, Вроцлав, Польша

^cLeibniz-Institut für Festkörper- und Werkstofforschung
D-01171, Dresden, Germany

^dТверской государственный университет
170100, Тверь, Россия

^eCentro Politécnico Superior, Universidad de Zaragoza
50015, Zaragoza, Spain

Поступила в редакцию 4 июня 2007 г.

Получены практически однофазные образцы соединения ТЬСО_{5+δ} (где δ = 0) в поли- и монокристаллическом состоянии, проведена их аттестация. Впервые на полученных образцах выполнены измерения скрытой теплоты в области спин-переориентационного фазового перехода методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Скрытая теплота перехода была найдена равной 1.3 ± 0.2 кДж/кг. Экспериментальные данные сравнены с теоретическими, полученными в рамках одноионной теории (Q_L = 1.1 кДж/кг). Установлено, что в пределах экспериментальной ошибки данные хорошо согласуются.

PACS: 65.40.Ba, 65.40.Gr, 75.30.Kz

1. ВВЕДЕНИЕ

Магнитокристаллическая анизотропия ферро- и ферримагнетиков обусловлена зависимостью свободной энергии от направления вектора спонтанной намагниченности по отношению к кристаллографическим осям. Конкретное выражение для энергии магнитной анизотропии зависит от типа симметрии кристалла. Для одноосного кристалла магнитная анизотропия может быть представлена в виде ряда по четным степеням sin θ [1]:

$$E_a = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + \dots, \quad (1)$$

где θ — угол между направлением вектора намагниченности и кристаллографическим направлением с высокой степенью симметрии (например, ось с — кристаллографическое направление [001] в гексагональных кристаллах), K₁, K₂ — соответственно первая и вторая константы магнитной анизотропии.

Известно [2, 3], что в том случае, когда в одноосном магнетике наблюдается спин-переориентационный переход, тип этого перехода определяется знаком второй константы магнитной анизотропии K₂. Если K₂ < 0, то спин-переориентационный переход первого рода происходит при той температуре, при которой K₁ + K₂ = 0. Действительно, в точке перехода энергии двух различных состояний (а именно: состояния «легкая ось (ЛЮ)»,

*E-mail: teresh@ultra.umet.ac.ru

**J. J. Melero

при котором вектор намагниченности ориентирован вдоль оси c ($\theta = 0$), и состояния «легкая плоскость (ЛП)», при котором вектор намагниченности ориентирован в базисной плоскости перпендикулярно к оси c ($\theta = \pi/2$) равны между собой. Если $K_2 > 0$, то спиновая переориентация будет состоять из двух спин-переориентационных переходов второго рода, наблюдаемых при тех температурах, при которых выполняются условия $K_1 = 0$ и $K_1 + 2K_2 = 0$, и будет представлять собой процесс непрерывного вращения вектора намагниченности в этом интервале температур. Таким образом, в пределах указанного выше интервала температур стабилизируется состо-

яние типа «легкий конус (ЛК)», когда вектор намагничивания ориентирован под углом к оси c . В работе [3] показано, что вблизи температур перехода ЛО–ЛК и ЛК–ЛП применима теория Ландау.

Кроме того, известно, что магнитная анизотропия магнитотвердых материалов на основе редкоземельных металлов с высоким содержанием переходного $3d$ -металла (таких как, например RCo_5) достаточно хорошо описывается одноионной моделью [4, 5]. В рамках этой модели константа магнитной анизотропии K_2 в области высоких температур может быть определена с помощью следующего выражения [6]:

$$K_2 = \frac{(J - 3/2)(J - 1)(J - 1/2)(J + 1)(J + 3/2)(J + 2)(J + 5/2)}{(3J)^3} A_{40} \langle r^4 \rangle \beta_J x^4, \quad (2)$$

где

$$x = \frac{2J|g_J - 1|\mu_B B_{ex}}{kT}, \quad (3)$$

здесь x — параметр разложения, B_{ex} — обменное поле, действующее на редкоземельную подрешетку со стороны подрешетки переходного $3d$ -металла. В районе комнатной температуры и выше значение x мало и в уравнении (1) можно пренебречь всеми константами более высокого (чем второй) порядка (например, $K_3 \sim x^6$).

Таким образом, в рассмотренном приближении тип спин-переориентационного перехода (первого рода или второго), который происходит вблизи комнатной температуры и выше, однозначно определяется знаком произведения параметра кристаллического поля 4-го порядка A_{40} , умноженного на фактор Стивенса β_J .

В пределах одной и той же серии $3d$ – $4f$ -соединений (например, RCo_5) знак параметра A_{40} остается одинаковым и, следовательно, окончательный результат будет зависеть только от знака фактора Стивенса β_J . Поскольку хорошо известно, что переориентации спинов в соединениях RCo_5 с редкоземельными металлами, у которых $\beta_J < 0$ ($\text{R} = \text{Pr}$ [7], Nd [8], Dy [9], Ho [10]), происходят как переходы второго рода, это означает, что $A_{40} < 0$ в этих соединениях. Тогда спонтанный спин-переориентационный переход, который происходит в соединении TbCo_5 ($\beta_J > 0$) выше $T = 400$ К, должен быть переходом первого рода. В противном случае одноионная модель неверна.

Известные на сегодняшний день эксперименталь-

ные данные дают на этот счет противоречивые показания. Так, на температурной зависимости теплоемкости соединения $\text{TbCo}_{5+\delta}$ ($\delta \approx 0.1$) (необходимо заметить, что соединения $\text{RCo}_{5+\delta}$ обладают достаточно широкой областью гомогенности $0 \leq \delta \leq 5.5$ [11]) наблюдался высокий и острый пик симметричной формы (см. рис. 1) [12], что характерно для фазовых переходов первого рода.

Анализ других экспериментальных данных, полученных для соединения $\text{TbCo}_{5+\delta}$ (а именно, анализ полевых зависимостей намагниченности ($\delta \approx 0.1$) [13] и анализ нейтроннографических данных ($\delta \approx 0$) [14]) показал, что спин-переориентационный переход проявляет черты перехода второго рода. Возможно, что причина этих противоречий заключается именно в широкой области гомогенности соединения $\text{TbCo}_{5+\delta}$ и мы в последних двух случаях наблюдаем ситуацию, очень сходную с той, которая подробно рассмотрена для соединения $\text{DyFe}_{11}\text{Ti}$ [15].

Подводя итог сказанному выше, можно заключить, что уточнение типа спин-переориентационного перехода в соединении $\text{TbCo}_{5+\delta}$ ($\delta \approx 0$) является крайне важным для обоснованности применения одноионной модели. Целью данной работы явилось получение однофазных образцов (в поли- и монокристаллическом состоянии), проведение их полной аттестации (уточнение элементного и фазового состава), а также проведение прямых измерений скрытой теплоты перехода и сравнение полученных данных с теми, которые предсказывает одноионная теория.

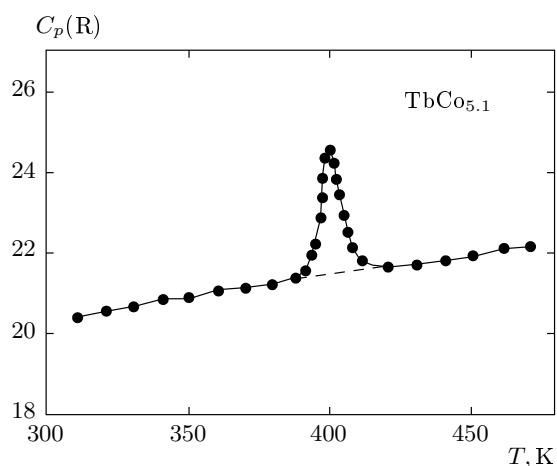


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости C_p для соединения $TbCo_{5.1}$ по данным работы [12]

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В качестве исходных компонентов использовались металлы высокой степени чистоты: Tb — 99.9%, Co — 99.999%. Выплавка слитков массой 70–150 г проводилась методом высокочастотной индукционной плавки в атмосфере особо чистого аргона (содержание влаги менее $0.02 \text{ г}\cdot\text{м}^{-3}$, азота — 0.0005%, кислорода — 0.001%). Редкоземельные металлы способны активно взаимодействовать с большинством тигельных материалов [16]. Чтобы этого избежать, использовались тигли из алунда (Al_2O_3), который является одним из наиболее пассивных к редкоземельным металлам.

Плавка проводилась по следующему режиму: резкий нагрев до образования расплава, выдержка в расплавленном состоянии для более однородного перемешивания в течение 1–2 мин и охлаждение слитка со средней скоростью $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{с}^{-1}$. Полученные таким образом слитки были крупнозернистыми с размерами зерен 2–5 мм. Состав определялся путем взвешивания шихты и слитка. Потери массы обнаружены не были, в связи с чем состав был определен как $TbCo_{5+\delta}$ с $\delta \approx 0$.

Высокотемпературная обработка сплавов $TbCo_5$ представляла собой трехчасовую гомогенизацию при $T = 1100\text{--}1115 \text{ }^\circ\text{C}$ в накатной вакуумной печи с последующей закалкой до комнатной температуры. Для термической обработки образцы помещались в танталовые контейнеры, которые практически не взаимодействуют с парами редкоземельных металлов. Целью такой обработки являлось вырав-

нивание химического состава сплавов.

После такого высокотемпературного отжига фазовый состав гомогенизированных слитков контролировался методами рентгеноструктурного анализа. Дифрактограммы снимались на установке ДРОН-3М с использованием K_α -излучения Fe. На рис. 2 показана дифрактограмма отожженного сплава $TbCo_5$ для кристаллической решетки типа $CaCu_5$, принадлежащей пространственной группе $R\bar{6}/mmm$. Параметры кристаллической решетки были определены как $a = 4.938 \text{ \AA}$ и $b = 3.999 \text{ \AA}$. Как видно на этом рисунке, гомогенизированный сплав не содержит других фаз, кроме фазы со стехиометрией 1:5.

Прецизионные измерения магнитных свойств RCo можно осуществить только на достаточно совершенных монокристаллах. В данной работе монокристаллы для измерений и металлографических исследований выкалывались из крупнозернистых слитков. Предварительный отбор зерен проводился при раскалывании слитка по характеру скола, огранке зерен и хрупкости. Отобранному зерну придавалась сферическая форма диаметром 2–3 мм путем обкатки на абразивном круге средней зернистости. Для снятия напряженного поверхностного слоя проводилась электрохимическая полировка образцов в насыщенном растворе хромового ангидрида в ортофосфорной кислоте при плотности тока 5–10 $\text{A}\cdot\text{см}^{-2}$ в течение 1–2 мин.

Контроль за тем, что препарированный образец содержит только одно зерно, проводился методом оптической металлографии, по характеру его микроструктуры и доменной структуры на базисной и призматической плоскостях. Микроструктура и доменная структура образцов исследовались на металлографическом микроскопе НЕОРНОТ-30. Наблюдение и фотографирование проводились при освещении ксеноновой лампой в режимах светлого поля или поляризованного света. Микроструктура исследуемых образцов выявлялась методом химического травления [17]. Непосредственно перед травлением для снятия окисленного поверхностного слоя проводилась тонкая полировка образца. На рис. 3 представлена микроструктура гомогенизированного сплава $TbCo_5$. Как видно на этом рисунке, после травления шлифа выявляются только границы зерен (темные линии) и отдельные незначительные дефекты — царапины (светлые линии). Таким образом, по данным металлографических исследований исследуемые образцы являлись однофазными.

Для уточнения состава образцы исследовались с помощью метода рентгеновского флюоресцентно-

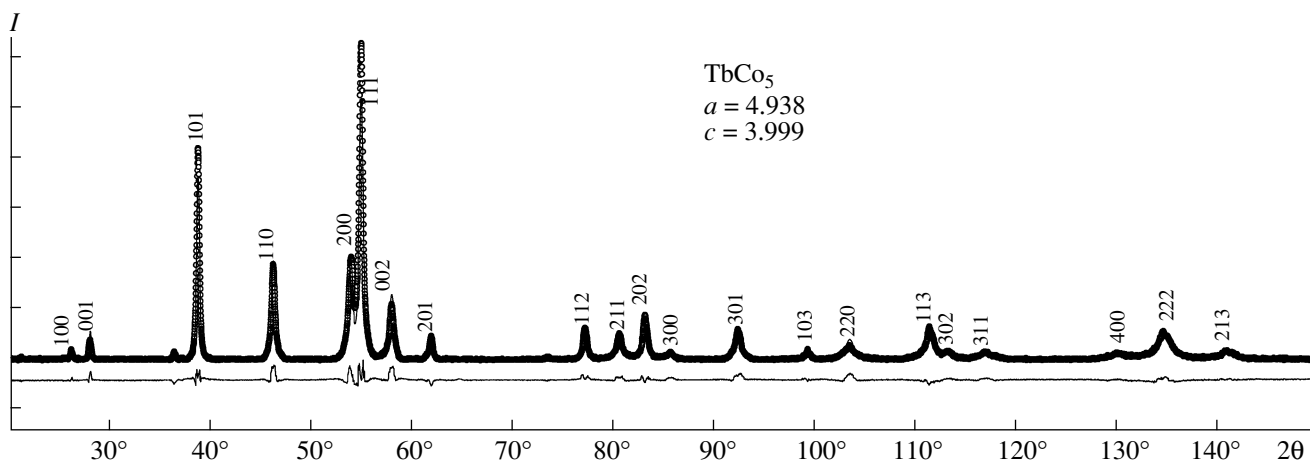


Рис. 2. Фрагмент дифрактограммы (экспериментальная — точки, теоретическая — светлая линия) образца TbCo_5 (порошок) при $T = 300$ К. Тонкая линия демонстрирует разность между экспериментальной и теоретической кривыми

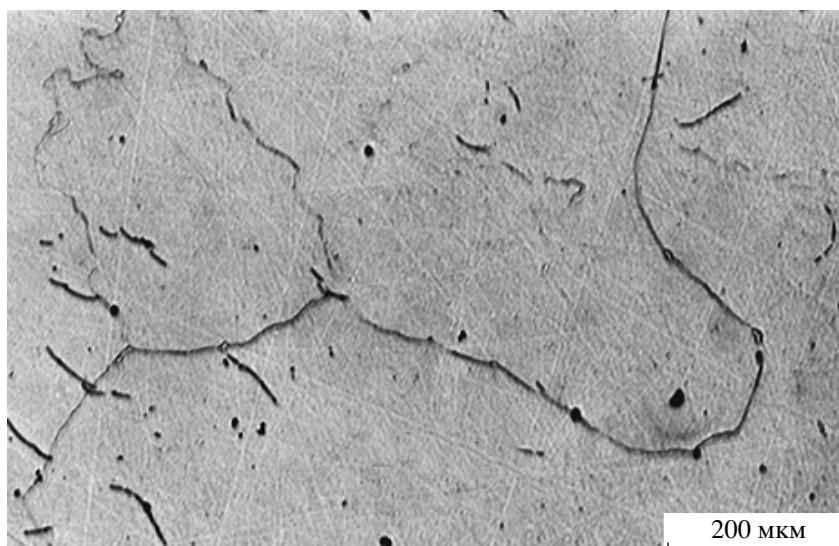


Рис. 3. Микрофотография поликристалла TbCo_5 после электролитического травления

го микроанализа (Институт низких температур и структурных исследований, Вроцлав, Польша). Проводилась оценка не только интегрального содержания компонентов, но рассматривалось и локальное распределение состава по отдельным областям. Результаты этих исследований показали, что отобранные образцы имели заданный стехиометрический состав и однородную структуру, что в сочетании с методиками рентгеноструктурного анализа и металлографическими исследованиями позволяет говорить о достаточно полной аттестации качества полученных образцов.

Измерения температурной зависимости намагниченности монокристалла TbCo_5 проводились на автоматизированном вибрационном магнитометре в поле 500 Э в температурном интервале от 200 К до 600 К (см. рис. 4а) вдоль кристаллографического направления [100]. Температура спин-переориентационного перехода T_{SR} определялась как температура, при которой величина $|d\sigma/dT|$ максимальна. Как видно на рис. 4а, в окрестности точки $T_{SR} = 419$ К наблюдается достаточно резкое уменьшение намагниченности, что является косвенным доказательством того, что

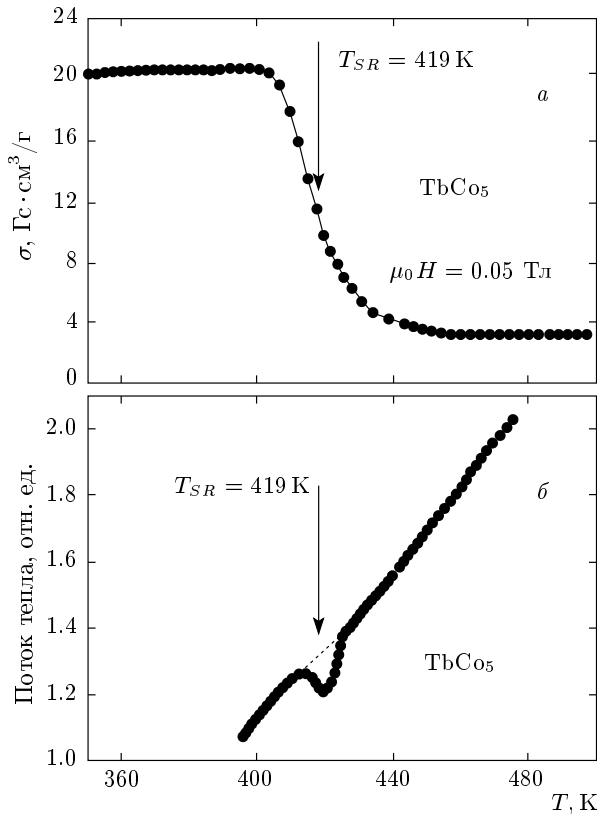


Рис. 4. а) Температурная зависимость намагниченности монокристалла TbCo_5 , измеренная в магнитном поле 500 Э в температурном интервале от 300 до 600 К вдоль кристаллографического направления [100]; б) кривые потока теплоты для монокристалла TbCo_5

данный переход может быть переходом первого рода.

Изучение тепловых эффектов, сопровождающих спин-переориентационный переход, проводилось методом дифференциальной сканирующей калориметрии на установке «TAG 24s24» с использованием плоскостной ячейки типа «PLATO-1500» фирмы «SETARAM». Нами было проведено изучение тепловых свойств как монокристаллических, так и поликристаллических образцов TbCo_5 . Контролируемой величиной в этом методе является тепловой поток, который пропорционален перепаду температур на стенке изолирующей оболочки и в объеме измерительной камеры. Значение коэффициента пропорциональности определяется предварительным тарированием измерительной ячейки (калибровкой), что позволяло определить коэффициент пропорциональности в расчетной формуле (4).

Расчетная формула для данного метода —

$$\frac{dQ}{dT} = K \frac{\Delta T_V}{m(dT/dt)}, \quad (4)$$

где ΔT_V — перепад температур между измерительным объемом и камерой, K — коэффициент пропорциональности, m — масса образца.

Исследования проводились в вакууме $P = 10^{-4}$ Па, который создавался и поддерживался во время эксперимента масляной системой откачки. Адиабатичность объема зоны измерений обеспечивалась за счет вакуумной оболочки вокруг измерительного объема. Скорость разогрева ячейки (и ее охлаждения) в исследованном интервале температур составляла $(dT/dt) = 5 \text{ K/мин}$ и поддерживалась микропроцессором (с точностью 0.1 %).

Моно- и поликристаллические образцы TbCo_5 (в общей сложности порядка 10 образцов) были исследованы методом дифференциальной сканирующей калориметрии в интервале температур 300–600 К, где происходит спонтанный спин-переориентационный переход. В поликристаллических образцах TbCo_5 этот переход также имеет место при $T = 419 \text{ K}$, причем как при нагревании, так и при охлаждении образца. В монокристалле TbCo_5 при нагревании спин-переориентационный переход не наблюдается, в то время как при охлаждении он наблюдается при $T = 419 \text{ K}$. На рис. 4б приведены результаты измерения потока тепла для монокристалла TbCo_5 . Расчет скрытой теплоты перехода проводится по формуле (4) с последующим интегрированием функции dQ/dT в области аномалии (для этого в районе пика проведена линейная экстраполяция данной зависимости (пунктирная линия на рис. 4б) и найдена площадь «аномалии»). В результате проделанной процедуры было определено, что скрытая теплота перехода равна $1.3 \pm 0.2 \text{ кДж/кг}$.

Теоретическое предсказание величины Q_L для интерметаллических соединений редкоземельных элементов с переходными 3d-металлами на основе одноионной модели было сформулировано в недавно вышедшей работе [18]. Согласно этому предсказанию, скрытая теплота высокотемпературных спин-переориентационных переходов ($T_{SR} > 300 \text{ K}$) может быть определена с помощью достаточно простой формулы:

$$Q_L = 2|K_{3d}|, \quad (5)$$

где K_{3d} — вклад 3d-подрешетки в первую константу магнитной анизотропии в точке спин-переориентационного перехода. Для нахождения последней мы воспользовались имеющимися экспериментальными данными для константы K_1 изоструктурного

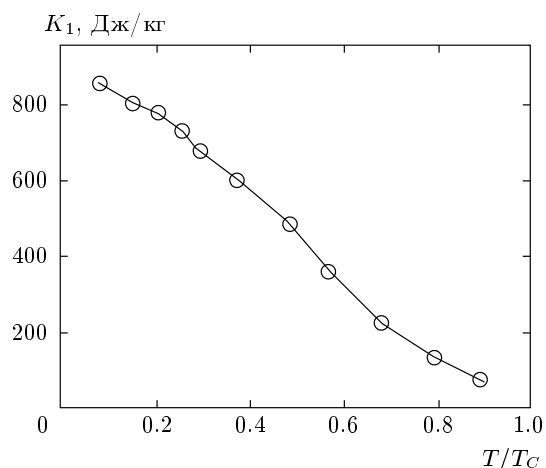


Рис. 5. Зависимость константы магнитной анизотропии K_1 от приведенной температуры T/T_C

соединения YCo_5 , в котором иттрий — немагнитный [19]. На рис. 5 показана зависимость константы K_1 от приведенной температуры T/T_C . Спин-переориентационный переход в соединении $TbCo_5$ происходит при $T_{SR} \approx 419$ К, т.е. при $T_{SR}/T_C \approx 0.43$. По данным рис. 5 находим $K_{Co}(0.43) \approx 550$ Дж/кг, а по формуле (5) получаем $Q_L \approx 1.1$ кДж/кг, что неплохо согласуется с экспериментальными данными, полученными нами.

Проведенная нами оценка скрытой теплоты спин-переориентационного перехода по площади, заключенной под пиком теплоемкости в районе этого перехода для соединения $TbCo_{5.1}$ (по данным работы [12], см. рис. 1), дала значение меньшее $Q_L = 0.54$ кДж/кг. Это связано с тем фактом, что константа магнитной анизотропии K_1 довольно резко уменьшается по мере роста концентрации кобальта в соединениях $YCo_{5+\delta}$ [11].

3. ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ И ТЕОРЕТИЧЕСКИХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализируя полученные результаты, необходимо отметить следующее.

1) Формула (5) сама по себе не определяет тип перехода, она определяет лишь величину аномалии («площадь» под пиком теплоемкости). Ранее в работе [18] данная формула была успешно проверена при вычислении теплового эффекта в соединениях $Er_2Fe_{14}V$ и $Tm_2Fe_{14}V$, где наблюдается спин-переориентационный переход первого рода (Q_L в этих соединениях имеет смысл истинной скрытой теплоты перехода).

2) Более того, формула (5) применима и к соединению $NdCo_5$, в котором, в отличие от $TbCo_5$, имеют место два перехода второго рода. Тем не менее, формула (5) дает правильный результат, совпадающий по величине с площадью под наблюдающимся пиком, если в качестве эффективной точки перехода взять температуру, соответствующую середине интервала, в котором происходит явление спиновой переориентации, т.е. $T_{SR} \approx 265$ К. Таким образом, $T_{SR}/T_C \approx 0.29$. По данным рис. 5 получаем $K_{Co}(0.29) \approx 680$ Дж/кг и, наконец, $Q_L \approx 1.36$ кДж/кг. Определяя площадь под пиком теплоемкости монокристалла $NdCo_5$ [20], находим $Q_L \approx 1.26$ кДж/кг. Это также неплохо согласуется с предсказанием формулы (5), полученной в рамках одноионной модели. Однако в данном случае Q_L не имеет смысла скрытой теплоты перехода, поскольку эта теплота выделяется или поглощается не в точке перехода, а в некотором конечном интервале температур.

3) О роде перехода в случае соединения $NdCo_5$ свидетельствует форма экспериментально наблюдающегося пика — характерная трапеция. Таким образом, аномалия несимметрична по форме и имеет конечную ширину по температуре с резко очерченными краями. Отметим также, что особенности эти видны лишь на температурной зависимости теплоемкости, измеренной на монокристалле $NdCo_5$ [20]. Измерения, проведенные на поликристаллических образцах, дают «размазанные» пики, как правило, меньшей площади. Так, по данным работы [12] для $NdCo_5$ получается $Q_L \approx 1.18$ кДж/кг, а из данных более ранних работ [21] для $NdCo_5$ получается всего 0.96 кДж/кг.

В заключение, возвращаясь к спиновой переориентации в соединении $TbCo_5$, можно констатировать следующие неоспоримые факты: предсказания одноионной теории относительно величины Q_L экспериментально нами подтверждаются; форма пика, наблюдающегося на температурной зависимости теплоемкости, — симметричная, пик — высокий и острый. Таким образом, спин-переориентационный переход в соединении $TbCo_5$ обладает необходимыми чертами перехода первого рода, что указывает на применимость одноионной модели для описания спиновой переориентации в данном соединении.

В заключение авторы выражают благодарность С. А. Никитину, а также Я. Клямуту (J. Klamut), В. И. Нижанковскому, Т. Палевскому (T. Palewski) за помощь при обсуждении полученных результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Gans and E. Czerlinsky, *Ann. der Phys.* **16**, 625 (1933).
2. H. B. G. Casimir, J. Smit, U. Enz, J. F. Fast, H. P. J. Wijn, E. W. Gorter, A. J. W. Duyvesteyn, J. D. Fast, and J. J. de Jong, *J. Phys. Rad.* **20**, 360 (1959).
3. H. Horner and C. M. Varma, *Phys. Rev. Lett.* **20**, 845 (1968).
4. K. H. J. Buschow, *Rep. Progr. Phys.* **54**, 1123 (1991).
5. R. Skomski and J. M. D. Coey, *Permanent Magnetism*, IOP Publishing, Bristol (1999).
6. M. D. Kuz'min, *Phys. Rev. B* **51**, 8904 (1995).
7. A. S. Yermolenko, *Phys. Met. Metallogr.* **55**, 74 (1983).
8. R. Lemaire, *Cobalt* **32**, 132 (1966).
9. M. Ohkoshi, H. Kobayashi, T. Katayama, M. Hirano, and T. Tsushima, *Physica B* **86–88**, 195 (1977).
10. V. V. Chuev, V. V. Kelarev, S. K. Sidorov, A. N. Pirogov, and A. P. Vokhnyanin, *Sov. Phys. Sol. St.* **23**, 1024 (1981).
11. А. В. Королев, А. С. Ермоленко, А. Е. Ермаков, А. В. Антонов, Л. М. Магат, Г. М. Макарова, *ФММ* **39**, 1107 (1975).
12. J. J. Melero, Ph. D. Thesis, Universidad de Zaragoza (1997).
13. A. S. Ermolenko, *Phys. Stat. Sol. (a)* **59**, 331 (1980).
14. R. Lemaire and J. Schweizer, *J. de Phys.* **28**, 216 (1967).
15. M. D. Kuz'min, *J. Appl. Phys.* **88**, 7217 (2000).
16. А. Браун, Д. Вестбрук, *Методы получения интерметаллидов. Интерметаллические соединения*, Металлургия, Москва (1970), с. 197.
17. Ю. П. Пшеничников, *Выявление тонкой структуры кристаллов*, Металлургия, Москва (1974).
18. M. D. Kuz'min and M. Richter, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 132509 (2007).
19. H. P. Klein, A. Menth and R. S. Perkins, *Physica B* **80**, 153 (1975).
20. M. Ohkoshi, H. Kobayashi, T. Katayama, M. Hirano, and T. Tsushima, *IEEE Trans. Magn.* **13**, 1158 (1977).
21. D. A. Keller, S. G. Sankar, R. S. Craig, and W. E. Wallace, *AIP Conf. Proc.* **18**, 1207 (1974).