

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.638.5

МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МАГНЕТИКАХ

© 2023 г. Н. Ю. Панкратов^а, *, И. С. Терёшина^а, С. А. Никитин^а

^аМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, физический факультет,
Ленинские горы, д.1, с. 2, Москва, 119992 Россия

*e-mail: pankratov@phys.msu.ru

Поступила в редакцию 22.06.2023 г.

После доработки 21.08.2023 г.

Принята к публикации 23.08.2023 г.

Проведено сравнительное исследование магнитокалорических характеристик редкоземельных магнетиков. Были изучены системы как содержащие водород Gd–H, (Gd,R)Ni–H (R – редкоземельный металл), RCo₂–H со структурой фаз Лавеса, так и системы без водорода, такие как слоистые магнетики с общей формулой RTX (T = Mn, Fe, Co; X = Si), а также соединения типа R₂(Fe,T)₁₇ (T = Al), которые имеют точку магнитной компенсации и демонстрируют знакопеременный магнитокалорический эффект (МКЭ). МКЭ измерен прямым методом и косвенным из анализа полевых зависимостей намагниченности. Установлены основные закономерности и выявлены специфические особенности формирования магнитокалорических свойств материалов в зависимости от их состава и структуры.

Ключевые слова: магнитокалорический эффект, редкоземельные металлы и сплавы, гидриды

DOI: 10.31857/S0015323023601095, **EDN:** FUANZM

ВВЕДЕНИЕ

Магнитокалорическим эффектом (МКЭ) принято называть изменение температуры магнетика в результате воздействия на него внешнего магнитного поля при соблюдении адиабатических условий измерения температуры. МКЭ был открыт более ста лет тому назад, но и в настоящее время к нему по-прежнему проявляется огромный интерес со стороны как ученых, так и технологов [1–7]. Исследование МКЭ в магнетиках позволяет получить важнейшую информацию об основных магнитных характеристиках материала, об обменных и магнитокристаллических взаимодействиях, о трансформации магнитных структур под действием магнитного поля. Высокие значения МКЭ в некоторых редкоземельных магнетиках создают реальные предпосылки для разработки на их основе холодильных устройств, эффективно работающих в различных температурных интервалах [4–7].

Важными и полезными материалами являются ферро- или ферримангнетики с заданными температурами Кюри (T_C – фазовый переход из магнитоупорядоченного в неупорядоченное состояние), поскольку именно в области такого перехода наблюдается большой по величине магнитокалорический эффект. При комнатной температуре основным функциональным материалом является гадолиний, который в настоящее время широко используется в прототипах магнитных холодиль-

ных устройств. Его магнитокалорический эффект ($\Delta T_{ад}$) равен 5 К при изменении магнитного поля $\mu_0 \Delta H = 2$ Тл (т.е. $\Delta T_{ад}/\mu_0 \Delta H$ составляет 2.5 К/Тл). Отвод тепла, как правило, осуществляется с помощью потока воды.

В данной работе изучены и проанализированы магнитокалорические характеристики нескольких важнейших систем, как содержащих водород, а именно, системы Gd–H, (Gd,R)Ni–H (R – редкоземельный металл), RCo₂–H со структурой фаз Лавеса; так и системы без водорода, такие как слоистые магнетики с общей формулой RTX (T = Mn, Fe, Co; X = Si), а также соединения типа R₂(Fe,T)₁₇ (T = Al), которые имеют точку магнитной компенсации и демонстрируют знакопеременный МКЭ, полезный для разработки различных датчиков и сенсоров для робототехники. Данные исследования проведены с целью установления основных закономерностей и выявления специфических особенностей формирования магнитокалорических свойств материалов в зависимости от их состава и структуры.

МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Высокочистый гадолиний был объектом исследования и основой для создания системы Gd–H. Гидрирование гадолиния проводили прямой реакцией исходных образцов с газом H₂ высокой

чистоты, полученным при разложении дигидрида титана TiH_2 . Количество поглощенного водорода рассчитывали волюметрическим методом [8].

Сплавы $GdNi$ и замещенные составы $(Gd,Dy)Ni$ были выплавлены из стехиометрической смеси исходных элементов (R 99.9%, Ni 99.999%) в дуговой электропечи в атмосфере Ag на медном водоохлаждаемом поду. Чтобы обеспечить однородность слитков, образцы переплавляли четыре раза. Синтез гидридов $GdNiH_3$ и $Gd_{0.9}Dy_{0.1}NiH_3$ проводили на установке типа Сиверса с рабочим диапазоном давления водорода до 100 МПа [9].

Синтез RCO_2 выполнен в дуговой электропечи с использованием нерасходуемого W электрода, циркониевого гетра и медного водоохлаждаемого пода. Последующий отжиг при $800^\circ C$ в течение одного месяца в запаянных вакуумированных кварцевых ампулах обеспечивал получение однофазных сплавов. Подробности процедуры гидрирования соединений изложены в работе [10].

Сплавы RTX ($T = Fe, Co, Mn, X = Si$) были получены дуговой плавкой (чистота исходных компонентов не хуже 99.9%). Детали синтеза и используемого оборудования приведены в работе [11].

Синтез $R_2(Fe,Al)_{17}$ выполнен методом индукционной плавки из исходных металлов (чистотой не менее 99.5 ат. %) в атмосфере аргона. С подробностями синтеза можно ознакомиться в работе [12].

Все полученные исходные сплавы, а также их гидриды были аттестованы с помощью рентгеноструктурного и микроструктурного анализа.

Магнитокалорический эффект был измерен на установке $MagEq$ MMS 901. Данная установка предназначена для измерения прямым методом адиабатического изменения температуры ($\Delta T_{ад}$), вызванного изменением магнитного поля ($\mu_0 \Delta H$). Измерения проводили как в автоматическом, так и в ручном режимах. Величина внешнего магнитного поля могла изменяться от 0 до 1.8 Тл при установленной скорости изменения поля от 0.25 до 4.7 Тл/с и в интервале температур от 80 до 360 К. При этом точность определения изменения температуры составляла 0.05 К.

Намагниченность образцов измеряли на стандартном оборудовании $PPMS-7$. Изменение магнитной части энтропии (это один из косвенных методов определения МКЭ) вычисляли путем интегрирования полевых зависимостей намагниченности в соответствии с соотношением Максвелла [13]:

$$\Delta S_m = \int_0^M \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH. \quad (1)$$

МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ФЕРРОМАГНЕТИКАХ И ФЕРРИМАГНЕТИКАХ

Наиболее подробно изучен магнитокалорический эффект, связанный с увеличением (уменьшением) числа одинаково ориентированных магнитных моментов вещества при включении (выключении) внешнего магнитного поля. МКЭ такого типа наблюдается как в парамагнетиках, так и в магнитоупорядоченных веществах. Известно [14], что в ферромагнетиках при температурах ниже температуры Кюри магнитные моменты ориентируются внутренним эффективным обменным полем. Если к ферромагнетику приложить внешнее магнитное поле, то происходит истинное намагничивание (парапроцесс), при котором внешнее магнитное поле выстраивает по своему направлению те магнитные моменты, которые оставались не повернутыми из-за дезориентирующего действия теплового движения. В указанном случае $(\partial M / \partial T)_{p,H} < 0$, поэтому МКЭ положителен ($\Delta T_{ад} > 0$) при включении поля ($\Delta H > 0$) и $\Delta T_{ад} < 0$ при его выключении ($\Delta H < 0$), в соответствии с формулой:

$$\Delta T_{ад} = -\frac{T}{C} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{p,H} \Delta H. \quad (2)$$

На рис. 1 представлены температурные зависимости намагниченности (M) ферромагнетика и ферримагнетика в магнитных полях выше поля насыщения H_s (когда доменная структура исчезает и магнитные моменты повернуты по полю), а также температурные зависимости МКЭ. Из рисунка видно, что высоких значений МКЭ может достигать при температуре Кюри T_C (показано для ферромагнетика). В области магнитного фазового перехода типа “порядок–беспорядок” намагниченность M резко уменьшается, а производная $\left(-\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{p,H}$ достигает максимума при $T = T_C$. В соответствии с формулой (2), максимум МКЭ существует там, где максимальна $\left(-\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{p,H}$, т.е. при $T = T_C$.

Наиболее просто интерпретировать процессы, происходящие в однодоменном ферромагнетике. В этом случае действие внешнего поля на магнитные моменты усиливается за счет возрастания эффективного поля обменного взаимодействия $H_{эф}$, которое пропорционально намагниченности ($H_{эф} = \lambda M$). Суммарное поле $H + H_{эф}$ наиболее резко изменяет намагниченность и степень магнитного упорядочения в однодоменном ферромагнетике, а также магнитную часть энтропии вблизи температуры Кюри, где и наблюдается максимум МКЭ.

Если в ферромагнетиках МКЭ всегда положителен, то в ферримагнетиках может наблюдаться не только положительный, но и отрицательный МКЭ [1, 2]. Наиболее просто можно интерпретировать МКЭ в ферримагнитных соединениях, например, интерметаллических соединениях тяжелых редкоземельных металлов (Gd–Tm) с железом. Согласно нейтронографическим данным, магнитную структуру в них можно представить в первом приближении состоящей из двух магнитных подрешеток: железа (M_1) и редкоземельных ионов (M_2). В случае, если магнитные моменты этих подрешеток антиколлинеарны друг другу, то можно наблюдать явление их магнитной компенсации. При температуре магнитной компенсации T_k намагниченность M_1 подрешетки железа равна намагниченности M_2 подрешетки редкоземельных ионов (рис. 1). Соответственно, $M_2 > M_1$ при $T < T_k$ и $M_2 < M_1$ при $T > T_k$.

В МКЭ в ферримагнитных соединениях R–Fe свой вклад вносит как подсистема железа, так и подрешетка редкоземельных ионов. При $T < T_k$ по полю направлена намагниченность M_2 , которая при включении поля возрастает. Соответственно вклад в магнитную часть энтропии этой подрешетки S_{m2} уменьшается, поэтому выделяемое количество теплоты положительно: $\Delta Q_2 > 0$. Намагниченность M_1 направлена в этом случае против поля, вследствие чего она уменьшается при увеличении поля H . Соответственно, вклад в магнитную часть энтропии подрешетки железа S_{m1} возрастает, поэтому этой подрешеткой поглощается количество теплоты $\Delta Q_1 < 0$.

Поскольку скорость изменения намагниченности с температурой ($\partial M / \partial T$) у редкоземельной подрешетки в этих соединениях существенно выше, чем у подрешетки железа, то $|\Delta Q_2| \ll |\Delta Q_1|$. В результате при $T < T_k$ в системе магнитных подрешеток наблюдается выделение количества теплоты $\Delta Q = \Delta Q_1 + \Delta Q_2 > 0$, которое передается подсистеме атомов, располагающихся в узлах кристаллической решетки, вызывая положительный МКЭ ($\Delta T_{ад} > 0$ при $\Delta H > 0$) (см. рис. 1).

При $T > T_k$ по полю направлена намагниченность M_1 подрешетки железа, а против поля – намагниченность M_2 редкоземельной подрешетки. Здесь возрастание поля приводит к магнитному упорядочению подрешетки железа ($\Delta Q_1 > 0$) и разупорядочению редкоземельной подрешетки ($\Delta Q_2 < 0$). Так как $|\Delta Q_2| > |\Delta Q_1|$, то система магнитных подрешеток при $T > T_k$ поглощает количество теплоты $\Delta Q = \Delta Q_2 - \Delta Q_1 < 0$ (см. рис. 1). Это количество теплоты отдает подсистема атомов

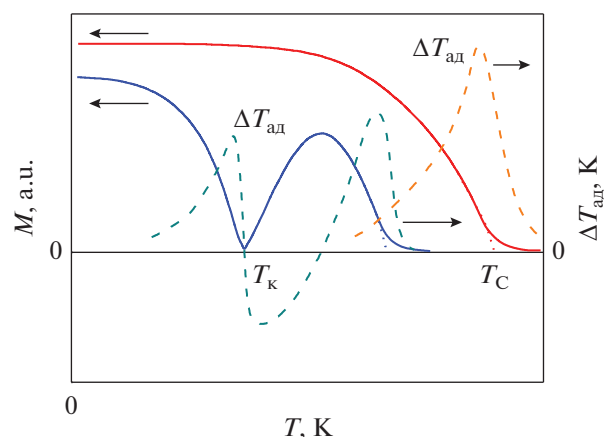


Рис. 1. Температурные зависимости намагниченности насыщения и МКЭ для ферромагнетика и ферримагнетика. T_k – температура магнитной компенсации, T_c – температура Кюри.

в узлах кристаллической решетки, что приводит к отрицательному МКЭ ($\Delta T_{ад} < 0$ при $\Delta H > 0$).

Количество теплоты ΔQ , выделяемое за счет МКЭ в ферримагнетике, можно представить в виде [2]:

$$\Delta T_{ад} = \frac{T}{C} \left(\frac{\partial M_1}{\partial T} \right)_{p,H} \Delta H - \frac{T}{C} \left(\frac{\partial M_2}{\partial T} \right)_{p,H} \Delta H. \quad (3)$$

Здесь M_1 и M_2 – намагниченность подрешеток железа и редкой земли. При $T < T_k$ имеем $M_2 \uparrow \uparrow H$ и $M_1 \uparrow \downarrow H$, и $M_2 \uparrow \downarrow H$, $M_1 \uparrow \uparrow H$ при $T > T_k$. Отсюда и из формулы (3) также вытекает изменение знака МКЭ при $T = T_k$.

В магнитоупорядоченных веществах наряду с МКЭ за счет парапроцесса наблюдается также МКЭ, обусловленный изменением энергии магнитной анизотропии вследствие вращения вектора спонтанной намагниченности относительно кристаллографических осей под действием приложенного магнитного поля. Отметим сразу, что МКЭ вследствие смещения доменных стенок имеет существенно меньшую величину, чем упомянутые выше эффекты.

При магнитных фазовых переходах, вызываемых изменением магнитного поля (например, антиферромагнетик (АФМ) – ферромагнетик (ФМ)), также наблюдается МКЭ, обусловленный тем, что энтропии различных магнитных фаз не равны друг другу [3]. В частности, рассматривая переход АФМ–ФМ в поле как фазовый переход I рода, получим МКЭ, обусловленный изменением энтропии при данном переходе:

$$\Delta T_{ад} = \frac{-T}{C} (S_{\phi} - S_{аф}), \quad (4)$$

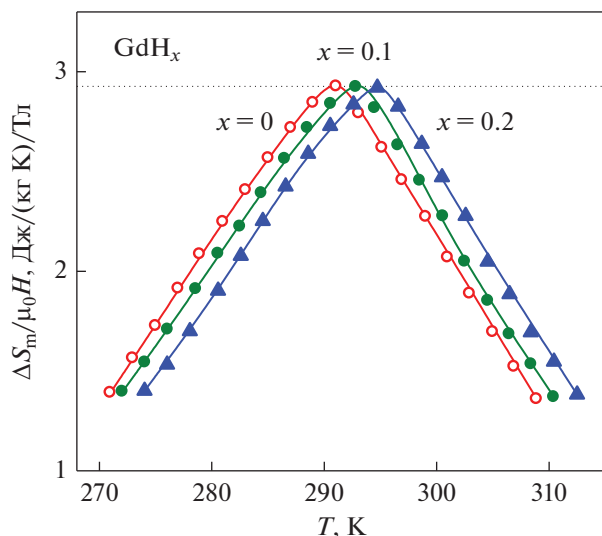


Рис. 2. Изменение магнитной энтропии ΔS_m в зависимости от температуры для Gd, GdH_{0.1} и GdH_{0.2} при изменении магнитного поля на 2 Тл.

где S_ϕ и $S_{\text{аф}}$ — энтропия ФМ и АФМ состояний соответственно, $S_\phi - S_{\text{аф}}$ — скачок энтропии при переходе АФМ—ФМ. Этот тип МКЭ наблюдается в ряде редкоземельных металлов и сплавов [3]. В монокристалле Dy в магнитном поле H , приложенном в базисной плоскости, на температурной зависимости МКЭ (в области существования АФМ-структуры) возникает широкий максимум, если поле H не превышает критическое значение $H_{\text{кр}}$. При $H > H_{\text{кр}}$ АФМ-структура разрушается и возникает ФМ-структура.

Таким образом, максимальные значения МКЭ у магнитоупорядоченных веществ наблюдаются вблизи температур магнитных фазовых переходов, а именно, переходов типа “порядок—беспорядок” или “порядок—порядок”. У ферримагнетиков в области точки магнитной компенсации может возникать знакопеременный МКЭ. В ферромагнетиках, как правило, МКЭ положителен. Однако существуют и исключения. В сплаве Fe—Rh МКЭ достигает весьма больших отрицательных значений при включении поля [15]. Это связано с тем, что в Fe—Rh при повышении температуры намагниченность не уменьшается (как в классических ферромагнетиках), а напротив, резко возрастает при температуре перехода АФМ—ФМ.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБСУЖДЕНИЕ

Существуют несколько температурных областей, в которых в настоящее время используется (или планируется для использования) магнитокалорический эффект. Условно их можно разделить

на три области. Это, прежде всего, область температур вблизи комнатной ($T = 300 \text{ К}$). Далее представляет интерес область низких температур $T < 100 \text{ К}$. Не менее важной является и область промежуточных температур $100 < T < 300 \text{ К}$. Ниже представлены результаты исследования МКЭ в редкоземельных магнетиках, которые позволяют охватить все вышеперечисленные области.

МКЭ в системе Gd—H

Учитывая важность исследований МКЭ не только в высокочистом Gd, но и твердых растворах гадолиния с водородом GdH_x, мы провели измерения изотерм намагниченности вблизи температуры Кюри. Кроме того, выполнили расчеты для определения изменения магнитной части энтропии ΔS_m , которое соответствовало изменению внешнего магнитного поля от нуля до 2 Тл. Используя соотношения Максвелла (1), получили температурную зависимость МКЭ как для исходного образца Gd, так и для гидрированных образцов с невысоким содержанием водорода GdH_x ($x \leq 0.2$) (рис. 2). Температуру магнитного фазового перехода T_C оценивали по максимуму магнитокалорического эффекта (МКЭ). Установлено, что T_C возрастает при увеличении содержания водорода в образцах от 290 до 295 К для Gd и GdH_{0.2}. Увеличение объема элементарной ячейки при этом достигает 1%. Также найдено, что внедрения небольшого количества водорода в кристаллическую решетку гадолиния не оказывает заметного влияния на величину МКЭ. Его величина сохраняется на уровне $\Delta S_m / \mu_0 \Delta H = 2.9 \text{ Дж/(кг К)/Тл}$.

МКЭ в системе (Gd,Dy)Ni—H

Магнитокалорический эффект в бинарном соединении GdNi, псевдобинарном соединении Gd_{0.9}Dy_{0.1}Ni и их гидридах был также определен косвенным методом. На рис. 3 показаны температурные зависимости $-\Delta S_m(T)$ при изменения внешнего магнитного поля $\mu_0 \Delta H = 5 \text{ Тл}$.

Видно, что внедрение трех атомов водорода в кристаллическую решетку исходных соединений GdNi и Gd_{0.9}Dy_{0.1}Ni оказывает сильное влияние на температуру магнитного упорядочения, сдвигая ее из области температур 65–70 К в область температур 5–10 К. Сравнение результатов исследования величины МКЭ, который демонстрируют соединения, показывает, что частичная замена Gd на Dy в соединении GdNi привела к значительному увеличению МКЭ, от $-\Delta S_m = 14.5 \text{ Дж/(кг К)}$ при $\mu_0 \Delta H = 5 \text{ Тл}$ в GdNi до $-\Delta S_m = 17 \text{ Дж/(кг К)}$ в Gd_{0.9}Dy_{0.1}Ni. В то же самое время для тригидридов увеличение составляет от $-\Delta S_m = 14 \text{ Дж/(кг К)}$ при $\mu_0 \Delta H = 5 \text{ Тл}$ в GdNiH₃ до $-\Delta S_m = 17.5 \text{ Дж/(кг К)}$ в

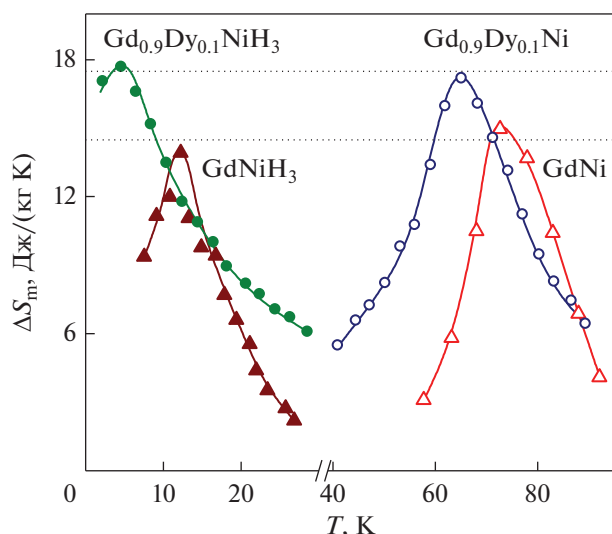


Рис. 3. Температурные зависимости изменения магнитной части энтропии $-\Delta S_m$ в соединениях $Gd_{0.9}Dy_{0.1}Ni$ и $Gd_{0.9}Dy_{0.1}NiH_3$ при изменении магнитного поля $\mu_0 H = 5$ Тл.

$Gd_{0.9}Dy_{0.1}NiH_3$. Необходимо отметить, что полученные максимальные значения МКЭ в исследованных соединениях превышают значения, которые при тех же условиях демонстрируют другие известные магнетики [4]. В качестве одного из примеров, можно указать редкоземельный металл эрбий, температуры магнитных фазовых переходов которого попадают в интервал 30–85 К.

Важно, что соединениях $GdNi$ и $Gd_{0.9}Dy_{0.1}Ni$ атомы внедрения (водород) способствуют сохранению высоких значений МКЭ, несмотря на более значительное, чем в случае Gd , увеличение объема элементарной ячейки, а следовательно, и межатомных расстояний при введении атомов водорода в их кристаллическую решетку (до 20%) [6, 16].

МКЭ в системе $TbCo_2$ —H. Ферримагнетики

Температура Кюри бинарных соединений RCO_2 со структурой фазы Лавеса колеблется от 4 К для соединения с T_m до 400 К для соединения с Gd [17]. Для выделенной выше области промежуточных температур ($100 < T < 300$ К) наибольший интерес среди RCO_2 представляют соединения с тербием ($T_C = 230$ К). Используя различные атомы замещения (как для редкоземельной подрешетки, так и для подрешетки кобальта), а также атомы внедрения можно регулировать температуру Кюри, достигая заранее заданных значений. Магнитокалорический эффект в $TbCo_2$ достаточно высокий и составляет $\Delta T_{ад} \sim 2$ К при измене-

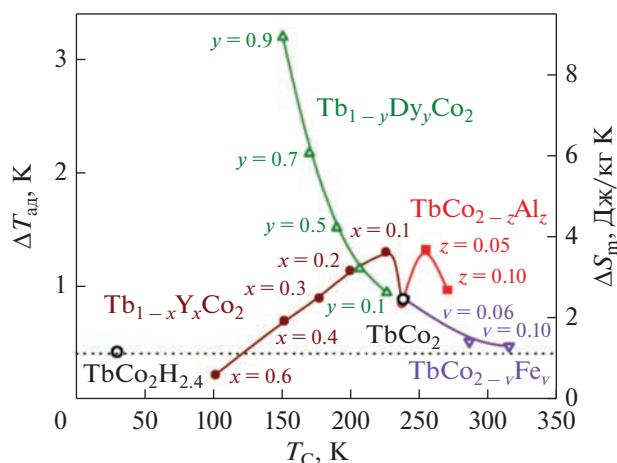


Рис. 4. Зависимость МКЭ, измеренного косвенным методом, в магнитном поле $\mu_0 H = 1.5$ Тл для $Tb_{1-y}Dy_yCo_2$ ($y = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$), $TbCo_{2-z}Al_z$ ($z = 0.05$ и 0.1) и гидрида $TbCo_2H_{2.4}$, а также МКЭ, измеренного прямым методом в поле $\mu_0 H = 1.35$ Тл для $TbCo_{2-x}Y_xCo_2$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.6$), от температуры Кюри.

нии магнитного поля $\mu_0 H = 2$ Тл [4]. Атомы замещения и внедрения будут оказывать влияние и на величину МКЭ.

Рисунок 4 обобщает наши [18, 19] и литературные [20, 21] данные для максимальных значений МКЭ, полученных как прямым, так и косвенным методом для состава $TbCo_2$, допированного различными элементами. Анализ зависимости величины МКЭ от их температур Кюри для нескольких систем показывает, что в соединении $TbCo_2$ замещение атомов тербия атомами диспрозия способствует возрастанию величины МКЭ и одновременному уменьшению температуры Кюри. В то же самое время частичное замещение атомов кобальта атомами железа напротив, приводит к увеличению T_C и снижению величины МКЭ. Заметим, что замещения в 4f- и 3d-подрешетках соединения $TbCo_2$ магнитоактивными ионами (Dy или Fe) позволяют получить монотонную зависимость величины МКЭ $\Delta S_m(T_C)$.

Замещения в подрешетках соединения $TbCo_2$ немагнитными ионами (Y или Al) показывают более сложный характер зависимости МКЭ, измеренного прямым методом, $\Delta T_{ад}(T_C)$ (см. рис. 4). При малой концентрации замещающего элемента $\Delta T_{ад}$ возрастает, затем наблюдается его резкое уменьшение. Частичное замещение в 4f-подрешетке атомов Tb атомами Y вызывает уменьшение T_C , как и в случае с замещением атомами диспрозия. Введение атомов водорода в кристаллическую решетку соединения $TbCo_2$ приводит как к уменьшению T_C , так и к уменьшению

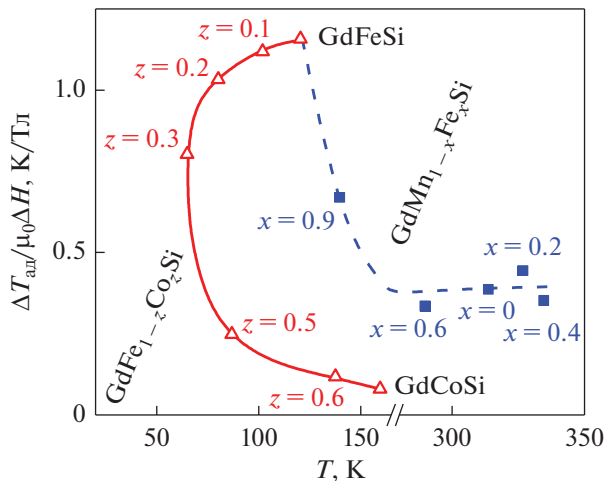


Рис. 5. Зависимость МКЭ ($\Delta T_{\text{ад}}/\mu_0\Delta H$) от температуры Кюри для многокомпонентных систем $\text{GdMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$, $\text{GdFe}_{1-z}\text{Co}_z\text{Si}$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$) и $\text{TbCo}_{2-z}\text{Fe}_z$ ($z = 0.06$ и 0.1) при изменении магнитного поля $\mu_0\Delta H = 2$ Тл.

величины МКЭ. Следует отметить, что величина МКЭ для гидрида $\text{TbCo}_2\text{H}_{2.4}$ и замещенного состава $\text{TbCo}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}$ практически совпадают (горизонтальная линия на рис. 4).

Введение водорода, приводящее к увеличению объема элементарной ячейки, может быть равносильно приложению отрицательного гидростатического давления [22]. Влияние давления на температуру Кюри для соединения TbCo_2 составляет $dT_C/dp = -9$ К/ГПа [23] и сжимаемость $\kappa = 10^{-2}$ ГПа $^{-1}$ [24]. Изменение температуры Кюри с изменением объема элементарной ячейки определяется по формуле:

$$\frac{d \ln T_C}{dp} = - \left(\frac{\kappa}{T_C} \right) \frac{dT_C}{d \ln V}, \quad (5)$$

где $\kappa = -\frac{dV}{pV}$. Расчеты показывают, что прирост температуры Кюри при изменении объема элементарной ячейки на 1% составляет 9 К. Экспериментально определенное уменьшение T_C для состава $\text{TbCo}_2\text{H}_{2.4}$ совпадает с рассчитанным теоретически [10].

МКЭ в системе RTX ($T = \text{Fe, Co, Mn, X = Si}$)

Соединения типа RTX представляют собой естественные слоистые магнетики с двумя подрешетками. Редкоземельная подрешетка (R) и подрешетка Mn обладают существенным магнитным моментом. Ионы Gd^{3+} обладают локализованным магнитным моментом, величина которого не меняется от состава к составу, в то время как

величина магнитного момента $3d$ -подрешетки зависит от перекрытия $3d$ -зоны Mn с $4p$ -зоной Si. Для этих составов наблюдается заметная корреляция температур магнитного упорядочения с концентрацией d -электронов, и доказано, что уменьшение концентрации d -электронов приводит к увеличению плотности состояний на уровне Ферми и, следовательно, к увеличению температур магнитного упорядочения [25–28].

На рис. 5 собраны результаты исследования изменения величины МКЭ (полученной прямым методом в адиабатических условиях) в зависимости от T_C для соединений GdMnSi , GdCoSi , GdFeSi и замещенных составов на их основе $\text{GdMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ и $\text{GdFe}_{1-z}\text{Co}_z\text{Si}$. Самое высокое значение МКЭ найдено для соединения GdFeSi при температуре Кюри ~ 125 К ($\Delta T_{\text{ад}}/\mu_0\Delta H = 1.2$ К/Тл).

Для составов с более высокими температурами магнитного упорядочения магнитокалорический эффект стремительно падает. В системе $\text{GdFe}_{1-z}\text{Co}_z\text{Si}$ при замещении атомов Fe атомами Co осциллирующее обменное взаимодействие между слоями редкоземельного металла приводит к тому, что в соединении GdCoSi реализуется отрицательный обмен между ионами Gd^{3+} . В системе $\text{GdMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ введение Mn, с одной стороны, уменьшает заполнение $3d$ -зоны, приводя к увеличению магнитного момента в $3d$ -подсистеме, усилению обменных взаимодействий и росту температуры магнитного упорядочения. С другой стороны, отрицательные взаимодействия между редкоземельной и $3d$ -подсистемами приводят к уменьшению результирующей намагниченности всего соединения, снижая величину МКЭ.

В целом зависимости $\Delta T_{\text{ад}}(T_C)$ не являются монотонными, поскольку на величину МКЭ одновременно оказывает влияние несколько факторов. Магнитные свойства данной группы соединений крайне чувствительны к различным замещениям, которые оказывают влияние не только на межатомные расстояния, но и на электронную структуру соединений RTX.

МКЭ в системе $\text{R}_2(\text{Fe,Al})_{17}$ ($R = \text{Dy, Ho}$)

Кристаллическая структура замещенных соединений $\text{R}_2(\text{Fe,T})_{17}$ зависит как от типа редкоземельного металла (РЗМ), так и замещающего элемента и его концентрации [27]. В бинарных соединениях R_2Fe_{17} в случае тяжелых РЗМ формируется гексагональная кристаллическая структура типа $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$, а в случае легких РЗМ – ромбоэдрическая кристаллическая структура типа $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ [28]. Магнитная структура в первом случае ферромагнитная, а во втором – ферромагнитная. Замещенные составы типа $\text{R}_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$ с тяжелыми РЗМ, такими как Dy и Ho, обладают структурой типа $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ (в отличие

от бинарных соединений R_2Fe_{17}) и ферримагнитным упорядочением.

Температура Кюри бинарных соединений Dy_2Fe_{17} и Ho_2Fe_{17} имеет значения, превышающие комнатную температуру, а именно, 365 и 322 К соответственно [29, 30]. В замещенных составах $R_2(Fe,Al)_{17}$, при высокой концентрации алюминия происходит не только уменьшение температуры Кюри, но и уменьшение магнитного момента 3d-подрешетки, настолько, что его величина становится сравнима с магнитным моментом редкоземельной подрешетки.

Соединения $R_2Fe_{10}Al_7$ ($R = Dy$ и Ho) представляют собой ферримагнетики, в которых в области низких температур магнитные моменты ионов Dy^{3+} и Ho^{3+} превышают магнитный момент 3d-подрешетки [12]. С повышением температуры магнитные моменты обеих подрешеток уменьшаются из-за их частичного разупорядочения, благодаря тепловому движению. Магнитный момент редкоземельной подрешетки убывает быстрее, чем магнитный момент подрешетки Fe, что в конечном итоге и приводит к их равенству ($M_R = M_{Fe}$) при температуре магнитной компенсации T_K [2]. Поскольку намагниченность таких соединений достаточно резко меняется при изменении температуры вблизи T_K , то это, как правило, может сопровождаться выделением или поглощением тепла. Ферримагнетики с точкой компенсации представляют интерес для исследования их магнито-тепловых свойств, поскольку могут демонстрировать как обычный (положительный), так и знакопеременный МКЭ.

На рис. 6 представлены температурные зависимости МКЭ соединения $Ho_2Fe_{10}Al_7$ и $Dy_2Fe_{10}Al_7$, измеренного прямым методом при изменении магнитного поля $\Delta\mu_0 H = 1.2$ Тл в интервале температур от 80 до 250 К. В области температур выше точки магнитной компенсации, но ниже температуры Кюри (150–210 К для $Dy_2Fe_{10}Al_7$ и 110–175 К для $Ho_2Fe_{10}Al_7$) наблюдается обратный МКЭ (отрицательный). При переходе из магнитоупорядоченного в неупорядоченное состояние (при температуре Кюри) наблюдаются ярко выраженные симметричные пики на кривой $\Delta T_{ад}(T)$ для обоих составов. МКЭ имеет положительный знак при $T = T_C$ ($T_C = 235$ К для $Dy_2Fe_{10}Al_7$ и 198 К для $Ho_2Fe_{10}Al_7$), что связано с ориентирующим влиянием внешнего магнитного поля на магнитные моменты как железа, так и редкой земли.

Отметим, что смена знака МКЭ в соединениях $Dy_2Fe_{10}Al_7$ и $Ho_2Fe_{10}Al_7$ происходит дважды. Основной причиной такого поведения, безусловно, является наличие точки магнитной компенсации, выше которой наблюдается обратный (отрицательный) эффект, а ниже T_K эффект вновь становится положительным. Знакопеременный маг-

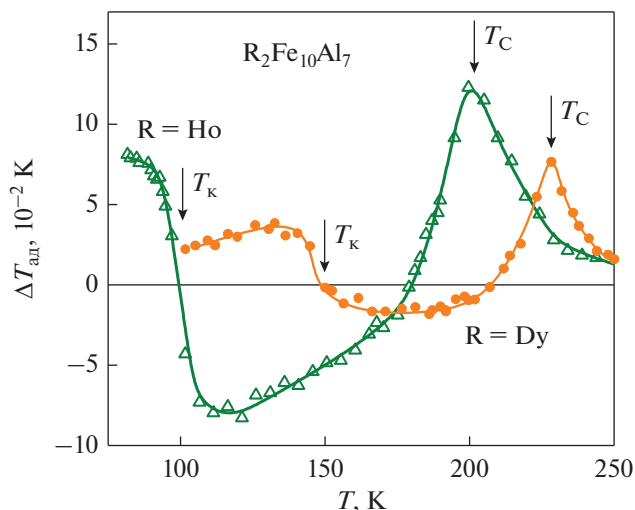


Рис. 6. Температурные зависимости МКЭ соединений $R_2Fe_{10}Al_7$ ($R = Ho$ и Dy) при изменении внешнего магнитного поля до $\mu_0\Delta H = 1.2$ Тл.

нитокалорический эффект, наблюдаемый в ферримагнетиках, позволит значительно расширить область применения магнитокалорических материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены магнитокалорические свойства соединений типа $Gd-H$, $(Gd,R)Ni-H$, RCO_2-H , RTX ($T = Mn, Fe, Co$; $X = Si$), $R_2(Fe,T)_{17}$ ($T = Al$). Установлены важные закономерности изменения адиабатического изменения температуры (магнитной части энтропии) от температуры Кюри в исследованных ферро- и ферримагнетиках.

Обнаружено, что в гидрированных образцах Gd , $GdNi$, $(Gd,Dy)Ni$, а также в многокомпонентных соединениях типа RTX можно наблюдать явление стабилизации величины МКЭ при варьировании состава путем замещений в 4f- или 3d-подрешетках и внедрения атомов водорода в определенной области концентраций и, как следствие, изменение их температуры Кюри. Показано, что возможно управление величиной T_C при комбинированном изменении составов редкоземельных магнетиков [31]. Найдены как монотонные, так и немонотонные зависимости величины МКЭ от T_C .

Среди исследованных соединений самое высокое значение МКЭ $\Delta S_m/\mu_0\Delta H = 2.9$ Дж/(кг К)/Тл наблюдается в системе $Gd-H$, когда температура Кюри находится в интервале 290–295 К. Установлено, что величина МКЭ может быть значительной в системе $(Gd,Dy)Ni-H$ в области температур ниже 80 К, достигая величины $\Delta S_m/\mu_0\Delta H = 3.5$ Дж/(кг К)/Тл в $Gd_{0.9}Dy_{0.1}Ni$ и его гидриде. В

области температур 100–300 К высоким значением МКЭ обладает соединение $\text{Tb}_{0.1}\text{Dy}_{0.9}\text{Co}_2$, которое демонстрирует $\Delta S_m/\mu_0\Delta H = 3.1$ Дж/(кг К)/Тл при температуре Кюри ~ 150 К [32].

Среди слоистых магнетиков с общей формулой RTX не удалось выявить составы с высокими значениями МКЭ – максимальное значение у состава GdFeSi $\Delta T_{\text{ал}}/\mu_0\Delta H = 1.2$ К/Тл при температуре Кюри ~ 125 К. Замещения в подрешетке железа атомами Co и Mn приводят к значительному уменьшению МКЭ, что связано с влиянием объемного и электронного эффектов.

Отличительной особенностью ферримагнетиков с точкой магнитной компенсации является тот факт, что магнитокалорический эффект дважды меняет знак при изменении температуры, с положительного на отрицательной вблизи точки компенсации и с отрицательного на положительный при приближении к T_C . Подобные материалы могут иметь важное значение при их использовании в датчиках температуры и устройствах стабилизации температуры.

Детальное изучение и анализ основных магнитокалорических характеристик ферро- и ферримагнитных материалов открывает возможность для поиска и прогнозирования новых материалов с заданным комплексом свойств для практического применения.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-29-00773, <https://rscf.ru/project/22-29-00773/>, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва).

Нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андреев А.С., Белов К.П., Никитин С.А., Тишин А.М. Магнитокалорический эффект в редкоземельных магнетиках // УФН. 1989. Т. 158. № 4. С. 553.
2. Белов К.П. Магнитотепловые явления в редкоземельных магнетиках. М.: Наука, 1990. 95 с.
3. Никитин С.А. Магнитные свойства редкоземельных металлов и их сплавов. М.: Изд-во МГУ, 1989. 247 с.
4. Tishin A.M., Spichkin Y.I. The magnetocaloric effect and its applications. Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia. 2003. 480 p.
5. Соколовский В.В., Мирошкина О.Н., Бучельников В.Д., Марченков В.В. Магнитокалорический эффект в металлах и сплавах // ФММ. 2022. Т. 123. № 4. С. 339–343.
6. Соколовский В.В., Мирошкина О.Н., Бучельников В.Д. Обзор современных теоретических методов исследования магнитокалорических материалов // ФММ. 2022. Т. 123. № 4. С. 344–402.
7. Инишев А.А., Герасимов Е.Г., Терентьев П.Б., Гавико В.С., Мушиников Н.В. Магнитокалорический эффект в нестехиометрических соединениях ErM_2Mn_x ($M = \text{Ni, Co, Fe}$) // ФММ. 2022. Т. 123. № 9. С. 929–934.
8. Burkhanov G.S., Kolchugina N.B., Tereshina E.A., Tereshina I.S., Politova G.A., Chzhan V.B., Badurski D., Chistyakov O.D., Paukov M., Drulis H., Havela L. Magnetocaloric properties of distilled gadolinium: Effects of structural inhomogeneity and hydrogen impurity. Appl. Phys. Lett. 2014. V. 104. P. 242402–242407.
9. Chzhan V.B., Kurganskaya A.A., Tereshina I.S., Karpenkov A.Yu., Ovchenkova I.A., Tereshina-Chitrova E.A., Andreev A.V., Gorbunov D.I., Lushnikov S.A., Verbetsky V.N. Influence of interstitial and substitutional atoms on magnetocaloric effects in RNi compounds // Mater. Chem. Phys. 2021. V. 264. P. 124455.
10. Терешина И.С., Овченкова Ю.А., Политова Г.А., Панкратов Н.Ю. Материалы на основе RCo_2 и RMnSi для твердотельного магнитного охлаждения // Изв. РАН. Сер. физическая. 2023. Т. 87. № 3. С. 347–352.
11. Nikitin S.A., Ivanova T.I., Tskhadadze I.A. Magnetic Properties of $\text{GdMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Si}$ Intermetallic Compounds // Acta Physica Polonica A. 1997. V. 91. P. 463.
12. Панкратов Н.Ю., Каминская Т.П., Терешина И.С., Макуренкова А.А., Карпенков А.Ю., Пауков М.А., Никитин С.А. Магнитные свойства и морфология поверхности интерметаллического соединения $\text{Dy}_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$ и его гидрида // ФТТ. 2020. V. 62. P. 719–725.
13. Gschneider Jr. K.A., Pecharsky V.K., Tsokol A.O. Recent developments in magnetocaloric materials // Rep. Progr. Phys. 2005. V. 68. P. 1479–1539.
14. Вонсовский С.В. Магнетизм. М.: Наука, 1971. 1032 с.
15. Annaorazov M.P., Nikitin S.A., Tyurin A.L., Asatryan K.A., Dovletov A.Kh. Anomalously high entropy change in FeRh alloy // J. Appl. Phys. 1996. V. 79. P. 1689–1695.
16. Smarzhenskaya A.I., Iwasieczko W., Verbetsky V.N., Nikitin S.A. New magnetocaloric material based on $\text{Gd-NiH}_{3.2}$ hydride for application in cryogenic devices // Phys. Status Solidi (C). 2014. V. 11(5–6). P. 1102–1105.
17. Gratz E., Markosyan A.S. Physical properties of RCO_2 Laves phases // J. Phys. Condens. Matter. 2001. V. 13. P. R385.
18. Nikitin S.A., Tskhadadze G.A., Ovchenkova I.A., Zhukova D.A., Ivanova T.I. The magnetic phase transitions and magnetocaloric effect in the $\text{Ho}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ and $\text{Tb}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ compounds // Solid State Phenomena. 2011. V. 168–169. P. 119–121.
19. Ovchenkova I.A., Tskhadadze G.A., Zhukova D.A., Ivanova T.I., Nikitin S.A. Magnetocaloric effect in RCO_2 compounds // Solid State Phenomena 2012. V. 190. P. 339–342.
20. Zhuang Y., Chen X., Zhok K., Kaiwen Z., Kefeng L., Chunhua M. Phase structure and magnetocaloric effect of $(\text{Tb}_{1-x}\text{Dy}_x)\text{Co}_2$ alloys // J. Rare Earths. 2008. V. 26. P. 749.
21. Halder M., Yusuf S.M., Mukadam M.D., Shashikala K. Magnetocaloric effect and critical behavior near the paramagnetic to ferrimagnetic phase transition temperature in $\text{TbCo}_{2-x}\text{Fe}_x$ // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. P. 174402.

22. Мушников Н.В., Гавико В.С., Гомо Т. Магнитные свойства гидридов RCo_2H_x ($\text{R} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ и Er) // ФММ. 2005. V. 100. P. 24–34.
23. Burzo E., Vlaic P., Kozlenko D.P., Kichanov S.E., Dang N.T., Lukin E.V., Savenko B.N. Magnetic properties of TbCo_2 compound at high pressures // J. Alloys Comp. 2013. V. 551. P. 702–710.
24. Brouha M., Buschow K.H.J. The pressure dependence of the Curie temperature of rare earth-cobalt compounds // J. Phys. F: Metal Phys. 1973. V. 3. P. 2218–2226.
25. Nikitin S.A., Tskhadadze I.A., Morozkin A.V., Seropegin Yu.D. The influence of Ti on the itinerant magnetism of RTX compounds // J. Magn. Magn. Mater. 1999. V. 196–197. P. 632–633.
26. Никитин С.А., Овченкова Ю.А., Блинова М.Е., Терёшина И.С. Магнитокалорический эффект в соединениях $\text{GdMn}_{1-x}\text{T}_x\text{Si}$ ($\text{T} = \text{Ti}, \text{Fe}, \text{Co}$) // Вестник Московского университета. Сер. 3: Физика, астрономия. 2022. Т. 4. С. 47–53.
27. Tereshina I.S., Veselova S.V., Verbetsky V.N., Paukov M.A., Gorbunov D.I., Tereshina-Chitrova E.A. Influence of substitutions and hydrogenation on the structural and magnetic properties of $(\text{R}'\text{R}'')_2\text{Fe}_{17}$ ($\text{R}', \text{R}'' = \text{Sm}, \text{Er}, \text{Ho}$): Compositions with promising fundamental characteristics // J. Alloys Comp. 2022. V. 897. P. 163228.
28. Givord D., Lemaire R. Magnetic transition and anomalous thermal expansion in R_2Fe_{17} compounds // IEEE Trans. Mag. 1974. V. 10. P. 109–113.
29. Панкратов Н.Ю., Терёшина И.С., Карпенков А.Ю., Никитин С.А. Знакопеременный магнитокалорический эффект в соединениях $\text{R}_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$ ($\text{R} = \text{Dy}$ и Ho) // Кристаллография. 2023. Т. 68. № 3. С. 443–447.
30. Buschow K.H.J. Intermetallic compounds of rare-earth and 3d transition metals // Rep. Prog. Phys. 1977. V. 40. P. 1179–1256.
31. Chzhan V.B., Tereshina I.S., Karpenkov A.Yu., Tereshina-Chitrova E.A. // Acta Materialia. 2018. V. 154. P. 303.
32. Oliveira N.A., von Ranke P.J. Theoretical aspects of the magnetocaloric effect // Phys. Rep. 2010. V. 489. P. 89–153.

Magnetocaloric Effect in Rare-Earth Magnetic Materials

N. Yu. Pankratov^{1, *}, I. S. Tereshina¹, and S. A. Nikitin¹

¹ Lomonosov Moscow State University, Faculty of Physics, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: pankratov@phys.msu.ru

Abstract—A study of the magnetocaloric characteristics of rare-earth magnets was carried out. There were studied a systems Gd-H , $(\text{Gd,R})\text{Ni-H}$ containing hydrogen (R is a rare earth metal); system $\text{RCo}_2\text{-H}$ with the structure of Laves phases; and systems without hydrogen, such as RTX intermetallic compounds ($\text{T} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$; $\text{X} = \text{Si}$), $\text{R}_2(\text{Fe,T})_{17}$ compounds ($\text{T} = \text{Al}$), which have a magnetic compensation point and exhibit an alternating magnetocaloric effect (MCE). The MCE was measured by the direct method and calculated indirectly from the field dependences of the magnetization. The main regularities are established and the specific features of the formation of magnetocaloric properties are revealed depending on the composition and structure.

Keywords: magnetocaloric effect, rare earth metals and alloys, hydrides