

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Цхададзе Георгий Амиранович

**Магнитокалорический эффект в ферромагнитных
соединениях на основе 3d и 4f-металлов**

01.04.11 – физика магнитных явлений

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Москва 2010

Работа выполнена на кафедре общей физики и физики конденсированного состояния
физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор
Никитин Сергей Александрович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор
Прудников Валерий Николаевич

доктор физико-математических наук, профессор
Шавров Владимир Григорьевич

Ведущая организация: Институт металлургии и материаловедения им. А.А.
Байкова Российской Академии Наук

Защита состоится «__» ноября 2010 г. в ___ часов на заседании Диссертационного совета
№ Д-501.001.70 при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова
по адресу: 119991, ГСП-2, Москва, Воробьёвы горы, д.1, стр.35, конференц-зал Центра
коллективного пользования физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Физического факультета МГУ им.
М.В. Ломоносова

Автореферат разослан «__» октября 2010 г.

Учёный секретарь Диссертационного совета Д-501.001.70
доктор физико-математических наук,
профессор

Г.С. Плотников

Общая характеристика работы

Актуальность проблемы. Исследование новых магнитокалорических материалов является актуальным для изучения физических процессов, которые происходят при магнитных фазовых переходах, для определения вкладов обменных, магнитокристаллических и магнитоупругих взаимодействий в энергию и энтропию магнитоупорядоченных веществ, а также в связи с тем, что такие материалы необходимы для успешного функционирования магнитных рефрижераторов [1-3]. Интерес к магнитному охлаждению с помощью магнитных твердотельных хладагентов сильно возрос за последние 10 лет, что в значительной степени связано с глобальными проблемами электропотребления и снижения выбросов вредных газовых составляющих при работе газовых холодильных устройств. Как было показано на второй международной конференции по магнитному охлаждению (Thermag2, Любляна, Словения, 2007 год), 15% общего мирового энергетического потребления затрачивается на работу различных рефрижераторов (кондиционеры, холодильники, морозильники, установки для закаливания материалов и т.д.). Показано, что магнитные рефрижераторы потребляют энергию на 20-30% меньше чем холодильные устройства, использующие технологию газового сжатия. За последние 10 лет создано [3] более 10 моделей работающих конструкций магнитных рефрижераторов (США, Испания, Канада, Япония, Франция, Китай и др.).

Для обеспечения достаточно высокого КПД магнитных рефрижераторов необходимо разработать эффективные магнитокалорические материалы для работы при комнатной и более низких температурах. Эти материалы должны обладать большим магнитокалорическим эффектом, слабым магнитным гистерезисом, большой намагниченностью, значительной хладоёмкостью, необходимыми технологическими свойствами.

Магнитокалорический эффект (МКЭ) проявляется в обратимом поглощении или выделении тепла в магнетике, находящемся в адиабатической оболочке, при включении и выключении магнитного поля. МКЭ обусловлен изменением энтропии магнитной подсистемы ΔS_M . Циклы намагничивания/размагничивания магнетика сходны с циклами расширения/сжатия газа и могут быть использованы для охлаждения в магнитных рефрижераторах. В настоящее время созданы и создаются магнитные рефрижераторы для различных интервалов температур, включая область комнатных температур.

Ведущие лаборатории в области магнетизма в развитых зарубежных странах (США, Франция, Япония и др.) проводят в настоящее время исследования различных

магнитных материалов с большими значениями МКЭ, при этом особое внимание уделяется перспективам их использования в магнитных рефрижераторах, которые обладают рядом преимуществ по сравнению с обычными холодильными устройствами благодаря большей эффективности и экологической безопасности.

Интерес к исследованиям магнитокалорического эффекта подкрепляется потребностью промышленности в материалах обладающих высоким МКЭ, для создания магнитных холодильных машин, в которых такие материалы могут выступать в роли рабочего тела холодильной установки. Это позволит отказаться от использования вредных экологии хладагентов. Поэтому наибольший интерес представляют экономически выгодные материалы с большим значением магнитокалорического эффекта в районе комнатной температуры.

В то же время исследование МКЭ является актуальным для физики конденсированного состояния и физики магнитных явлений, для получения информации о природе магнитных фазовых переходов в магнитоупорядоченных веществах. [4-10].

В данной работе были исследованы перспективные магнитокалорические материалы на основе ферримагнитных соединений 4f и 3d-переходных металлов, что является новым и необходимым этапом по разработке эффективных магнитокалорических материалов.

Таким образом, изучение магнитокалорического эффекта (МКЭ), появляющегося при действии магнитного поля, является актуальной задачей и в последние годы вызывает большой интерес. Однако большинство работ по изучению МКЭ приводят расчетные данные МКЭ, полученные из измерений намагниченности и иногда теплоемкости, что в ряде случаев может заметно расходиться с экспериментальными результатами. В данной работе были проведены измерения МКЭ прямым методом, для чего была создана экспериментальная установка, которая позволила измерить МКЭ в широком интервале температур и магнитных полей.

Известно[4-10], что МКЭ достигает наибольшего значения в области магнитных фазовых переходов. Исследования магнитокалорического эффекта дают ценную информацию о свойствах твёрдого тела вблизи фазовых переходов и основных взаимодействиях, оказывающих влияние на магнитоупорядоченное состояние.

Цель работы

Целью диссертационной работы являлось исследование магнитокалорического эффекта в ферримагнетиках в области магнитных фазовых переходов, определение влияния магнитных фазовых переходов на магнитокалорический эффект, определение

зависимости магнитокалорического эффекта от намагниченности. Для реализации поставленной цели были поставлены задачи комплексного изучения магнитокалорического эффекта и магнитных свойств для наиболее характерных классов ферримагнетиков с различным типом обменных взаимодействий. В диссертационной работе были исследованы следующие классы ферримагнетиков:

1. Соединения R_2Fe_{17} , в которых обменное взаимодействие реализуется в основном в 3d-подрешётке между достаточно хорошо локализованными 3d-электронами атомов железа, а в 4f-подрешётке существуют более слабые обменные взаимодействия.
2. Соединения типа RCO_2 с различными замещениями в редкоземельной и 3d-подрешётках. В этих соединениях 3d-электроны являются в значительной степени делокализованными, магнетизм обусловлен 3d-зонными электронами и может быть объяснён на основе модифицированной модели Стонера. Обменные взаимодействия в этих соединениях реализуются в основном между 3d-зонными электронами и между 3d и 4f-локализованными электронами.
3. Редкоземельные соединения на основе $RMnSi$ в которых обменные взаимодействия между 4f и 3d-подрешётками марганца намного меньше, чем обменное взаимодействие внутри подрешёток, в результате чего, подрешётки РЗ и марганца связаны слабо и в ряде случаев могут упорядочиваться независимо друг от друга.

Определение влияния обменного взаимодействия на величину и зависимости магнитокалорического эффекта от температуры в области магнитных фазовых переходов являлось также задачей, которая решалась в диссертационной работе.

Научная новизна результатов, полученных в диссертации:

1. Разработана и создана установка для исследования магнитокалорического эффекта прямым методом.
2. Исследован МКЭ в области магнитных фазовых переходов и определена зависимость МКЭ от намагниченности и величины обменных взаимодействий в ряде ранее не исследовавшихся ферримагнитных РЗ соединений.
3. Было проведено комплексное изучение МКЭ и магнитных свойств для наиболее характерных классов ферримагнетиков с различным типом обменных взаимодействий.

Научная и практическая значимость работы

Научная значимость диссертации определяется тем, что полученные в настоящей работе результаты способствуют развитию фундаментальных знаний о физических свойствах ферромагнетиков в районе магнитных фазовых переходов. Результаты исследований могут быть использованы для разработки магнитокалорических материалов для магнитных рефрижераторов.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Для соединений R_2Fe_{17} с сильной локализацией 3d-электронов обнаружено, что величина МКЭ этих составов определяется главным образом железной подрешёткой. Величина ΔT -эффекта определяется вкладами пропорциональными как квадрату, так и четвёртой степени, что указывает на наличие в области магнитного перехода сильных спиновых флуктуаций из-за наличия как положительных, так и отрицательных обменных взаимодействий.
2. Проведены измерения МКЭ для составов $Y_2Fe_{17-x}Mn_x$ ($x = 3; 4; 5$). Замена железа на Mn приводит к заметному уменьшению МКЭ и температуры Кюри в соединениях $Y_2Fe_{17-x}Mn_x$. Показано, что магнитный фазовый переход из магнитоупорядоченного в парамагнитное состояние в соединениях $R_2Fe_{17-x}Mn_x$ занимает значительный интервал температур, что указывает на широкий спектр отрицательных и положительных обменных взаимодействий в этих соединениях.
3. Проведены измерения намагниченности и магнитокалорического эффекта зонных соединений на основе $TbCo_2$ и $HoCo_2$ с замещениями немагнитными элементами (Y, Al, Ga) в редкоземельной и кобальтовой подрешетках. Обнаружено, что наибольшие значения магнитокалорического эффекта имеют составы с фазовым переходом первого рода: $HoCo_2$ и $Ho(Co_{0,98}Al_{0,02})_2$ ($3 \div 3,5$ К при $\Delta H = 13,5$ кЭ).
4. Установлено, что в составах на основе $HoCo_2$ повышение температуры Кюри выше ~ 115 К путем введения немагнитных добавок Al и Ga в подрешетку Co приводит к изменению типа магнитного фазового перехода от фазового перехода I рода к фазовому переходу II рода, при этом существенно уменьшается величина МКЭ. Показано, что небольшие замещения немагнитными элементами в подрешётках R3 и кобальта могут как увеличивать температуру магнитного упорядочения, так и существенно повышать величину МКЭ.
5. Впервые измерен МКЭ в составах $Gd_xLa_{1-x}MnSi$. Обнаружены заметные по величине значения МКЭ. Найдено, что в этих соединениях вследствие конкуренции между положительными и отрицательными обменными взаимодействиями возникают магнитные фазовые переходы, как первого, так и второго рода. Обнаружены

заметные по величине значения МКЭ при температурах магнитных фазовых переходов. Обнаружено, что в соединениях $Gd_xLa_{1-x}MnSi$ при $x=0,8; 0,9; 1$ в области перехода из парамагнитного состояния в магнитоупорядоченное наблюдается два максимума МКЭ, вследствие того, что обменная связь между подрешётками Gd и Mn невелика и значительно слабее, чем взаимодействие внутри подрешёток Gd и Mn.

6. Впервые измерен МКЭ в соединениях RTiGe, где R – Gd и Tb. Обнаружен большой МКЭ в соединении GdTiGe при температуре Кюри ($\Delta T=1,2K$ в поле $H=13,5kЭ$).

Показано, что данный эффект пропорционален квадрату намагниченности.

Полученное значение коэффициента пропорциональности между ΔT и I^2 , позволяет оценить максимально возможный МКЭ. Показано, что соединение GdTiGe является перспективным материалом для магнитных рефрижераторов.

Апробация работы: Результаты, вошедшие в диссертацию, опубликованы в 14 работах, из которых 4 – статьи в научных журналах, входящих в перечень, утверждённый ВАК РФ (см. список публикаций) и 10 – тезисы докладов в материалах конференций.

Материалы диссертации докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: «XX Международная школа-семинар» 12-16 июня 2006 г., VIII международный семинар "Магнитные фазовые переходы " 13 сентября 2007 - Махачкала, Москва - XVI Международная конференция по постоянным магнитам, Суздаль 17-21 сентября 2007 г. Первая международная конференция «функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» 30 сентября – 3 октября 2008 г., Суздаль. Доклад на REMAT 2008. Конференция «Ломоносов — 2009». 21 международная школа-семинар НМММ-XXI, 2009 г. Доклад на конференции EASTMAG-2010., г. Екатеринбург, 28 июня – 2 июля 2010 г.

Публикации: По результатам диссертационной работы опубликовано 11 работ (4 статьи в научных журналах и 7 публикаций в сборниках тезисов докладов и трудов конференций), список которых приведён в конце автореферата.

Личный вклад автора в диссертационную работу заключается в постановке и обосновании задач исследования магнитокалорического эффекта в ферримагнитных соединениях на основе 3d- и 4f-металлов, в разработке установки, в подготовке образцов, в проведении расчётов и выполнении экспериментов по исследованию магнитокалорических свойств указанных ферримагнетиков, а также в интерпретации полученных результатов.

Работы проводились в тесном сотрудничестве с соавторами, которые не возражают против использования в диссертации совместно полученных результатов.

Структура и объём диссертации: Диссертация состоит из введения, трёх глав и списка литературы. Объём составляет 127 страниц машинописного текста, включая 83 рисунка. Список цитированной литературы состоит из 131 наименования.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулирована цель работы, отмечены научная новизна, научная и практическая значимость, приведены защищаемые положения.

Первая глава диссертации посвящена краткому литературному обзору, в котором обсуждается природа магнитокалорического эффекта, свойства МКЭ вблизи точки Кюри, при процессах технического намагничивания и в области фазовых переходов. Также рассмотрены свойства магнитокалорического эффекта в различных составах.

Из представленного обзора был сделан вывод, что с точки зрения практического применения наиболее интересными являются магнетики с большим магнитокалорическим эффектом в области комнатной температуры. В редкоземельных соединениях существование различных магнитных структур и фазовых переходов, большие значения намагниченности и локализованная природа редкоземельных ионных магнитных моментов приводят к высоким значениям МКЭ и сложным зависимостям МКЭ от температуры.

Наиболее широко изучен МКЭ в ферромагнитных соединениях на основе РЗМ или 3d-металла. Однако сочетание 3d и 4f-подсистем в ферримагнитных интерметаллических соединениях также даёт возможность получать магнитные материалы с высокими температурами Кюри. Известно, что интерметаллические соединения на основе 3d- и тяжёлых 4f-переходных металлов при магнитном упорядочении характеризуются отрицательными обменными взаимодействиями между 3d и 4f-подрешётками, т.е. являются ферримагнетиками. Магнитное поведение и магнитокалорические свойства таких соединений определяются конкуренцией обменных взаимодействий внутри каждой из подсистем (РЗ и 3d-металла), а также между ними. Открытие гигантского МКЭ в соединении HoCo_2 индуцировало интерес к детальному исследованию магнитокалорических свойств соединений RCo_2 [11]. В данной работе мы поставили задачу исследовать МКЭ в ферримагнетиках с различными соотношениями обменных интегралов внутри и между подсистемами 3d- и 4f-ионов иттриевой подгруппы. Представляет также интерес исследование МКЭ в ферримагнетиках с сильными обменными взаимодействиями и высокими температурами магнитного упорядочения

R_2Fe_{17} и $R(Mn)(Ti,Si)$. Обменные взаимодействия оказывают значительное влияние на величину и температурную зависимость МКЭ.

В диссертации были исследованы 3 типа составов:

1. РЗ соединения с высокой концентрацией железа RFe_{17} . Высокие значения температур магнитного упорядочения (в области комнатных температур) в данных составах определяются главным образом подрешёткой Fe, а обменные взаимодействия внутри 3d-подсистемы и обменные взаимодействия между 3d и 4f-подсистемами преобладают над обменными взаимодействиями внутри РЗ подрешётки.
2. Зонные магнетики на основе RCo_2 . В этих составах локализованные моменты 4f-электронов редкоземельного элемента сосуществуют с зонным магнетизмом подрешетки Co. Выполнение условий зонного метамагнетизма $IN(\epsilon) > 1$ (I – интеграл обменного взаимодействия в системе d-электронов)] в ряде составов RCo_2 с тяжелыми РЗ-ионами ($R = Tb-Er$) может приводить к фазовым переходам I рода из магнитоупорядоченного состояния в неупорядоченное. Обменное взаимодействие между 3d и 4f-подрешёткой осуществляется за счёт подмагничивания кобальтовой подсистемы полями обменного взаимодействия, создаваемыми локализованными 4f-моментами.
3. Тройные соединения RTX. Особенности кристаллической структуры данных составов, в которой атомы одного типа располагаются в изолированных плоскостях, приводят к значительному преобладанию обменного взаимодействия внутри РЗ и 3d-подрешёток над межподрешёточными обменными взаимодействиями. В ряде случаев из-за этого при некоторых условиях РЗ и 3d-подрешётки могут упорядочиваться независимо друг от друга.

Кроме того, была поставлена задача изучить зависимость МКЭ от намагниченности исследованных соединений. Такие исследования возможно было проводить только при одновременном измерении намагниченности образца и измерении МКЭ прямым методом. Поскольку в большинстве известных в настоящее время работ результаты для МКЭ получены путем расчетов из кривых намагничивания на основе термодинамических соотношений, то таких данных в литературе практически нет.

Вторая глава содержит материал посвящённый методикам измерений, выполненных в настоящей работе, приведено описание установок: установки для исследования магнитокалорического эффекта прямым методом и установки для измерения

намагниченности – маятниковый магнитометр и вибрационный магнитометр на сверхпроводящем соленоиде. Также описаны методы изготовления исследованных составов. Показано что все сплавы являются однофазными, образцы исследованных соединений были аттестованы методами рентгенографии и металлографии.

Третья глава посвящена результатам проведённых исследований и разделена на четыре параграфа:

В **первом параграфе** приводятся данные о МКЭ в соединениях RFe_{17} (Y_2Fe_{17} , $Y_2Fe_{17-x}Mn_x$ ($x=1,2,3,4,5$), Er_2Fe_{17} , Tb_2Fe_{17} , Nd_2Fe_{17}). Для соединений R_2Fe_{17} с сильной локализацией 3d-электронов обнаружено, что величина МКЭ этих составов определяется главным образом железной подрешёткой.

Температурная зависимость МКЭ, согласно термодинамике [5,6,13], определяется формулой:

$$\Delta T = \frac{T}{C_{p,H}} \left[\frac{\partial \vec{I}_1}{\partial T} d\vec{H} + \frac{\partial \vec{I}_2}{\partial T} d\vec{H} \right], \quad (1)$$

где I_1 – намагниченность первой подрешётки, I_2 – намагниченность второй антипараллельной подрешётки, а dH – приращение магнитного поля, $C_{p,H}$ – теплоёмкость.

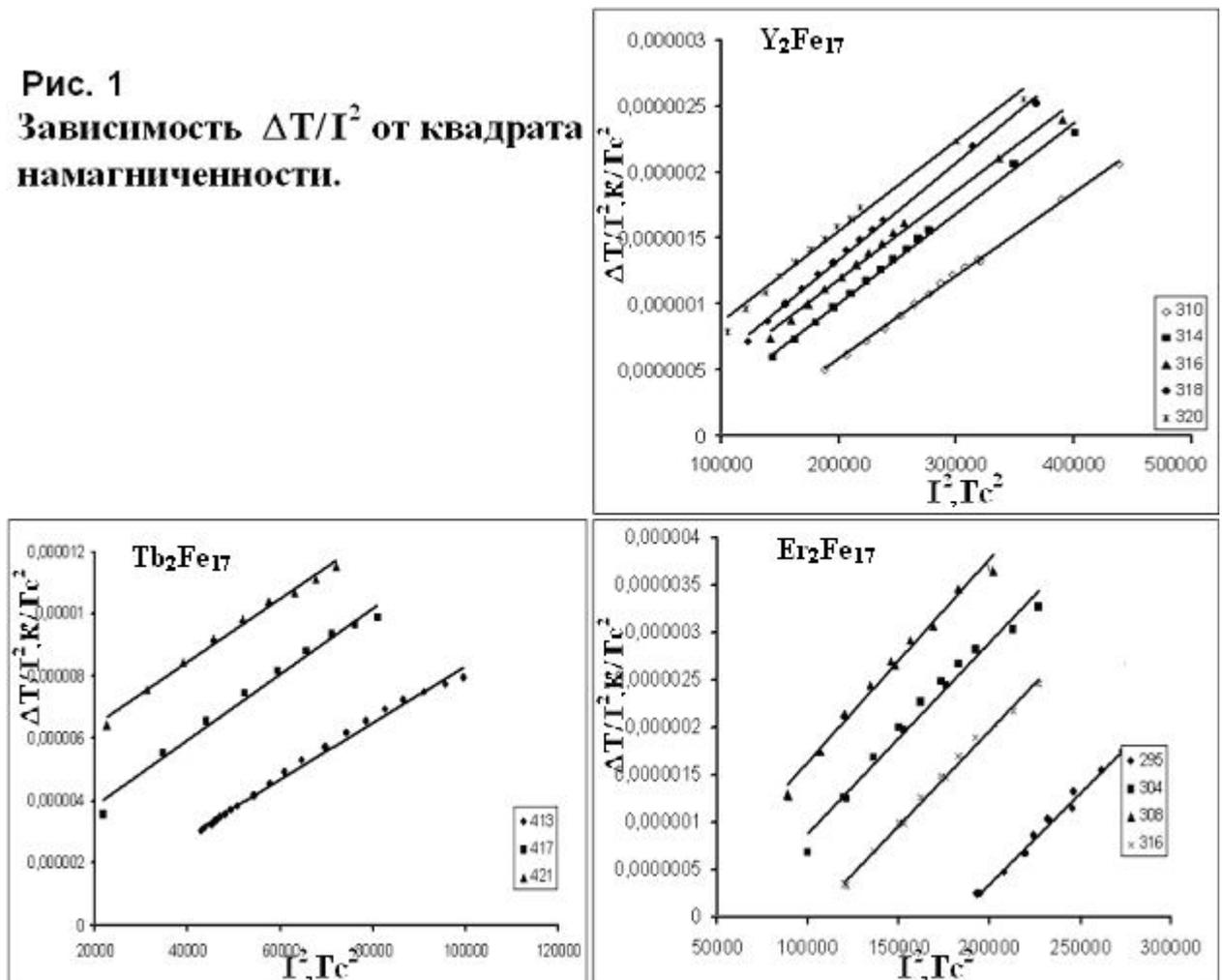
Величина ΔT -эффекта в зависимости от намагниченности определяется вкладами пропорциональными как квадрату, так и четвёртой степени (рис. 1), что указывает на наличие в области перехода сильных спиновых флуктуаций из-за наличия как положительных, так и отрицательных обменных взаимодействий. Замена железа на Mn приводит к заметному уменьшению МКЭ и температуры Кюри в соединениях $Y_2Fe_{17-x}Mn_x$. Показано, что магнитный фазовый переход из магнитоупорядоченного в парамагнитное состояние в соединениях $R_2Fe_{17-x}Mn_x$ занимает значительный интервал температур, что указывает на широкий спектр отрицательных и положительных обменных взаимодействий в этих соединениях. Показано, что магнитный фазовый переход в соединениях R_2Fe_{17} в районе температуры Кюри имеет весьма сложный характер. Необходимым условием для описания этого перехода является учёт не только термических флуктуаций, но и локальных флуктуаций обменных интегралов. Это приводит к уточнению зависимостей МКЭ от намагниченности и намагниченности от магнитного поля. Большой удельный вес здесь приобретают флуктуационные вклады в термодинамический потенциал, пропорциональные четвёртой степени намагниченности (рисунок 1), что можно описать в области магнитного фазового перехода следующей формулой:

$$\Delta T = \frac{T}{C_{V,I}} \int_{I_s}^I dT = \frac{T}{C_{V,I}} \left(\frac{\alpha'}{2} (I^2 - I_s^2) + \frac{1}{4} \beta' (I^4 - I_s^4) \right), \quad (2)$$

где I – намагниченность индуцированная магнитным полем в области парапроцесса вблизи температуры Кюри, I_s - самопроизвольная намагниченность, $C_{V,I}$ – теплоёмкость, α' и β' – термодинамические коэффициенты.

Величина МКЭ в соединениях Y_2Fe_{17} , Er_2Fe_{17} , Tb_2Fe_{17} в т. Кюри практически одинакова $\Delta T=0.8K$, что указывает на то, что основной вклад в МКЭ вносит железная подрешётка, поскольку обменное взаимодействие в подрешётке Fe намного превышает обменное взаимодействие двухподрешёточных ферромагнетиков, действующее на R3 подрешётку.

Рис. 1
Зависимость $\Delta T/I^2$ от квадрата намагниченности.



Во втором параграфе приводятся результаты исследования магнитокалорического эффекта в составах на основе соединений RCo_2 ($Ho(Co_{1-x}Al_x)_2$, $Tb(Co_{1-x}Al_x)_2$, $Tb_{1-x}Y_xCo_2$, $HoCo_{1,9}Ga_{0,1}$). Показано, что наибольшей величиной МКЭ ($3 \div 3,5$ K в поле 13,5 кЭ) обладают составы с ФП первого рода $HoCo_2$ и $Ho(Co_{0,98}Al_{0,02})_2$. Обнаружено, что величина МКЭ, так же как и температура Кюри для разбавленного состава $Ho(Co_{0,98}Al_{0,02})_2$ оказывается выше, чем для исходного $HoCo_2$. Составы $TbCo_2$,

$Tb(Co_{0,95}Al_{0,05})_2$, $Tb_{0,8}Y_{0,2}Co_2$ упорядочиваются при более высоких температурах, в этих составах происходит ФП второго рода, и величина МКЭ находится в интервале $0,85 \div 1,3$ К (рис. 2). Исходя из s-f-зонной модели для этих ферримагнетиков получено выражение для температуры Кюри[12, 15]:

$$T_C = I_{fd}^2 (g_J - 1)^2 J(J+1) \chi_d \frac{N_i \mu_B^2}{3k_B} + \frac{I_{ff} N_i (g_J - 1)^2 J(J+1)}{3k_B} \mu_B^2, \quad (3)$$

где I_{fd} – интеграл f-d-обменного взаимодействия, χ_d – обменноусиленная восприимчивость, I_{ff} – интеграл f-f-обменного взаимодействия, g_J , J – квантовые числа для РЗ иона, k_B – постоянная Больцмана, N_i концентрация ионов.

Для составов на основе $(TbY)Co_2$ и $Tb(CoAl)_2$ прослеживается тенденция, согласно которой небольшие замещения в обеих подрешётках приводят к заметному увеличению ($\sim 0,5$ К) величины МКЭ. При сильном разбавлении магнитных элементов в обеих подрешётках (составы $Tb_{0,4}Y_{0,6}Co_2$ и $Tb(Co_{0,8}Al_{0,2})_2$) происходит уменьшение как величины МКЭ, так и температуры магнитного упорядочения (рис.2).

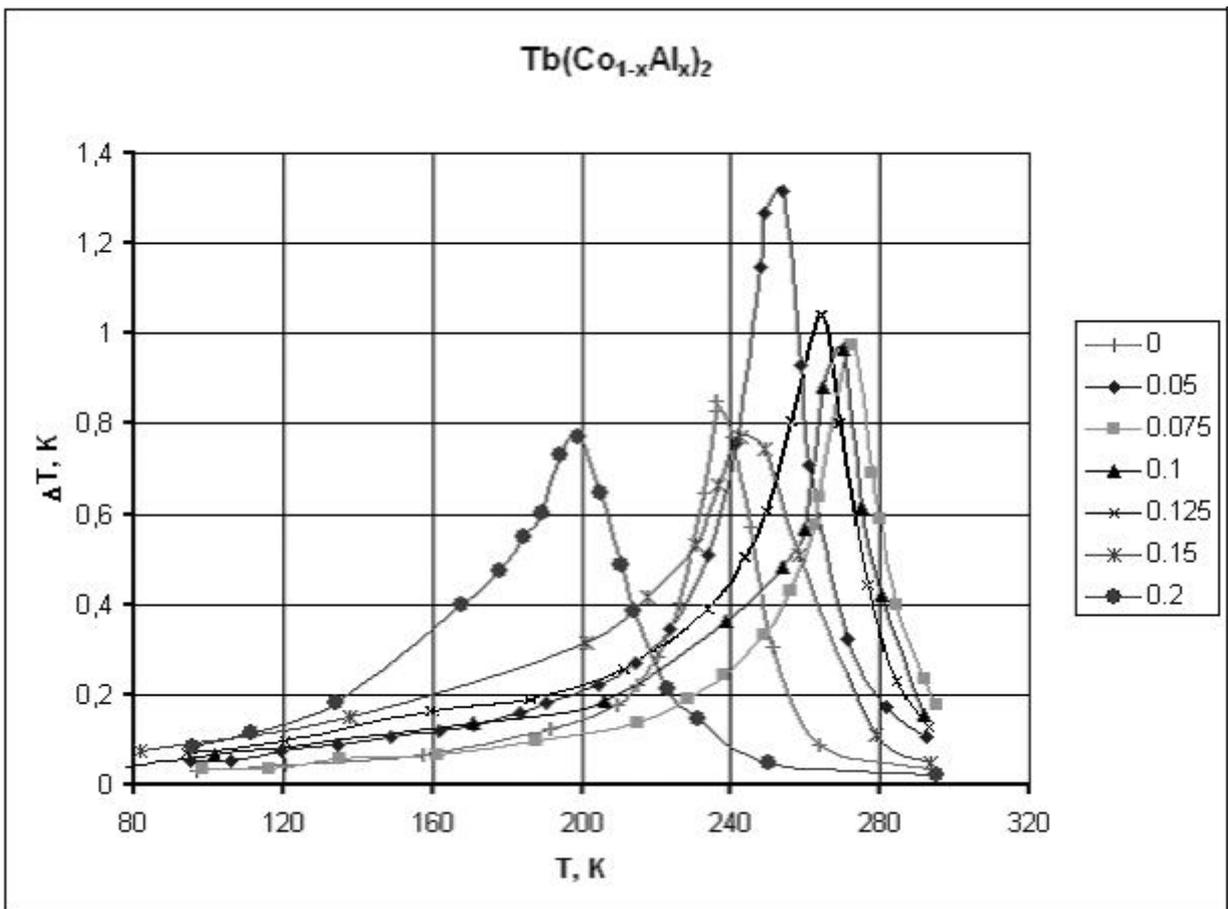


Рис. 2. Температурная зависимость магнитокалорического эффекта составов $Tb(Co_{1-x}Al_x)_2$ в магнитном поле $\Delta H = 13,5$ кЭ (концентрация Al x дана на вставке справа).

Максимальные значения МКЭ в составах $\text{Ho}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ обусловлены тем, что под действием магнитного поля происходит фазовый переход первого рода (рисунок 3) и выделяется теплота перехода.

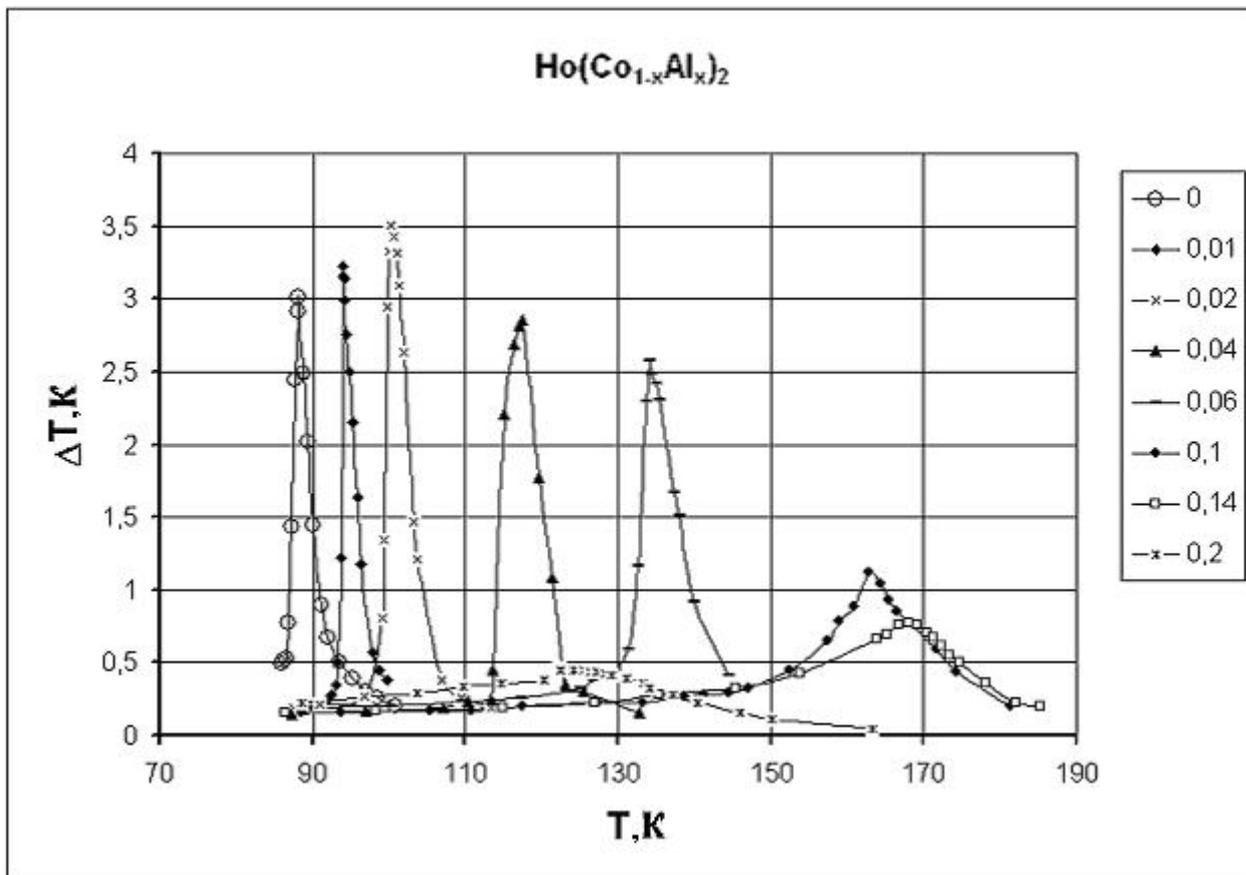


Рис. 3. Температурные зависимости магнитокалорического эффекта для составов $\text{Ho}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$.

При $T > T_C$ кобальтовая подрешётка в HoCo_2 и составах $0 < x < 0,06$ не обладает значительным магнитным моментом в полях меньших некоторого критического поля H_K . Магнитное поле, превышающее критическое $H > H_K$, индуцирует зонный магнетизм в кобальтовой подрешётке при $T > T_C$. При этом происходит скачкообразное возрастание намагниченности и резкое уменьшение магнитной энтропии ΔS_M в подрешётках, что при адиабатических условиях проявляется как возрастание температуры образца, т.е. как положительный МКЭ. Экспериментально мы наблюдаем большой МКЭ в результате выделения теплоты перехода в соединениях $\text{Ho}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ (Рисунок 3).

Для соединений $\text{Ho}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ нами произведён расчёт величины магнитокалорического эффекта и магнитной части энтропии из результатов измерений намагниченности на основе термодинамического соотношения Максвелла [13]:

$$\left(\frac{\partial S(T, H)}{\partial H} \right)_{T, V} = \left(\frac{\partial I(T, H)}{\partial T} \right)_{V, H}, \quad (4)$$

где $S(T, H)$ – энтропия магнетика, $I(T, H)$ – намагниченность.

Вычисленное по формуле (4) из кривых температурной и полевой зависимости намагниченности соединения $\text{Ho}(\text{Co}_{0,9}\text{Al}_{0,1})_2$ величина МКЭ в поле $H=50\text{кЭ}$ в точке перехода $T_C=163\text{К}$ составила $\Delta T_{\text{max}}=6.2\text{К}$. Величина МКЭ в этом и других составах $\text{Ho}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ при фазовом переходе первого рода возрастает во всём интервале полей до 50кЭ .

Для теоретического вычисления величины ΔT , которое возникает из-за выделения скрытой теплоты перехода $C_{P,H}\Delta T$, также использовалась формула Клапейрона-Клаузиуса:

$$\frac{dH_K}{dT} = -\frac{\Delta S}{\Delta M}, \quad (5)$$

где ΔS – скачок энтропии, ΔM – скачок намагниченности, H_K – поле, при котором, происходит фазовый переход первого рода. Эта формула справедлива для фазовых переходов первого рода. Получим для HoCo_2 :

$$\Delta T = -\frac{T}{C_{P,H}} \frac{dH_K}{dT} \Delta M. \quad (6)$$

Подставим экспериментально найденные нами значения $dH/dT=2*10^3$ Э/К и $\Delta M=0.88*10^3$ Гс. Значение теплоёмкости $C_{P,H}=3.35*10^7$ Эрг/К.

Найдём, что $\Delta T=4.2\text{К}$ в поле $H=13,5\text{кЭ}$, что не очень сильно отличается от экспериментального значения $\Delta T=3.1\text{К}$. Полученные результаты подтверждают наличие фазового перехода I рода в HoCo_2 и в составах с замещениями $\text{Ho}(\text{Co,Al})_2$.

В третьем параграфе исследуется МКЭ в составах RMnSi . Составы RMnSi , как и составы RMn_2X_2 ($X = \text{Si,Ge}$), показывают сравнительно большие изменение магнитной части энтропии в области их магнитных фазовых переходов и существенные значения магнитокалорического эффекта, хотя эти значения несколько меньше, чем в чистых редкоземельных металлах [4-9] и в составах $\text{Gd}_5(\text{Si,Ge})_4$ [1], где в области фазового перехода первого рода из магнитоупорядоченного состояния в неупорядоченное наблюдался гигантский МКЭ. Тем не менее изучение магнитокалорического эффекта может дать полезную информацию о магнитной структуре и обменных взаимодействиях в этих составах, а именно измерения МКЭ (рис.4) показали, что в ферромагнитных соединениях GdMnSi , в составах $\text{Gd}_x\text{La}_{1-x}\text{MnSi}$ (при $x>0,8$) происходит раздельное упорядочение магнитных подрешёток Mn и Gd: сначала при охлаждении упорядочивается подрешётка Mn, а затем подрешётка Gd. Это можно объяснить слабым обменным взаимодействием Gd-Mn. При высокой концентрации лантана ($1-x=0,3; 0,4; 0,5$) возникает при охлаждении переход из ферромагнитного состояния в антиферромагнитное, что можно объяснить антиферромагнитным упорядочением магнитных моментов атомов Mn.

Экспериментально это проявляется в появлении двух максимумов на кривой температурной зависимости МКЭ (рис. 4).

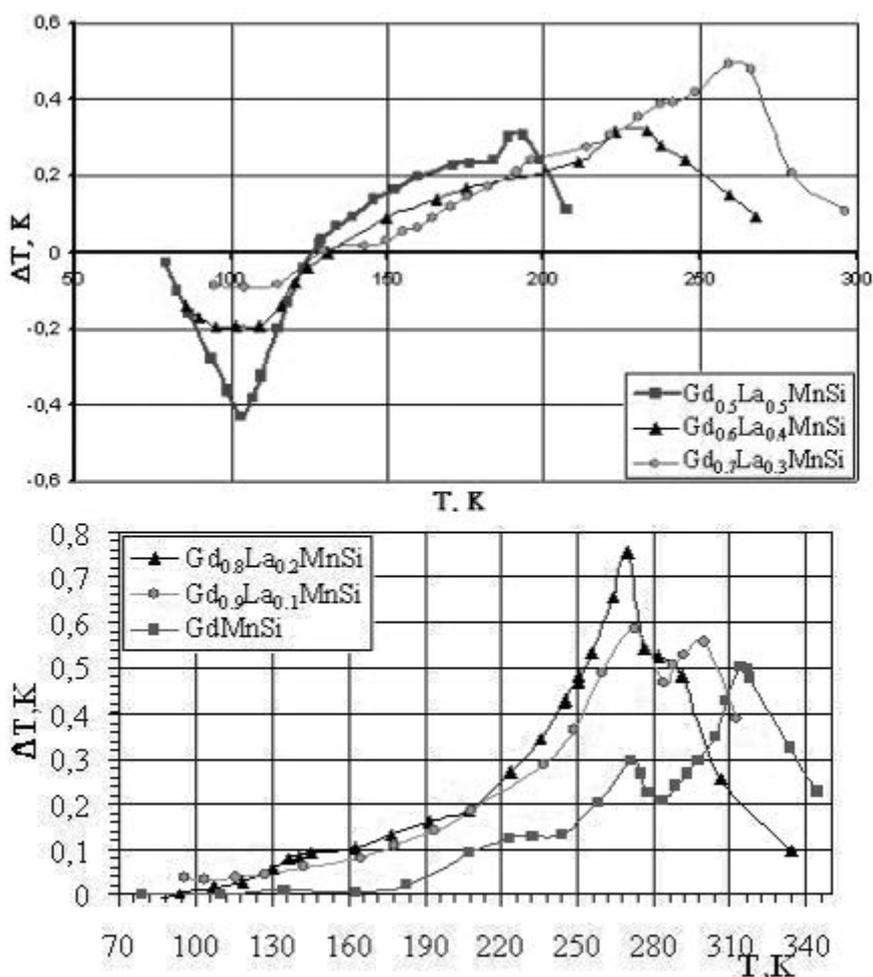


Рис.4. Температурная зависимость МКЭ в соединениях $Gd_xLa_{1-x}MnSi$, $\Delta H = 13,4$ кЭ.

Четвёртый параграф посвящён магнитокалорическому эффекту в соединениях RTiGe и GdScSi. В этих составах 3d-подрешётка, содержащая 3d-элементы Ti и Sc, не обладает заметным магнитным моментом. Нами впервые проведены измерения МКЭ состава TbTiGe с кристаллической структурой типа CeFeSi и для составов GdTiGe и GdScSi с объёмноцентрированной кристаллической структурой типа CeScSi. В районе температуры магнитного упорядочения для обоих составов нами обнаружены положительные максимумы МКЭ. Обращает на себя внимание большая величина МКЭ в составе GdTiGe (1,2K в поле 13,5кЭ). Весьма примечательно, что в GdTiGe величина МКЭ, в точке Кюри $T_C=375K$, практически такая же, как в чистом Gd ($\Delta T=1.8K$ в поле 7.4кЭ, $T=T_C=295K$) в области температуры Кюри. В то же время содержание Gd в соединении GdTiGe сравнительно невысоко. Компаунд, содержащий Gd и GdTiGe, обладает высокой хладоёмкостью и позволит обеспечить высокие магнитокалорические свойства в широком интервале температур 300-370K. Величина МКЭ у состава GdScSi составляет 0,55K при температуре 320K. МКЭ соединения GdTiGe практически линейно

возрастает с увеличением напряженности магнитного поля вблизи температуры Кюри T_C , а насыщение в полях $H < 13,5 \text{ кЭ}$ не достигается, что объясняется интенсивным парапроцессом вблизи T_C . С изменением температуры наблюдается изменение наклона кривых $\Delta T(H)$, следовательно, энтропия образца данного соединения плавно изменяется с изменением магнитного поля и температуры. Это указывает, что вблизи T_C в GdTiGe происходит фазовый переход второго рода. Проведённые исследования МКЭ в GdTiGe и GdScSi показали, что температурная и полевая зависимость МКЭ от намагниченности характерны для фазового перехода второго рода ферромагнетизм - парамагнетизм. Здесь МКЭ имеет обратимый характер, что важно для магнитных холодильных устройств. Как следует из измерений намагниченности, соединение TbTiGe характеризуется антиферромагнитным типом упорядочения, что приводит к значительному уменьшению МКЭ (до $0,3 \text{ К}$) в этом соединении по сравнению с GdTiGe . Наличие заметного эффекта и узкого положительного пика в точке перехода на температурной зависимости МКЭ, который обычно характерен для ФП ферромагнетизм-парамагнетизм, можно связать со слоистой магнитной структурой этого соединения - магнитное упорядочение внутри слоев Gd или Tb и между ближайшими слоями Gd или Tb имеет положительный знак, тогда как взаимодействие между блоками Gd или Tb , разделенными слоями Ti и Ge отрицательно. Такая слоистая магнитная структура с положительными взаимодействиями внутри магнитных блоков и отрицательным межблочным взаимодействием делает эти составы перспективным для изучения МКЭ в больших магнитных полях, при которых внешнее магнитное поле могло бы воздействовать на антиферромагнитную структуру и тем самым существенно повысить величину МКЭ.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ ДИССЕРТАЦИИ

1. Создана автоматизированная экспериментальная установка для измерения магнитокалорического эффекта (МКЭ) прямым методом.
2. Исследован МКЭ в области магнитных фазовых переходов и определена зависимость МКЭ от намагниченности и величины обменных взаимодействий в магнитных подрешётках в ряде ферромагнитных R3 соединений.
3. Для соединений R_2Fe_{17} с сильной локализацией 3d-электронов обнаружено, что величина МКЭ этих составов определяется главным образом обменным взаимодействием в железной подрешётке. Величина ΔT -эффекта определяется вкладами пропорциональными как квадрату, так и четвёртой степени, что указывает на наличие в области перехода сильных спиновых флуктуаций из-за наличия как положительных, так и отрицательных обменных взаимодействий.

4. Проведены измерения МКЭ для составов $Y_2Fe_{17-x}Mn_x$ ($x = 3; 4; 5$). Замена железа на Mn приводит к заметному уменьшению МКЭ и температуры Кюри в соединениях $Y_2Fe_{17-x}Mn_x$. Показано, что магнитный фазовый переход из магнитоупорядоченного в парамагнитное состояние в соединениях $R_2Fe_{17-x}Mn_x$ занимает значительный интервал температур, что указывает на широкий спектр отрицательных и положительных обменных взаимодействий в этих соединениях.
5. Проведены измерения намагниченности и магнитокалорического эффекта зонных соединений на основе $TbCo_2$ и $HoCo_2$ с замещениями немагнитными элементами (Y, Al, Ga) в редкоземельной и кобальтовой подрешетках. Обнаружено, что наибольшие значения магнитокалорического эффекта имеют составы с фазовым переходом первого рода: $HoCo_2$ и $Ho(Co_{0,98}Al_{0,02})_2$ ($3 \div 3,5$ К при $\Delta H = 13,5$ кЭ), где обменное взаимодействие между подрешёткой Ho и Co недостаточно велико, чтобы индуцировать при $H=0$ магнитный момент в Co – подрешётке, а внешнее магнитное поле H индуцирует этот магнитный момент в области перехода.
6. Установлено, что в составах на основе $HoCo_2$ повышение температуры Кюри выше ~ 115 К путем введения немагнитных добавок Al и Ga в подрешетку Co приводит к изменению типа магнитного фазового перехода от фазового перехода I рода к фазовому переходу II рода, при этом существенно уменьшается величина МКЭ. Показано, что небольшие замещения немагнитными элементами в подрешётках РЗ и кобальта могут как увеличивать температуру магнитного упорядочения, так и существенно повышать величину МКЭ.
7. Впервые измерен МКЭ в составах $Gd_xLa_{1-x}MnSi$. Обнаружены заметные по величине значения МКЭ. Найдено, что в этих соединениях вследствие конкуренции между положительными и отрицательными обменными взаимодействиями возникают магнитные фазовые переходы, как первого, так и второго рода. Обнаружены заметные по величине значения МКЭ при температурах магнитных фазовых переходов. Обнаружено, что в соединениях $Gd_xLa_{1-x}MnSi$ при $x=0,8; 0,9; 1$ в области перехода из парамагнитного состояния в магнитоупорядоченное наблюдается два максимума МКЭ, первый из которых обусловлен магнитным упорядочением и обменными взаимодействиями внутри подрешётки Mn, а второй – внутри подрешётки Gd. Делается заключение о том,

что обменная связь между подрешётками Gd и Mn невелика и значительно слабее, чем взаимодействие внутри подрешёток Gd и Mn.

8. Впервые измерен МКЭ в соединениях RTiGe, где R – Gd и Tb. Обнаружен большой МКЭ в соединении GdTiGe при температуре Кюри $T_c=377\text{K}$ ($\Delta T=1,2\text{K}$ в поле $H=13,5\text{kЭ}$). Показано, что данный эффект обусловлен косвенным обменным взаимодействием между атомами Gd через немагнитные атомы Ti и Ge, и пропорционален квадрату намагниченности. Полученное значение коэффициента пропорциональности между ΔT и I^2 , позволяет оценить максимально возможный МКЭ. Показано, что соединение GdTiGe является перспективным материалом для магнитных рефрижераторов.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. K.A. Gschneidner, V.K. Pecharsky, A.V. Tsokol. Rep.Progr.Phys. 2005, v.68, p.1479-1539. Recent developments in magnetocaloric materials.
2. K.A. Gschneidner. The magnetocaloric effect, magnetic refrigeration and ductile intermetallic compounds. Acta Materialia 2009, v.57, p.18-28
3. K.A. Gschneidner, V.K. Pecharsky. Thirty years of near room temperature magnetic cooling: where we are today and future prospects. Int. Journal of Refrigeration, 2008, v. 31, p. 945-961.
4. A.S. Andreenko, K.P. Belov, S.A. Nikitin, A.M. Tishin. Sov. Phys. VSP. 1989, 32, p. 649-664.
5. К.П.Белов. Магнитотепловые явления в редкоземельных магнетиках. 1990 М. Наука
6. С.А.Никитин. Магнитные свойства редкоземельных металлов и их сплавов. М.: МГУ, (1989), 248 с.
7. А.С.Андреевко. Магнетокалорический эффект в сплавах и соединениях на основе тербия. Дис. канд. физ.-мат. наук. М. 1978, 132 с.
8. А.М.Тишин, Y.I.Spichkin The magnetocaloric effect and its applications Institute of Physics Publishing, Bristol, Philadelphia, 2003, 475 p.
9. А.М.Тишин. Исследование магнитных, магнитотепловых и магнитоупругих свойств тяжёлых редкоземельных металлов и их сплавов в области магнитных фазовых переходов. Дис. д-ра физ.-мат. наук. М. 1994.
10. М.И.Ильин. Магнетокалорический эффект в окрестностях фазовых переходов в соединениях редкоземельных и переходных металлов. Москва 2006.
11. S.A. Nikitin, A.M. Tishin, 1991 Cryogenics 31, 166

12. Bloch D., Edwards D. M., Shimizu M. and Voiron J. 1975 *J. Phys. F: Met. Phys.* 5 1217.
13. Вонсовский С.В., Магнетизм, Москва: "Наука", 1971, 1032 с.
14. O. Tegus, E. Bruck, L. Zhang, Dagula, K.H.J. Buschow, F.R. de Boer, 2002 *Physica B* 174-192
15. J.Inoue, M.Shimizu, *J.Phys.F.: Met.Phys.*, 1988, 18, 2487-2497.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. I.A. Ovtchenkova, G.A. Tskhadadze, S.A. Nikitin, T.I. Ivanova, O.D. Chistyakov, Magnetocaloric effect and magnetoresistance in $GdxLa_{1-x}MnSi$ compounds. Books of abstracts of Moscow International Symposium on Magnetism (MISM 2005), dedicated to the 250th anniversary of M.V. Lomonosov Moscow State University, Books of Abstracts, Moscow, Russia, June 25-30 2005, p. 682
2. Г.А.Политова, С.А.Никитин, Г.А.Цхададзе, В.В.Зубенко, И.В.Телегина, К.П.Скоков, Ю.Г.Пастушенков. Магнитные свойства и кристаллическая структура соединений $Y_2Fe_{17-x}Mn_x$ ($x=3,4,5$) // Сборник трудов XX Международной школы-семинара 12-16 июня 2006 г., Москва. С.940–942
3. Ovtchenkova, S. A. Nikitin, T. I. Ivanova, G. A. Tskhadadze, O. D. Chistyakov, D. Badurski. Magnetocaloric effect and magnetoresistance in $GdxLa_{1-x}MnSi$ compounds. *J. Magn.Magn.Mater.*, 2006, v. 300, p. E 493-496
4. С.А.Никитин, Т.И.Иванова, Ю.А.Овченкова, Г.А.Цхададзе, К.П.Скоков. Исследование магнитокалорического эффекта в соединениях $RTiGe$ ($R=Gd, Tb$) // Сборник трудов XX Международной школы-семинара 12-16 июня 2006 г., Москва. С.1120–1122
5. Панкратов Н.Ю., Цхададзе Г.А., Никитин С.А., Скоков К.П., Пастушенков Ю.Г. Магнитокалорический эффект в области магнитных фазовых переходов в соединениях $(Y,Er,Tb)_2Fe_{17}$. Сборник трудов VIII международного семинара "Магнитные фазовые переходы " 13 сентября 2007, Махачкала, Россия, с. 86-88
6. С.А.Никитин, Н.Ю.Панкратов, Г.А.Цхададзе, К.П.Скоков, Ю.Г.Пастушенков, W.Iwaseczko. Трансформация магнитных фазовых переходов и магнитокалорических эффектов при замещении железа марганцем в соединениях $Y_2(Fe,Mn)_{17}$. Сборник докладов XVI Международной конференции по постоянным магнитам, Суздаль 17-21 сентября 2007 г. с.54-55

7. I.A.Ovtchenkova, S.A.Nikitin, T.I.Ivanova, G.A.Tskhadadze, Yu.V.Skourski, W.Suski, V.I.Nizhankovski. Magnetic ordering and magnetic transitions in GdMnSi compound. *Journal of Alloys and Compounds*, 451 (1-2) (2008) 450-453
8. С.А.Никитин, Т.И. Иванова, Г.А.Цхададзе, Ю.А. Овченкова, Д.А. Жукова. Магнитокалорический эффект в соединениях Tb(Co_{1-x}Al_x)₂. Доклад на первой международной конференции «функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» 30 сентября – 3 октября 2008 г., Суздаль.
9. С.А.Никитин, Т.И. Иванова, Г.А.Цхададзе, Ю.А. Овченкова, Д.А. Жукова. Магнитокалорический эффект в соединениях Tb(Co_{1-x}Al_x)₂. Перспективные материалы, специальный выпуск (6) часть 1, 2008, с 393.
10. Т.И. Иванова, С.А.Никитин, Г.А.Цхададзе и др. Magnetocaloric effect and magnetoresistance in Gd_xLa_{1-x}MnSi compounds. Доклад на REMAT 2008. •Г.А. Цхададзе, Н.Ю. Панкратов. Магнитокалорический эффект в соединениях Y₂(FeMn)₁₇. Труды конференции «Ломоносов — 2009»
12. Г.А.Цхададзе, Ю.А.Овченкова, С.А.Никитин, Д.А.Жукова. Магнитокалорический эффект в соединениях RCo₂ (R = Tb, Y, Dy). Сборник трудов 21 международной школы-семинара HMMM-XXI, 2009 г.
13. Ivanova T.I., Nikitin S.A., Suski W., Tskhadadze G.A., Ovtchenkova I.A., Badurski D., Magnetic properties, magnetoresistivity and magnetocaloric effect in Gd_xLa_{1-x}MnSi alloys, *Journal of Rare Earths*, ISSN: 10020721, Vol: 27, Issue: 4, Date: August, 2009, Pages: 684-687.
14. S.A.Nikitin, G.A. Tskhadadze, I.A. Ovtchenkova, D.A.Zhukova and T.I.Ivanova. Magnetic phase transitions and magnetocaloric effect in Ho(Co_{1-x}Al_x)₂ and Tb(Co_{1-x}Al_x)₂ compounds. EASTMAG-2010, 28 June – 2 July 2010, p.66.