

УДК 537.638.214

©1994

МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В СИСТЕМЕ CoZn-W ГЕКСАФЕРРИТОВ

С.М.Жиляков, Е.П.Найден, Г.И.Рябцев

Приведены результаты исследования магнитокалорического эффекта (МКЭ) в изотропных и текстурированных поликристаллических гексаферритах системы $\text{BaCa}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ ($x = 0 \div 2.0$). В текстурированных в базисной плоскости образцах на зависимостях $\Delta T(T, H_0)$ для $x = 1.3$ в области температур $T = 230 \div 250$ К наблюдаются значительные максимумы МКЭ, достигающие величины $\Delta T = 1.2$ К при адиабатическом намагничивании полем $H_0 = 1.2$ Т. Большой ΔT -эффект объясняется реализацией условий существования процесса намагничивания I рода.

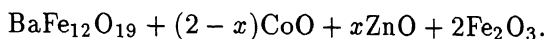
Исследования магнитокалорического эффекта (МКЭ) в окрестности спин-ориентационных превращений в основном проводятся для редкоземельных металлов и сплавов [1], тогда как оксидные соединения в этом отношении практически не изучены. Для системы CoZn-W оксидных гексагональных ферримангнетиков характерны ориентационные переходы, связанные с изменениями направления легкого намагничивания относительно основных кристаллографических осей [2].

Кроме спонтанных превращений, в CoZn-W гексаферритах в определенной области составов реализуются условия существования процесса намагничивания I рода в интервале температур 77–250 К [3,4]. Этот процесс характеризуется резким изменением параметра порядка — намагниченности — при некотором критическом поле $H_{\text{ст}}$, приложенном по направлению трудного намагничивания, и существует лишь при наличии конкурентоспособных констант магнитной кристаллографической анизотропии высших порядков.

Исследования МКЭ в окрестности спонтанных превращений в поликристаллических образцах систем CoZn-W и Co-Ti-M гексаферритов показали, что зависимость $\Delta T(T)$ имеет максимумы при температурах фазовых переходов, сами же значения МКЭ сравнительно невелики [5]. Представляет интерес исследовать ΔT -эффект в области существования индуцированного магнитным полем ориентационного превращения, связанного с процессом намагничивания I рода. Однако очевидно, что в изотропном поликристалле, где трудные направления распределены хаотически, вклад в ΔT за счет такого процесса будет мал и следует использовать либо монокристаллические образцы, либо текстурированные поликристаллы.

Целью настоящего исследования является изучение МКЭ в текстурированных поликристаллах CoZn-W гексаферритов.

Образцы ферритов с кристаллохимической формулой $\text{BaCo}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ ($x = 0 \div 2.0$) готовились по керамической технологии. Из [3,4] следует, что процесс намагничивания I рода в данной системе реализуется в области составов с $x = 1.1 \div 1.5$. Текстура в базисной плоскости создавалась посредством топотактической твердофазной реакции типа



В порошке из затравочной M-фазы и смеси окислов создавалась первоначальная текстура посредством прессования в магнитном поле $H_0 \leq 1.2$ Т, после чего образцы спекались при температуре порядка 1250–1300 °С в течение 8 ч. Рентгенографический анализ показал, что синтезированные образцы содержат не менее 90 mol. % основной W-фазы и степень текстуры в зависимости от условий изготовления меняется в пределах 30–50 %.

Экспериментальные исследования МКЭ проводились в интервале температур 77–400 К на установке, основу которой составляет измерительная головка специальной конструкции для дифференциального термического анализа, смонтированная в криостате и помещенная между полюсами электромагнита. Температура образца поддерживалась терморегулятором типа РИФ-101 с точностью 0.01 К, пределы изменения намагничивающего поля $H_0 = 0 \div 1.2$ Т, точность определения изменения температуры образца не хуже $0.5 \cdot 10^{-3}$ К.

На рис. 1 представлены результаты исследования МКЭ на изотропных поликристаллических образцах системы CoZn-W с содержанием Zn^{2+} $x = 0, 1.1, 1.38, 1.5, 2.0$ при адиабатическом намагничивании полем $H_0 = 1.2$ Т.

В таблице для этих соединений указаны температуры спонтанных переходов T_1 –конус–плоскость легкого намагничивания, T_2 –плоскость–конус легкого намагничивания, T_3 –конус–ось легкого намагничивания, которые слабо зависят от внешнего поля. Из рис. 1 видно, что для материалов $\text{Co}_2\text{-W}$ ($x = 0$) и $\text{Zn}_2\text{-W}$ ($x = 2.0$) зависимости $\Delta T(T)$ не

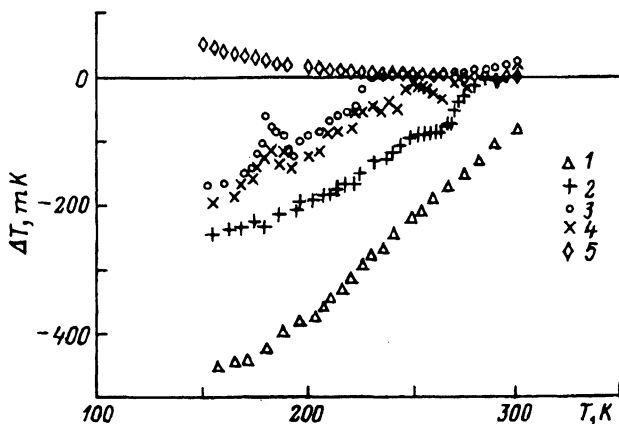


Рис. 1. Температурные зависимости МКЭ в поликристаллических образцах системы CoZn-W .

$x = 0$ (1), 1.1 (2), 1.5 (3), 1.38 (4), 2.0 (5).

Температуры (К) спин-ориентационных превращений для системы $\text{BaCo}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$

x	T_1	T_2	T_3
0.0	121	380	480
1.1	128	300	350
1.3	120	250	300
1.38	115	220	260
1.5	77	150	170
2.0	-	-	-

имеют особенностей и могут быть описаны выражением

$$\Delta T(T) = (-T/C_H) \sum_{i=1}^3 (dK_i/dT) \Delta \sum_{j \neq i=1}^3 \alpha_j^{2i} \alpha_i^{2i}$$

($\alpha_{j,i}$ — направляющие косинусы намагниченности), т.е. определяются температурными зависимостями констант анизотропии.

Такое поведение МКЭ вполне понятно, поскольку эти соединения в исследованном интервале температур не имеют спин-ориентационных превращений. Для образцов с $x = 1.1 \div 1.5$ имеются заметные аномалии $\Delta T(T)$ в окрестностях температур спонтанных превращений. Кроме того, в области $T_1 < T < T_2$ на зависимостях $\Delta T(T)$ проявляются особенности, обусловленные, как мы полагаем, реализацией процесса намагничивания I рода. Для проверки этого предположения нами исследованы образцы из этой области составов с текстурой, созданной указанным выше способом.

На образце CoZn-W ($x = 1.3$) со степенью текстуры 50% измерена температурная зависимость величины критического поля H_{cr} , при котором происходит резкое изменение намагниченности. Методика опре-

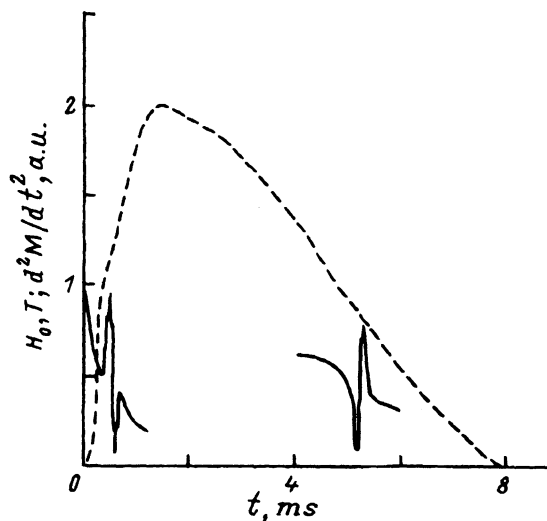


Рис. 2. Временные зависимости намагничивающего поля (штриховая линия) и d^2M/dt^2 текстурированного образца с содержанием цинка $x = 1.3$. $T = 77$ К.

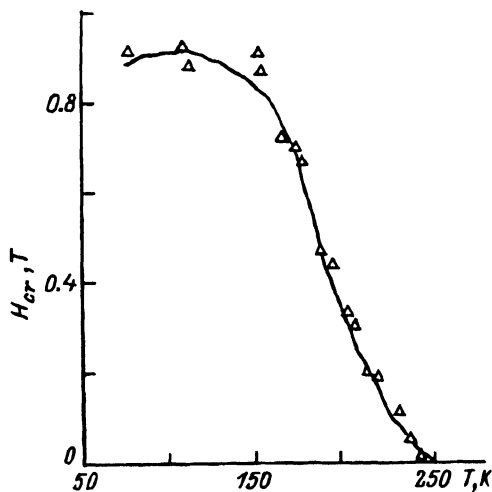


Рис. 3. Температурная зависимость критического поля для образца с содержанием цинка $x = 1.3$.

деления H_{cr} заключается в фиксации сингулярности на кривой намагничивания или ее производных, обусловленной резким изменением магнитного момента. Однако при использовании поликристаллических образцов со сравнительно низкой степенью текстуры для повышения точности нами измерялась вторая производная $d^2 M/dH^2$. На рис. 2 представлены временные зависимости намагничивающего поля $H_0(t)$ и $d^2 M/dt^2(t)$, которая на линейном участке пропорциональна $d^2 M/dH^2$. Фрагменты второй производной намагниченности при $H_0 = H_{cr}$ на переднем и заднем фронтах импульса поля показаны сплошной линией. При таком способе точность определения критического поля не хуже 0.01 Т. Более подробное изложение методики определения H_{cr} имеется в [4,6].

На рис. 3 показана зависимость $H_{cr}(T)$. Видно, что в интервале температур $T = 77 \div 170$ К $H_{cr} \approx 0.9$ Т практически не меняется. При дальнейшем росте температуры критическое поле быстро уменьшается до нуля при температуре $T = 250$ К, выше которой процесс намагничивания I рода, очевидно, не реализуется для данного состава.

Таким образом, для экспериментального обнаружения ΔT -эффекта, связанного с процессом намагничивания I рода, необходимо выполнить условие

$$H_0 \geq H_{cr} + NM,$$

N — размагничивающий фактор.

На рис. 4 представлены результаты исследования МКЭ в зависимости от T и H_0 для образца с $x = 1,3$, внешнее поле направлено нормально к плоскости текстуры. В малом намагничивающем поле 0.2 Т, когда указанное условие заведомо не выполняется при низких температурах, на зависимости $\Delta T(T)$ наблюдается слабовыраженный экстремум при $T \approx 250$ К. Он связан с наложением эффекта от ориентационного перехода и процесса намагничивания I рода. Это подтверждается кривыми $\Delta T(T)$ для больших полей, когда пики, связанные с этими компонентами МКЭ, начинают разрешаться по шкале температур и величина максимума МКЭ, обусловленная резким изменением намагниченности,

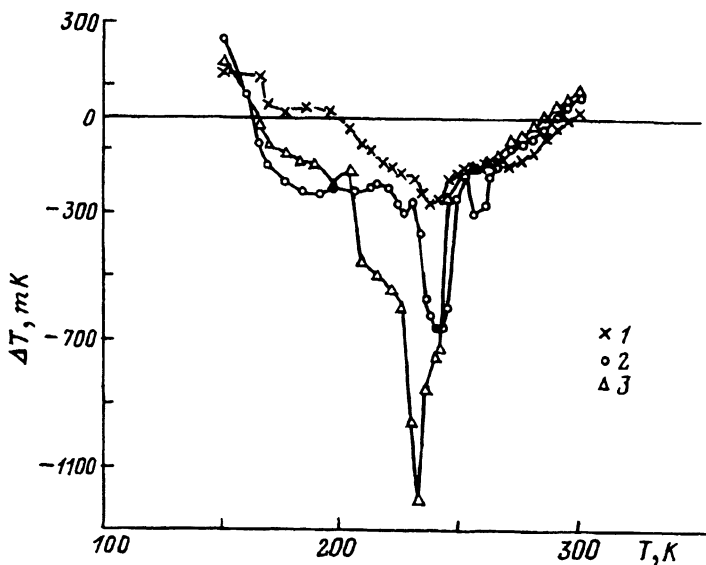


Рис. 4. Температурные зависимости МКЭ для образца с $x = 1.3$ в различных намагничивающих полях.
 $H_0 = 0.2$ (1), 0.8 (2), 1.2 Т (3).

растет приблизительно пропорционально H_0 , а его положение сдвигается в область низких температур.

Полученные результаты показывают, что МКЭ в текстурированных поликристаллах оксидных гексагональных ферримагнетиков по величине сравним с ΔT -эффектом на монокристаллах редкоземельных металлов и сплавов, а намагничивающие поля и интервал температур, где существует максимум МКЭ, практически не отличаются от значений для этих магнетиков [7].

Вклад в МКЭ за счет парапроцесса весьма мал (не более 0.05 К), так как температура Кюри для исследованных образцов не менее 650 К. Составляющая за счет температурных зависимостей констант магнитной кристаллографической анизотропии различных порядков, определенная на основании экспериментальных данных о $K_i(T)$ для ряда соединений системы CoZn-W [4,8], в исследованной области температур не превышает 0.1 К. Магнитоупругую компоненту ΔT -эффекта мы предполагаем также малой, поскольку ориентационные фазовые превращения, когда можно ожидать сильных стрикционных искажений решетки, находятся вне изученного интервала температур.

Таким образом, сильный МКЭ порядка 1 К в случае текстурированных поликристаллов обусловлен реализацией процесса намагничивания I рода с достаточно выраженным, несмотря на невысокую степень текстуры, скачком намагниченности при достижении H_{cr} . Это обстоятельство и приемлемые интервалы температур и внешних полей дают основания рассматривать оксидные гексагональные ферримагнетики как перспективные для использования в качестве рабочего тела в магнитных тепловых машинах.

Работа выполнена по программе «Университеты России», раздел «Фундаментальные и прикладные проблемы материаловедения».

Список литературы

- [1] Андреевко А.С., Белов К.П., Никитин С.А., Тишин А.М. // УФН. 1989. Т. 158. № 4. С. 553-579.
- [2] Жилияков С.М., Найден Е.П., Рябцев Г.И. // Изв. вузов. Физика. 1992. № 9. С. 25-32.
- [3] Asti G., Bolzoni F. // JMMM. 1980. V. 20. N 1. P. 29-39.
- [4] Найден Е.П., Рябцев Г.И. // Изв. вузов. Физика. 1990. № 4. С. 44-47.
- [5] Жилияков С.М., Найден Е.П., Рябцев Г.И. // Изв. вузов. Физика. 1993. № 10. С. 63-69.
- [6] Рябцев Г.И., Найден Е.П. // Изв. вузов. Физика. 1989. № 2. С. 118-119.
- [7] Тишин А.М. // Вестн. МГУ. Сер. 3. 1990. Т. 31. № 2. С. 95.
- [8] Paolizi A. et al. // J. Appl. Phys. 1988. V. 63. N 10. P. 5074-5080.

Томский государственный университет
Сибирский физико-технический
институт им. В.Д.Кузнецова

Поступило в Редакцию
9 февраля 1994 г.