

На правах рукописи



Чжан Виктория Борисовна

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
ГАДОЛИНИЯ, ТЕРБИЯ, ДИСПРОЗИЯ ПОСЛЕ ГИДРИРОВАНИЯ И  
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ФАЗ ЛАВЕСА

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Москва – 2017

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,  
ведущий научный сотрудник МГУ имени  
М.В.Ломоносова  
**Терёшина Ирина Семёновна**

Научный консультант: доктор технических наук,  
член-корреспондент РАН  
главный научный сотрудник, заведующий  
лабораторией физикохимии тугоплавких и  
редких металлов и сплавов ИМЕТ РАН  
**Бурханов Геннадий Сергеевич**

Официальные оппоненты: **Таскаев Сергей Валерьевич**,  
доктор физико-математических наук  
декан физического факультета, профессор  
кафедры физики конденсированного  
состояния ФГБОУ ВО «ЧелГУ»

**Волегов Алексей Сергеевич**,  
кандидат физико-математических наук,  
доцент кафедры магнетизма и магнитных  
наноматериалов ФГАОУ ВО «УрФУ  
имени первого Президента России Б.Н.  
Ельцина»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
образования «Тверской государственный  
университет»

Защита состоится «15» июня 2017 г. в 14<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета  
Д 002.060.01 при ИМЕТ РАН по адресу: 119334, г. Москва, Ленинский пр., 49.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ИМЕТ РАН и на сайте ИМЕТ РАН  
<http://www.imet.ac.ru/>. Автореферат диссертации размещен на сайте ИМЕТ РАН  
<http://www.imet.ac.ru/> и на сайте ВАК <http://vak.ed.gov.ru/>.

Автореферат разослан «\_\_\_» апреля 2017 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
доктор технических наук, профессор



В. М. Блинов

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### **Актуальность темы**

Редкоземельные металлы (РЗМ) с их уникальными физическими характеристиками являются основными компонентами при создании новых материалов с целым комплексом особых свойств. Подобные материалы могут быть использованы в современном промышленном производстве при разработке экологически чистых технологий, а также при создании альтернативных источников и преобразователей энергии. Одной из перспективных новых технологий является технология магнитного охлаждения, в основе которой лежит магнитокалорический эффект (МКЭ). В последние десятилетия наблюдается рост интереса к исследованию МКЭ, в основном, за счет его применения в магнитной холодильной технике, тепловых насосах и медицине [1].

Несмотря на разнообразие магнитокалорических материалов, в созданных прототипах магнитных рефрижераторов наиболее широко используемым рабочим телом (хладагентом) является гадолиний [2]. Он обладает высокими магнитокалорическими свойствами вблизи комнатной температуры, где испытывает переход из пара- в ферромагнитное состояние.

Гадолиний и другие РЗМ, благодаря их высокой химической активности, близости физико-химических свойств и высокому сродству к газообразующим примесям, относятся к классу веществ, очистка которых доставляет особые трудности. Тем не менее, металлы, получаемые в результате очистки, более четко проявляют свои индивидуальные физико-химические свойства, в том числе и магнитные. Кроме того, контролируемое введение примесей в высокочистый металл позволяет определить их влияние на конкретные физические свойства исследуемого вещества. Однако, систематических исследований влияния гидрирования на МКЭ в РЗМ не проводилось. Описанию свойств РЗМ в литературе уделено большое внимание [3,4]. Измерения МКЭ были сделаны на моно- и поликристаллических образцах разной степени чистоты. Данное обстоятельство значительно затрудняет возможность сравнения результатов, полученных разными авторами, а главное, затрудняет понимание тех физических процессов, которые происходят в металле в области фазовых переходов.

Для использования технологии магнитного охлаждения необходимы разработка и исследование новых материалов, которые реализуют значительные магнитокалорические свойства в области более низких или более высоких температур по сравнению с гадолинием. Такими свойствами обладают редкоземельные интерметаллические соединения. Класс соединений типа  $RT_2$  ( $R$  – РЗМ,  $T$  –  $3d$ -переходный металл) с кристаллической структурой фаз Лавеса интересен тем, что в нем в сравнительно слабых магнитных полях, наряду с большим МКЭ, наблюдается другое важное явление – гигантская магнитострикция, что может значительно расширить область применения таких материалов. Возможность проведения сложных замещений в редкоземельной подрешетке, а также в подрешетке  $3d$  - переходного металла позволяет создавать материалы, у которых кривые температурной зависимости магнитострикции и МКЭ имеют уникальную форму. Использование комбинированных рабочих тел магнитных рефрижераторов, сделанных из сплавов близких по составу, дает возможность оптимизировать функциональные характеристики хладагента. В связи с вышеизложенным, сформулированы основные цели и задачи данной диссертационной работы.

### **Цель и задачи исследования**

Цель диссертационной работы заключается в установлении закономерностей влияния гидрирования на структуру и магнитокалорические свойства редкоземельных металлов - Gd, Tb и Dy, а также в установлении связи состава многокомпонентных сплавов со структурой фаз Лавеса с

их магнитными свойствами, включая магнитокалорические. В качестве объектов были выбраны и исследованы материалы системы Gd-H, Dy-H и Tb-H, а также многокомпонентные составы  $RR'R''(Co,T)_2$  (R=Tb, Dy, Ho; T=Al, Fe).

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

1. Исследование структуры, температурных и полевых зависимостей намагниченности исходных РЗМ, а также образцов  $GdH_x$ ,  $DyH_x$  и  $TbH_x$ , определение температур магнитных фазовых переходов, построение и анализ магнитных фазовых диаграмм.

2. Исследование МКЭ образцов  $GdH_x$ ,  $DyH_x$  и  $TbH_x$  прямым и косвенным методом, сопоставление полученных величин МКЭ. Построение и анализ концентрационных зависимостей адиабатического изменения температуры ( $\Delta T_{ad}$ ) от содержания водорода.

3. Синтез поликристаллических сплавов  $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$  и  $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_{1.75}T_{0.25}$ , аттестация их фазового состава и структуры.

4. Комплексное исследование магнитных, магнестрикционных и магнитотепловых свойств полученных многокомпонентных сплавов  $RR'R''(Co,T)_2$  (R = Tb, Dy, Ho; T = Al, Fe). Исследование физических механизмов, ответственных за повышения температуры Кюри.

### **Научная новизна**

1. Установлено, что внедрение атомов водорода в кристаллическую решетку Gd с пониженным содержанием газообразующих примесей приводит к росту температуры Кюри и усилению обменных взаимодействий в парах Gd-Gd.

2. Проведен анализ влияния водорода на температуры магнитных фазовых переходов в образцах  $DyH_x$  и  $TbH_x$ , приготовленных с использованием тербия и диспрозия с пониженным содержанием газообразующих примесей, построены магнитные фазовые диаграммы.

3. Получены, с использованием прямого метода, полевые и температурные зависимости МКЭ гидрированных образцов  $GdH_x$ ,  $DyH_x$  и  $TbH_x$ . Выявлены закономерности влияния водорода на величину МКЭ.

4. Синтезированы новые многокомпонентные сплавы  $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$  и  $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_{1.75}T_{0.25}$  (T=Al, Fe). Проведены комплексные исследования намагниченности, теплоемкости, теплового расширения, магнестрикции, МКЭ прямым и косвенным методом. Определена зависимость величины МКЭ и типа фазового перехода от состава сплава. Выявлены сплавы с постоянным по величине МКЭ в заданной области температур.

5. Для сплава  $Tb_{0.15}(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{0.85}Co_2$  проведено измерение МКЭ прямым методом в сильных магнитных полях до 14 Тл, величина эффекта составила 8 К.

### **Теоретическая и практическая значимость**

Проведена проверка адекватности экспериментальных результатов по увеличению температуры Кюри в твердых растворах  $\alpha$ - $GdH_x$  при возрастании содержания водорода существующим современным теоретическим моделям. Полученные результаты могут помочь при выборе материала для рабочего тела рефрижератора при его использовании в технологии магнитного охлаждения. В частности, образцы твердых растворов  $\alpha$ - $GdH_x$  с близкими по величине значениями МКЭ, температуры Кюри которых варьируются в зависимости от содержания водорода, являются важными для разработки рабочих тел рефрижераторов с каскадным циклом магнитного охлаждения.

Полученные в настоящей работе результаты влияния различных замещений, как в редкоземельной подрешетке, так и в подрешетке кобальта в соединениях типа  $RCo_2$  углубляют представления о роли атомов разного типа в формировании структуры и свойств. Эти результаты также использованы для проверки теоретической модели, описывающей особенности электронной

структуры многокомпонентных сплавов  $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_{1.75}Al_{0.25}$ . Связь МКЭ и магнитострикционного эффекта в сплавах  $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$  делает данные интерметаллиды перспективными в качестве многофункциональных материалов для применения в электронике, автоматике, медицине.

### **Методология и методы исследования**

При выполнении диссертационной работы использованы различные методы и средства, включающие: исследования структуры методом рентгеноструктурного анализа и атомно-силовой микроскопии (АСМ); комплексные исследования полевых и температурных зависимостей намагниченности в широком интервале магнитных полей и температур; дилатометрические измерения теплового расширения и магнитострикции; исследования теплоемкости в магнитном поле, а также при его отсутствии; измерения магнитокалорического эффекта прямым методом; расчет величины МКЭ косвенными методами, расчеты электронной структуры.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Полученные данные прямых измерений МКЭ для Gd, Tb и Dy после гидрирования. Обнаруженная зависимость величины МКЭ от содержания водорода и структурного состояния образцов. Построенные магнитные фазовые диаграммы для образцов  $GdH_x$ ,  $DyH_x$  и  $TbH_x$  на основании данных термомагнитного анализа.

2. Анализ данных комплексных исследований структуры, теплового расширения, теплоемкости, намагниченности и магнитострикции сплавов  $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$  в широкой области температур, включающей температуры Кюри, значения которых варьируются от 109 до 231 К.

3. Полученные данные прямых и косвенных измерений МКЭ в области магнитных фазовых переходов первого и второго рода в сплавах  $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$ . Полученные концентрационные зависимости величины МКЭ от содержания Tb.

4. Данные о влиянии замещения атомов Co на атомы Al в сплавах  $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_{1.75}Al_{0.25}$  на величину МКЭ, температуру магнитного фазового перехода, его тип, а также на кристаллическую и электронную структуру.

5. Данные о влиянии замещения атомов Co атомами Fe на структуру и магнитокалорические свойства системы сплавов  $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_{1.75}Fe_{0.25}$ , которая представляется перспективной при ее использовании в качестве рабочего тела магнитного рефрижератора в области повышенных температур (340-370 К).

### **Достоверность результатов**

Достоверность результатов достигается за счет применения всесторонней аттестации образцов, использования современного высокоточного исследовательского оборудования, согласования полученных результатов с уже имеющимися в литературе данными для тех соединений, для которых такая информация имеется, представления и обсуждения результатов на научных мероприятиях различного уровня, а также их опубликования в рецензируемых научных международных и российских журналах. Использование различных физических методов исследования, в ряде случаев дополняющих друг друга, повышает обоснованность сделанных выводов.

### **Апробация работы**

Результаты работы докладывались на следующих конференциях и симпозиумах: Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Функциональные

наноматериалы и высокочистые вещества», г. Суздаль, 2012, 2014, 2016 г.; Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», г. Москва, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016 г.; 10<sup>th</sup> Prague Colloquium on f-Electron System, Prague, August 21-24, 2012; XX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2013», г. Москва, 8-13 апреля 2013 г.; V Euro-Asian Symposium “Trends in MAGnetism”: Nanomagnetism, EASTMAG-2013, September 15-21, 2013 г.; V Всероссийская конференция по наноматериалам НАНО-2013, г. Звенигород, 23-27 сентября 2013 г., IEEE International Magnetics Conference, INTERMAG Europe 2014, Dresden, May 4-8, 2014; XXI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2014», г. Москва, 7-11 апреля 2014 г.; Moscow International Symposium on Magnetism MISM-2014, Moscow, 29 June-3 July 2014; XV Всероссийская конференция, VIII Школа молодых ученых «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение», г. Нижний Новгород, 26-29 мая 2015 г., XX Международная конференция по постоянным магнитам, г. Суздаль, 21-25 сентября 2015 г.; Third Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials ASCO-NANOMAT 2015, Vladivostok, August 19-26, 2015; XX International Conference on Magnetism ICM 2015, Barcelona, July 5-10, 2015; XXIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2016», г. Москва, 11-15 апреля 2016 г.; VII Байкальская Международная конференция «Магнитные материалы. Новые технологии» BICMM 2016, г. Иркутск, 22-26 августа 2016 г.; VI Euro-Asian Symposium «Trends in Magnetism» EASTMAG-2016, Krasnoyarsk, August 15-20, 2016. Также часть результатов по материалам работы была доложена на семинаре в Международной лаборатории сильных магнитных полей и низких температур (г. Вроцлав, 2015 г.).

#### **Личный вклад автора**

Выбор темы, постановка задач, планирование работы и обсуждение полученных результатов проводились автором совместно с научным руководителем. Все экспериментальные данные были получены лично автором либо с его непосредственным участием. Лично автором проведена интерпретация экспериментальных и теоретических данных. Измерение зависимостей теплового расширения, магнитострикции, намагничённости, МКЭ прямым методом в сильных магнитных полях проводились автором при поддержке коллектива Международной лаборатории сильных магнитных полей и низких температур (г. Вроцлав, Польша).

#### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 145 страницах машинописного текста, содержит 91 рисунок и 28 таблиц. Список цитированной литературы состоит из 200 наименований.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы цель и задачи диссертационной работы. Показаны научная новизна и практическая значимость полученных результатов, методология и методы исследования. Представлены положения, выносимые на защиту. Приведены сведения об апробации работы, публикациях по теме диссертации, личном вкладе автора, а также структуре и объеме работы.

**В первой главе** дан обзор литературных данных о теоретических основах описания явления МКЭ и классификация фазовых переходов. Представлены сведения о кристаллической структуре и физических свойствах Gd, Dy, Tb, а также их твердых растворов с водородом,

дигидридов и тригидридов. Представлены имеющиеся в литературе данные о кристаллической структуре соединений типа фаз Лавеса, их магнитных, магнитострикционных и магнитокалорических свойствах. Описано влияние замещений в редкоземельной и кобальтовой подрешетке на эти свойства.

**Во второй главе** описаны способы приготовления образцов, аппаратура и методики измерения физических свойств. В данной работе исследуются образцы дистиллированного гадолиния, тербия и диспрозия с низким содержанием газообразующих примесей [5]. Высокочистые редкоземельные металлы были получены сотрудниками ИМЕТ РАН О.Д. Чистяковым и Н.Б. Кольчугиной. Для получения твердых растворов водорода в Gd, Tb и Dy использовалась установка типа Сивертса с водородом (примесное содержание  $<10^{-3}$ - $10^{-4}$  об.%), подаваемым под давлением до 0.1 МПа (выполнено совместно с Г. Друлисом и А. Хакимер (ИНТиСИ ПАН)). Количество поглощенного водорода было определено путем измерения изменения давления в камере реактора после завершения реакции. Точность определения концентрации водорода составляет 0.02 атома водорода на формульную единицу (ат.Н/форм.ед.). Синтез сплавов  $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$  и  $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_{1.75}T_{0.25}$  (T=Al, Fe) с использованием РЗМ контролируемой степени чистоты проводился в дуговой электропечи фирмы Leybold-Heraeus в атмосфере гелия при избыточном давлении в камере равном 0.1 МПа (выполнено совместно с И.П. Канавцом (ИМЕТ РАН)). С целью получения однородных по фазовому составу материалов был проведен гомогенизирующий отжиг в вакуумированных кварцевых ампулах при температуре 800 °С в течение 1 месяца. Для проведения фазового анализа исследуемых материалов осуществлялись рентгеновские съёмки образцов на дифрактометре Ultima IV фирмы Rigaku с излучением  $Cu_{K\alpha}$ . Качественный и количественный фазовый анализ проводили с использованием программного комплекса PDXL фирмы Rigaku интегрированной с международной базой данных ICDD. Температурные изменения дифрактограмм были изучены с использованием фильтрованного  $Mo_{K\alpha}$  излучения на рентгеновском дифрактометре SuperNova (Agilent), снабженном низкотемпературной приставкой COBRA в диапазоне температур 110-250 К. АСМ изображения поверхности исследуемых образцов получены при комнатной температуре на воздухе в резонансном режиме работы сканирующего электронного микроскопа Smena-A, изготовленного на платформе Solver (НТ-МДТ). Результаты сканирования обрабатывались программным модулем обработки изображений Image Analysis 2.1.2, встроенным в программный пакет Nova RC1 (1.0.26.1440). Термомагнитный анализ был выполнен на магнитометре с шаговым двигателем в слабом магнитном поле 0.02-0.03 Тл в интервале температур 4.2-350 К. Полевые и температурные зависимости намагниченности измеряли с помощью стандартного СКВИД-магнитометра (Quantum Design, США) в полях до 5 Тл и области температур 4.2-400 К, а также с помощью биттеровского магнита в полях до 14 Тл. Тепловое расширение, продольную и поперечную магнитострикцию образцов измеряли в сверхпроводящем соленоиде «Oxford Instruments» с использованием дилатометрической вставки при температурах от 4.2 К до 250 К и в полях до 10 Тл. Теплоемкость была измерена в диапазоне 4.2-300 К в нулевом магнитном поле и в поле 0.5, 1.5 или 1.8 Тл релаксационным методом на установке PPMS 14 (Quantum Design, США). МКЭ был измерен в полях до 1.8 Тл и области температур 80-360 К прямым методом с использованием термодпары медь-константан, зажатой между двумя образцами в форме пластин (размер  $1 \times 4 \times 8$  мм) с использованием установки MagEq MMS 901. Зависимости МКЭ от магнитного поля ( $\Delta T_{ad}$  (H)) были получены при скорости развертки магнитного поля 0.05-6 Тл/с в автоматическом и ручном режимах.

**В третьей главе** приведены экспериментальные результаты исследования температурных и полевых зависимостей намагниченности и МКЭ прямым и косвенным методом исходных и гидрированных образцов Gd, Tb и Dy.

Образцы Gd для настоящего исследования, а также для последующей процедуры гидрирования были вырезаны из центральной части дистиллята в форме пластин размером  $1 \times 4 \times 8$  мм, как показано на рисунке 1а (образец 1 – образец, плоскость которого совпадает с направлением роста дистиллята, образец 2 – образец, плоскость которого перпендикулярна направлению роста дистиллята). Также механически был выделен образец Gd в форме иглы из периферийного участка дистиллята, представляющего собой плотно сросшиеся кристаллы (образец 3, здесь и далее по тексту). Данные рентгеноструктурного анализа показывают, что дистиллированный Gd, а также полученные твердые растворы водорода в гадолинии  $\alpha\text{-GdH}_x$  (где  $x$  – атомное соотношение H/Gd) являются однофазными, имеют гексагональную плотноупакованную кристаллическую структуру (пространственная группа  $P6_3/mcc$ ) и их структурные характеристики (Таблица 1) хорошо согласуются с литературными данными [3,4].

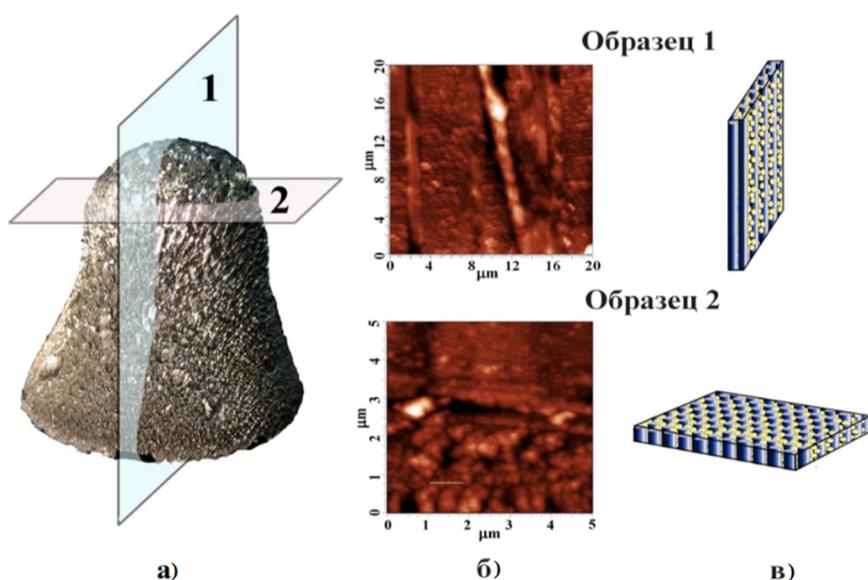


Рисунок 1 – Внешний вид дистиллята гадолиния со схематично показанными разрезами для образца 1 и образца 2 (а), АСМ-изображения морфологии поверхности образца 1 (сканирование  $20 \times 20$  мкм) и образца 2 (сканирование  $5 \times 5$  мкм) (б), схематическое изображение морфологии образцов 1 и 2 (в).

Таблица 1. Параметры кристаллической решетки и объем элементарной ячейки Gd и  $\alpha\text{-GdH}_x$

Материал	$a$ , нм	$c$ , нм	$c/a$	$V$ , нм <sup>3</sup>
Gd	0.3636	0.5782	1.588	0.0659
$\alpha\text{-GdH}_{0.1}$	0.3640	0.5778	1.587	0.0663
$\alpha\text{-GdH}_{0.2}$	0.3646	0.5783	1.586	0.0666

Введение водорода в кристаллическую решетку гадолиния приводит к увеличению параметров кристаллической решетки. Увеличение объема элементарной ячейки при гидрировании составило  $\Delta V/V \sim 1\%$  для твердого раствора  $\alpha\text{-GdH}_{0.2}$ . Рентгеноструктурный анализ показал, что образец  $\alpha\text{-GdH}_{0.22}$  содержит примесь фазы  $\text{GdH}_2$ . В работе [6] утверждается, что однофазные твердые растворы  $\alpha\text{-GdH}_x$  могут быть сформированы до концентрации водорода 0.35 H/Gd. Тем не менее настоящее исследование и доступные литературные данные [7] показывают, что при подготовке твердых растворов довольно трудно избежать образования  $\beta$ -фазы дигидрида  $\text{GdH}_2$  при увеличении содержания водорода в  $\alpha\text{-GdH}_x$  ( $x > 0.2$ ).

Исследование морфологии поверхности дистиллированного Gd методом атомно-силовой микроскопии в контактном режиме выявило наличие сложной структуры, состоящей из кристаллов, ориентированных вдоль направления роста дистиллята, с поперечным размером от 0.5 до 2.5 мкм, внедренных в мелкозернистую матрицу с размером зерен от 30 до 100 нм (проводилось совместно с Т.П. Каминской (МГУ)). Рисунки 1б и 1в показывают АСМ-изображения морфологии поверхности дистиллированного Gd со схематическими изображениями структуры обоих типов образцов.

Исследование морфологии поверхности образца 3 дистиллированного Gd в форме иглы проводилось в полуконтактном режиме. Обнаружено, что образец состоит из кристаллитов со средним размером зерна 200 нм, образующих столбчатую структуру, которая показана на рисунке 2а. На рисунке 2б и 2в представлено трехмерное изображение поверхности образца 3 и поперечного сечения поверхности образца вдоль линии S1 (см. рисунок 2а) соответственно.

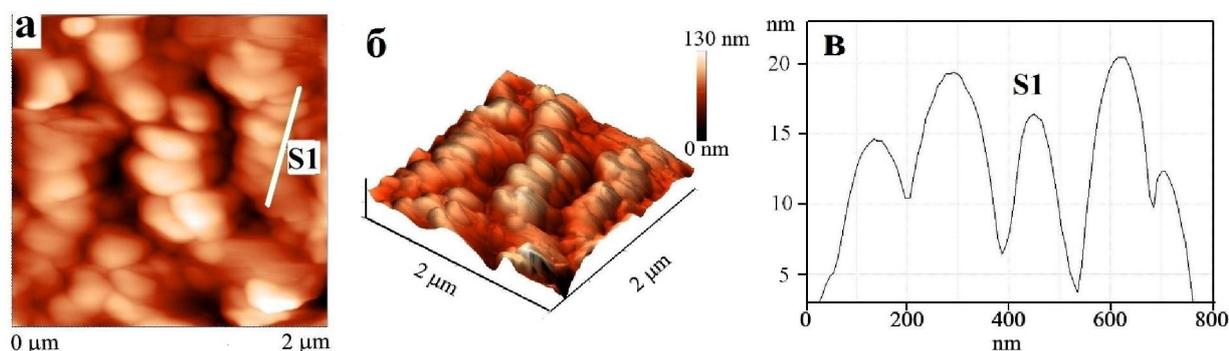


Рисунок 2 – АСМ-изображение морфологии поверхности образца 3 (сканирование  $2 \times 2$  мкм) (а), трехмерное изображение поверхности (б), профиль поперечного сечения поверхности образца, выполненный вдоль линии S1 (0.773 мкм) (в).

Исследование твердых растворов  $\alpha$ -GdH<sub>x</sub> методом АСМ выявило наличие аналогичной с исходными образцами 1-3 структуры. Установлено, что размер зерен в твердых растворах водорода в гадолинии увеличился до 400-500 нм в результате нагрева во время проведения процедуры гидрирования.

Температурные и полевые зависимости намагниченности были измерены на образцах 1-3 гадолиния, а также для их твердых растворов  $\alpha$ -GdH<sub>x</sub>. Температуры Кюри ( $T_C$ ) исследуемых образцов были определены по пику производной кривой намагниченности  $dM(T)/dT$ , а также методом Белова-Арротта путем построения зависимостей  $H/M=f(M^2)$ , где  $M$  – намагниченность,  $H$  – магнитное поле. Кривые Белова-Арротта, используемые для определения  $T_C$  из данных  $M(H)$ , позволяют однозначно установить увеличение  $T_C$  для всех образцов Gd. В качестве примера на рисунке 3 приведены такие кривые для Gd. Температура Кюри дистиллированного Gd составила  $290.8 \pm 0.2$  К. Влияние добавки водорода на  $T_C$  образцов  $\alpha$ -GdH<sub>x</sub> показано на рисунке 4. Как видно на зависимости  $T_C(x)$ , температура Кюри возрастает примерно на 5 К при увеличении атомного соотношения  $x$  от 0 до 0.2.

Проведенное измерение величины МКЭ дистиллированного Gd и твердых растворов  $\alpha$ -GdH<sub>x</sub> показало, что значения адиабатического изменения температуры ( $\Delta T_{ad}$ ) различаются для образцов 1 и 2. Как показано на рисунке 5, для образца 1 максимальный эффект составляет  $\Delta T_{ad} = 4.9$  К при изменении магнитного поля от нуля до 1.8 Тл. Образец 2 при тех же условиях измерения показывает эффект на 0.5 К меньше, что намного превышает ошибку эксперимента ( $\pm 0.05$  К).

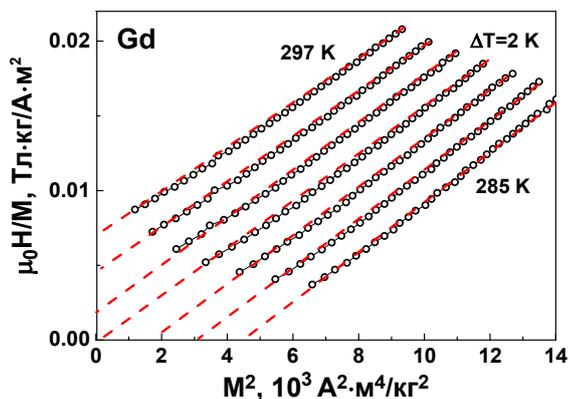


Рисунок 3 – Кривые Белова-Арротта для Gd в непосредственной близости от  $T_C$ .

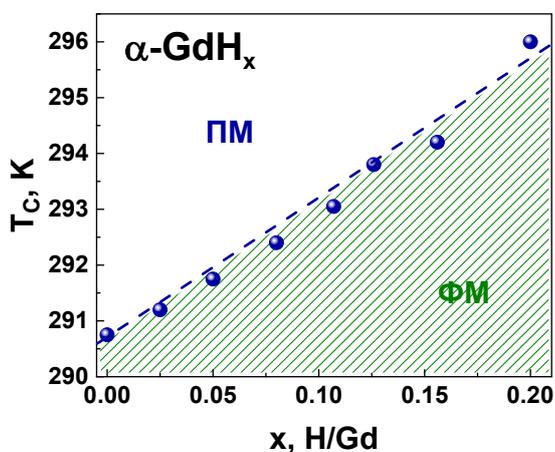


Рисунок 4 – Концентрационная зависимость температуры Кюри от содержания водорода ( $x$ ) в  $\alpha$ -GdH<sub>x</sub>.

температуре (см. вставку к рисунку 5).

Для того чтобы исследовать физические механизмы, ответственные за повышение температуры Кюри, вызванные внедрением водорода в кристаллическую структуру Gd, были проведены расчеты из первых принципов (совместно с С. Хмелевским (Венский ТУ)). Два из наиболее сильных взаимодействий в гадолинии, характеризующиеся величинами обменных интегралов  $J_1$  и  $J_2$ , показаны на вставке к рисунку 5. Локализованный характер магнитных моментов и слабая магнитная анизотропия делает Gd гайзенберговской системой, которая описывается в простейшем случае взаимодействием двух локализованных магнитных моментов. При проведении теоретических расчетов были использованы экспериментально полученные значения отношения  $c/a$  ГПУ структуры для Gd и  $\alpha$ -GdH<sub>0.2</sub> (см. таблицу 1).

Положение максимума  $\Delta T_{ad}(T)$  для обоих образцов и, следовательно, их  $T_C$  совпадают. Полученные результаты свидетельствуют о том, что МКЭ дистиллированного Gd зависит от структурных особенностей материала. Для образца 3 величина эффекта определялась косвенным методом и составила  $-\Delta S_M = 5.8$  Дж/кг·К.

Влияние примеси водорода на  $\Delta T_{ad}$  показано на рисунке 5. В образце 2 гадолиния наблюдается увеличение МКЭ от 4.4 К до 4.9 К с увеличением концентрации водорода в нем от 0 до 0.2 H/Gd. В твердых растворах  $\alpha$ -GdH<sub>x</sub> после проведения процедуры гидрирования наблюдается расширение области фазового перехода ферромагнетизм-парамагнетизм. Расширение пика  $\Delta T_{ad}(T)$  в области  $T_C$  отражается на хладоемкости материала (RCP), которая описывается выражением  $RCP = |\Delta S_M|^{max} \cdot \delta T_{FWHM}$ , где  $\Delta S_M^{max}$  – максимальное изменение энтропии,  $\delta T_{FWHM}$  – полная ширина пика на половине максимума температурной зависимости изменения энтропии. Для гидрированного образца 2 ( $\alpha$ -GdH<sub>0.2</sub>) RCP показала рост не менее чем на 20% по сравнению с дистиллированным Gd. Данный факт может иметь большое значение при создании охлаждающей системы на основе  $\alpha$ -GdH<sub>x</sub>, в которой две основные характеристики магнитокалорического материала  $T_C$  и  $\Delta T_{ad}$  могут быть настроены одновременно. Кроме того, гадолиний, как материал, претерпевающий фазовый переход второго рода при  $T_C$ , имеет минимальный гистерезис по

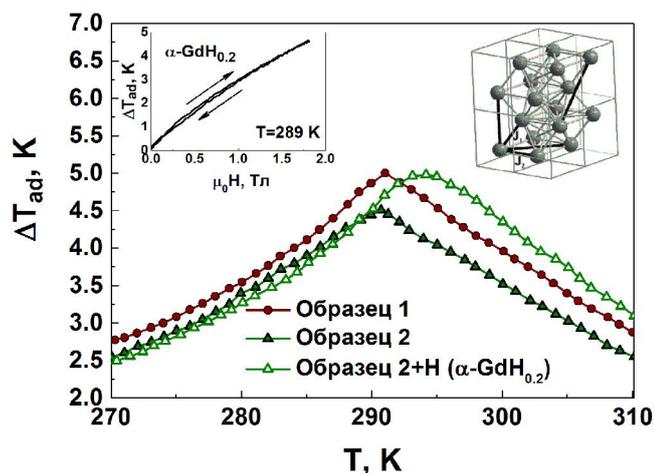


Рисунок 5 – Температурная зависимость МКЭ дистиллированного гадолиния для образцов 1, 2 и твердого раствора  $\alpha\text{-GdH}_{0.2}$  в поле 1.8 Тл. На вставке: полевая зависимость МКЭ  $\alpha\text{-GdH}_{0.2}$  при 289 К и гексагональная кристаллическая структура Gd с указанными обменными интегралами  $J_1$  и  $J_2$  двух первых ближайших соседей.

РЗМ, в отличие от гадолиния, наблюдается два магнитных фазовых перехода. Первый переход типа порядок-беспорядок происходит из парамагнитного (ПМ) в магнитоупорядоченное антиферромагнитное (АФМ) состояние при температуре Нееля ( $T_N$ ) и второй переход типа порядок-порядок – из антиферромагнитного в ферромагнитное (ФМ) состояние при температуре  $\theta$ . Для обоих металлов ниже  $T_N$  характерно образование геликоидальных АФМ магнитных структур. Однако у диспрозия область существования антиферромагнитной фазы значительно шире ( $\sim 90$  К), чем в тербии ( $\sim 10$  К). Приложение внешнего магнитного поля  $H > H_{кр}$  (здесь  $H_{кр}$  – критическое магнитное поле) в области температур существования антиферромагнитной фазы приводит к разрушению магнитного состояния и образованию веерной магнитной структуры, а затем ФМ структуры [3].

Данные рентгеноструктурного анализа показывают, что дистиллированный Tb и Dy имеют гексагональную плотноупакованную кристаллическую структуру (пространственная группа  $R\bar{6}_3/mcs$ ). Полученные образцы  $\text{DyH}_x$  и  $\text{TbH}_x$  являются двухфазными. Помимо основной фазы твердого раствора  $\alpha\text{-RH}_x$  была обнаружена кубическая фаза  $\beta\text{-RH}_2$ , что подкрепляется информацией полученной из диаграммы состояния R-H [8]. Количественное содержание фазы дигрида  $\beta\text{-RH}_2$  в образцах согласуется с данными из диаграммы состояния R-H, например, для образца  $\text{DyH}_{1.2}$  содержание фазы  $\beta\text{-DyH}_2$  составляет 66 %. Данные о предельной концентрации водорода в твердых растворах тербия и диспрозия при комнатной температуре отсутствуют в литературе. Обнаружено, что повышение концентрации водорода в образцах до  $x=0.5\text{-}0.6$  приводит к увеличению объема элементарной ячейки на величину  $\Delta V/V \sim 0.2\%$  после чего объем практически не меняется. Исследование морфологии поверхности Tb и Dy методом АСМ не выявило наличие таких особенностей структуры как в гадолинии. В данных РЗМ структура состоит из зерен размером 200-300 нм, образующих столбчатую структуру с ориентацией вдоль направления роста дистиллята.

Для Tb, Dy и образцов  $\text{TbH}_x$ ,  $\text{DyH}_x$  после гидрирования определены температуры магнитных фазовых переходов из данных термомагнитного анализа в поле 0.02 Тл. Присутствие

Абсолютное значение  $T_C$  было получено в приближении среднего поля из уравнения  $k_B \cdot T_C = 3/2 \cdot J_0$ , где полный эффективный обменный интеграл  $J_0$  представляет собой сумму  $J_0 = \sum_i J_{0i}$ . Введение 0.2 H/Gd изменяет объем элементарной ячейки на  $\Delta V/V=1\%$ , при этом рассчитанные значения магнитных моментов, приходящихся на атом Gd, изменяются незначительно с  $7.459 \mu_B/\text{Gd}$  до  $7.461 \mu_B/\text{Gd}$ . Обменные интегралы для Gd равны  $J_1=2.49$  мэВ,  $J_2=2.70$  мэВ, а для  $\text{GdH}_{0.2}$  –  $J_1=2.50$  мэВ,  $J_2=2.72$  мэВ. Установлено, что разница в величине  $T_C$  чистого Gd и  $\text{GdH}_{0.2}$  составляет 4.5 К. Такой рост температуры Кюри хорошо согласуется с экспериментально полученными данными (см. рисунок 4).

Следующий этап работы связан с исследованием структуры и магнитных свойств, дистиллированных Tb и Dy, а также образцов  $\text{DyH}_x$  ( $x=0.1, 0.2, 0.5, 0.7, 0.9, 1.2$ ) и  $\text{TbH}_x$  ( $x=0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.2$ ). В этих

антиферромагнитной фазы  $\beta$ -TbH<sub>2</sub> и  $\beta$ -DyH<sub>2</sub> не оказывает особое влияние на характер зависимости  $M(T)$  из-за их низких температур упорядочения ( $T_N=17$  К,  $T_N=3.5$  К соответственно [9]). Установлено, что поглощение водорода Tb и Dy приводит к незначительному снижению температур  $T_N$  и  $\theta$ . На рисунке 6 приведены концентрационные зависимости температуры Нееля и температуры перехода из АФМ в ФМ состояния от содержания водорода ( $x$ ) в TbH<sub>x</sub> (а) и DyH<sub>x</sub> (б). Изменение температур фазовых переходов в гидрированных образцах TbH<sub>x</sub> находилось в пределах 1 К при изменении концентрации водорода от 0 до 1.2 Н/Тб. Температура Нееля образцов DyH<sub>x</sub> уменьшалась со 184 до 182 К, а температура  $\theta$  – с 94 до 89 К при изменении  $x$  от 0 до 1.2 Н/Dy. Вариации температур фазовых переходов РЗМ в интервале 1-5 К приводились ранее в литературе и объяснялись различной чистотой металла. Таким образом, видно, что в Tb и Dy после гидрирования наблюдается два магнитных фазовых перехода, как и в исходных металлах, а введение водорода не оказывает сильного влияния на температуры магнитного упорядочения.

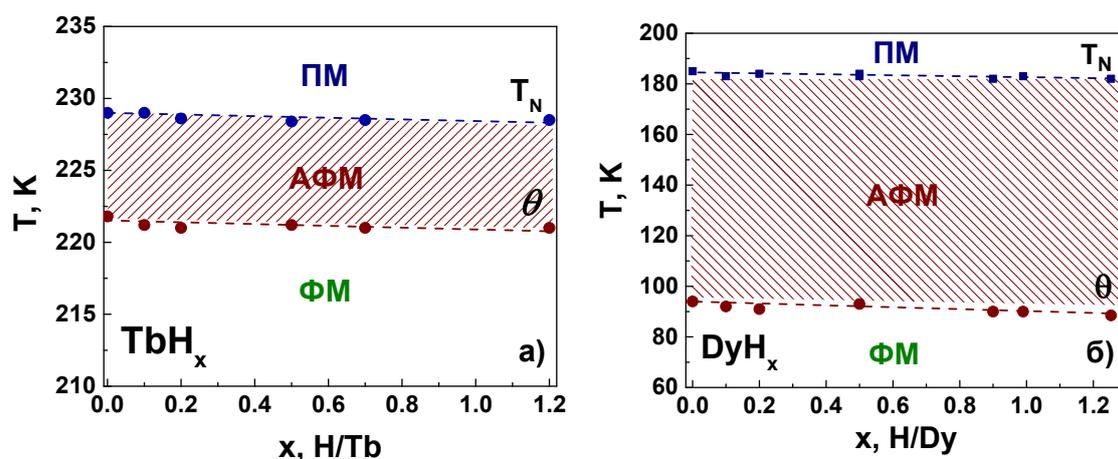


Рисунок 6 – Концентрационные зависимости температуры Нееля ( $T_N$ ) и температуры  $\theta$  от содержания водорода ( $x$ ) в TbH<sub>x</sub> (а) и DyH<sub>x</sub> (б), полученные в поле 0.02 Тл.

Исследование магнитокалорических свойств Tb и Dy, а также DyH<sub>x</sub> и TbH<sub>x</sub> проведено прямым и косвенным методом. Для образцов, вырезанных вдоль и поперек направления роста дистиллята, анизотропия МКЭ не наблюдалась. Установлено, что в Tb и Dy значительный магнитокалорический эффект наблюдается не только около перехода типа порядок-беспорядок при  $T_N$ , но и при переходе типа порядок-порядок вблизи температуры  $\theta$ .

На рисунке 7 приведены зависимости  $\Delta T_{ad}(T)$ , полученные прямым методом, при изменении магнитного поля от 0 до 1.8 Тл для образцов TbH<sub>x</sub>. Исследования показали, что в слабых магнитных полях  $\mu_0 H < 0.03$  Тл МКЭ тербия отрицателен в области температур от 225 К до 227 К. Наличие отрицательного МКЭ характерно для антиферромагнетиков, в которых повышение внешнего магнитного поля приводит к полному разрушению антиферромагнитной структуры. Максимум на кривой температурной зависимости МКЭ вблизи  $T=231$  К обусловлен магнитным фазовым переходом из ФМ состояния в ПМ. На вставке к рисунку 7 показано, что увеличение содержания водорода в образцах TbH<sub>x</sub> приводит к линейному уменьшению величины  $\Delta T_{ad}$ . Прямые измерения МКЭ диспрозия и его образцов с водородом в магнитных полях до 1.8 Тл показали, что максимальная величина МКЭ уменьшается от  $\Delta T_{ad}=1.5$  К до  $\Delta T_{ad}=0.9$  К при изменении  $x$  от 0 до 1.2 соответственно.

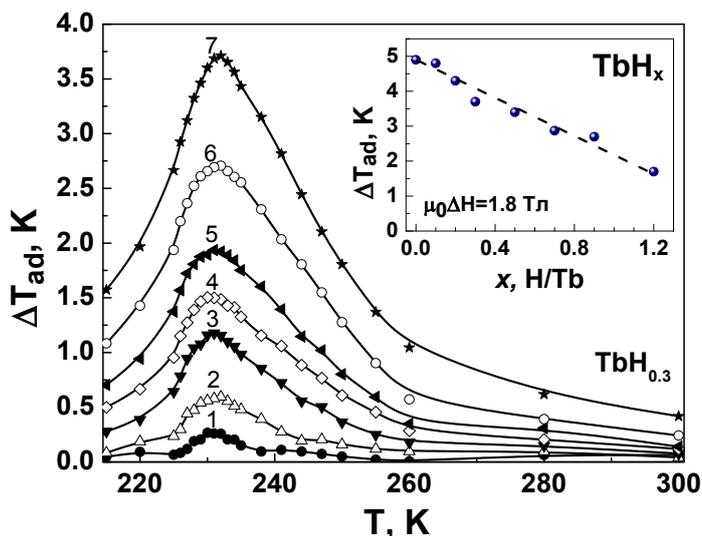


Рисунок 7 – Температурные зависимости МКЭ  $TbH_{0.3}$  в различных магнитных полях: 1 -  $\mu_0H=0.3$  Тл, 2 – 0.5 Тл, 3 – 0.8 Тл, 4 – 1 Тл, 5 – 1.2 Тл, 6 – 1.5 Тл, 7 – 1.8 Тл. На вставке: концентрационная зависимость максимального значения  $\Delta T_{ad}(x)$  в  $TbH_x$  в поле 1.8 Тл.

максимум в области  $T_N$  небольшой и практически совпадает по величине у исходного и гидрированного образца. В магнитных полях  $\mu_0H > 2$  Тл на зависимостях  $\Delta S_M(T)$  наблюдается увеличение пика в области температуры Нееля и различие в величине МКЭ Dy и  $DyH_{0.5}$  становится существенным. Данное обстоятельство согласуется с тем фактом, что ниже 180 К в диспрозии реализуется ФМ состояние в магнитных полях, превышающих критическое значение. В интервале температур от 90 до 145 К и магнитном поле равном 2 Тл наблюдается широкое плато. При усилении магнитного поля плато постепенно исчезает и появляется дополнительный максимум МКЭ при  $T=155-170$  К, обусловленный разрушением геликоидальной АФМ структуры. Во внешнем магнитном поле равном 10 Тл кривая  $-\Delta S_M$  для обоих образцов не выходит на насыщение, и величина пика составляет  $-\Delta S_M=35.7$  Дж/кг·К для Dy и  $-\Delta S_M=20.1$  Дж/кг·К для  $DyH_{0.5}$ . Таким образом, исследовано влияние гидрирования как на МКЭ, так и на температуры магнитных фазовых переходов для трех РЗМ с наиболее высокими температурами магнитного упорядочения.

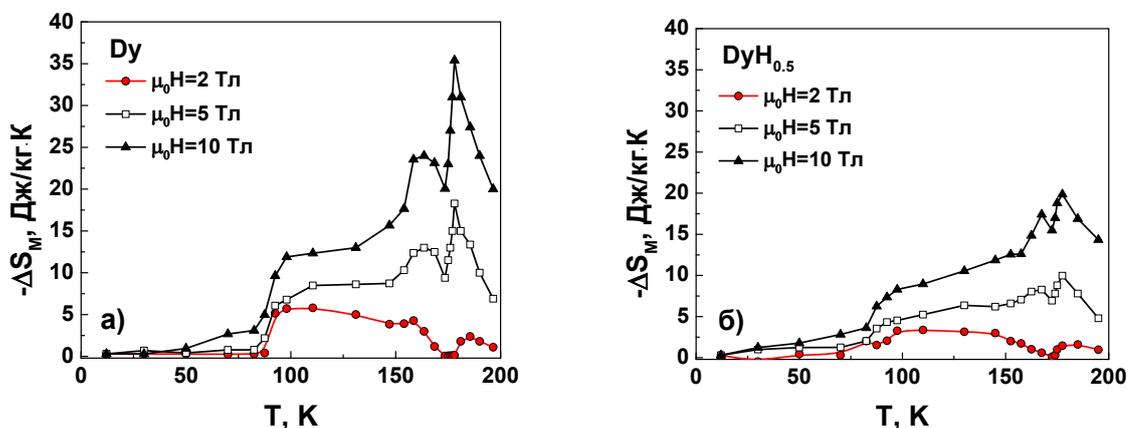


Рисунок 8 – Температурная зависимость  $-\Delta S_M$  диспрозия (а) и  $DyH_{0.5}$  (б) в различных магнитных полях.

Из экспериментальных данных полевых зависимостей намагниченности, полученных при различных температурах, была оценена величина МКЭ косвенным методом путем расчета изменения магнитной части энтропии  $\Delta S_M$  [10], используя соотношение Максвелла:

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H} = \int_{H_1}^{H_2} \left( \frac{\partial M(T,H)}{\partial T} \right)_H dH \quad (1)$$

На рисунке 8 приведены зависимости изменения энтропии от температуры для Dy (а) и твердого раствора  $DyH_{0.5}$  (б), измеренного в сильных магнитных полях до 10 Тл.

Величина приложенного внешнего магнитного поля играет важную роль при исследовании МКЭ в диспрозии. В слабых полях, где переход в ПМ состояние происходит из АФМ,

В четвертой главе приведены результаты комплексного исследования свойств многокомпонентных сплавов  $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$  ( $x=0, 0.15, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1$ ). Представлены данные о структуре, тепловом расширении, теплоемкости, намагниченности, магнитоупругости и МКЭ.

Для данной работы была синтезирована система сплавов методом дуговой плавки. Рентгеноструктурный анализ на порошковых образцах показал, что полученные сплавы, кроме состава с содержанием тербия  $x=0.8$ , являются однофазными (исследование выполнено совместно с А.Б. Михайловой (ИМЕТ РАН)). При комнатной температуре соединения кристаллизуются в кубическую структуру фаз Лавеса типа  $MgCu_2$  (пространственная группа  $Fd\bar{3}m$ ). Значение параметра решетки ( $a$ ) сплавов  $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$  приведено в таблице 2. Параметры решетки растут с увеличением содержания тербия в образцах. С целью выявления структурных изменений (искажений элементарной ячейки), возникающих в соединениях с кубической структурой, были получены рентгенограммы сплавов в широком интервале температур. На рисунке 9а приведены температурные зависимости параметров решетки и объема элементарной ячейки для сплава  $Tb_{0.3}Dy_{0.35}Ho_{0.35}Co_2$  в диапазоне температур 110-250 К. Установлено, что ниже 150 К наблюдаются ромбоэдрические искажения кристаллической решетки, сопровождающиеся резким увеличением объема элементарной ячейки от 0.370 до 0.373 нм<sup>3</sup>.

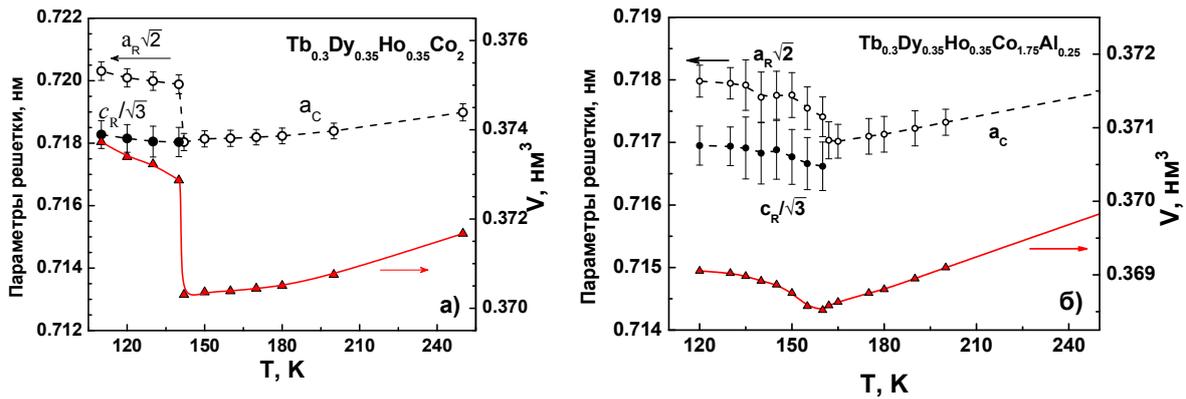


Рисунок 9 – Температурные зависимости параметров решетки ( $a_c$  - кубическая структура,  $a_R$  и  $c_R$  – ромбоэдрическая структура) и объема элементарной ячейки образца  $Tb_{0.3}Dy_{0.35}Ho_{0.35}Co_2$  (а),  $Tb_{0.3}Dy_{0.35}Ho_{0.35}Co_{1.75}Al_{0.25}$  (б).

Для определения температур магнитных фазовых переходов был проведен термомагнитный анализ. Данные о температурах Кюри приведены в таблице 2, а также на рисунке 10. Резкий характер поведения кривой  $M(T)$  вблизи температуры Кюри указывал на тип перехода первого рода. Этот вывод был подтвержден более точным расчетом. Полевые зависимости намагниченности в окрестности температуры Кюри были измерены с целью определения типа фазового перехода в  $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$  с использованием теории Ландау. Для переходов типа порядок-беспорядок согласно теории Ландау, примененной к магнитным системам, свободную энергию  $F$  можно разложить по степеням намагниченности  $M$ , где коэффициенты  $a(T)$ ,  $b(T)$ ,  $c(T)$  являются функциями от температуры

$$F = \frac{1}{2}a(T)M^2 + \frac{1}{4}b(T)M^4 + \frac{1}{6}c(T)M^6 + \dots - \mu_0MH. \quad (2)$$

Вблизи  $T_C$  из условия равновесия  $(\partial F / \partial M) = 0$  уравнение состояния (2), при пренебрежении членов более высокого порядка, запишется как

$$\mu_0H/M = a(T) + b(T)M^2 + c(T)M^4. \quad (3)$$

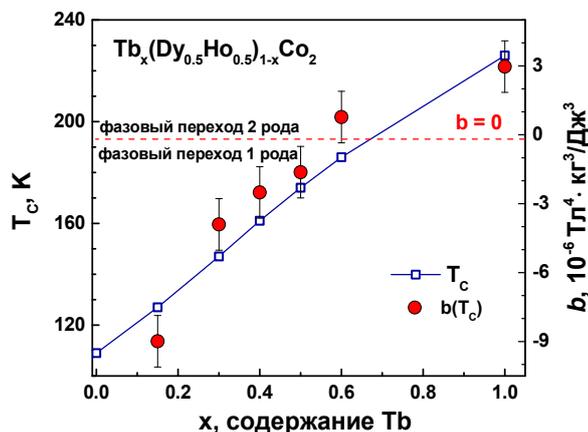


Рисунок 10 – Концентрационные зависимости температуры Кюри и коэффициента Ландау  $b(T_C)$  от содержания Tb ( $x$ ) в системе сплавов  $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$ .

Уравнение (3), примененное к экспериментальным данным намагниченности, позволяет получить температурные зависимости термодинамических коэффициентов  $a(T)$ ,  $b(T)$  и  $c(T)$ . Температура перехода ( $T_C$ ) определяется как температура, при которой  $a(T)$  имеет минимум. Термодинамическая теория [11] предполагает, что, если  $b(T_C)$  является отрицательным, то соединение претерпевает переход первого рода, при положительном  $b(T_C)$  наблюдается переход второго рода. Таким образом, для образцов  $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$  ( $x=0, 0.15, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 1$ ) были установлены типы фазовых переходов и на рисунке 10 приведена концентрационная зависимость значения коэффициента  $b(T_C)$ .

Граница между переходом первого и второго рода в этих многокомпонентных составах показана пунктирной линией. Сплавы  $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$  с концентрацией Tb меньше чем 0.6 демонстрируют фазовые переходы первого рода. Сплав с  $x = 0.6$  лежит на границе и, следовательно, он может демонстрировать свойства, характерные как для переходов первого, так и для переходов второго рода.

Таблица 2. Параметр кристаллической решетки ( $a$ ), температура Кюри ( $T_C$ ), температура СПП ( $T_{SR}$ ), величина МКЭ ( $\Delta T_{ad}$ ) и тип фазового перехода ФМ-ПМ (ФП) сплавов  $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$  и  $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_{1.75}T_{0.25}$  ( $T=Al, Fe$ )

Сплав	$a$ , нм	$T_C$ , К	$T_{SRT}$ , К	$\Delta T_{ad}$ , К ( $\mu_0\Delta H=1.8$ Тл)	Тип ФП
$Dy_{0.5}Ho_{0.5}Co_2$	0.7179	109	72	3.6	I
$Tb_{0.15}Dy_{0.425}Ho_{0.425}Co_2$	0.7183	130	-	3.1; 8 ( $\mu_0\Delta H=14$ Тл)	I
$Tb_{0.3}Dy_{0.35}Ho_{0.35}Co_2$	0.7190	146	80	2.7	I
$Tb_{0.4}Dy_{0.3}Ho_{0.3}Co_2$	0.7191	158	54	2.3	I
$Tb_{0.5}Dy_{0.25}Ho_{0.25}Co_2$	0.7193	169	42	2.2	I
$Tb_{0.6}Dy_{0.2}Ho_{0.2}Co_2$	0.7200	186	29	2.2	II
$TbCo_2$	0.7206	231	-	2.2	II
$Tb_{0.3}Dy_{0.35}Ho_{0.35}Co_{1.75}Al_{0.25}$	0.7194	155	68	0.9	II
$Tb_{0.4}Dy_{0.3}Ho_{0.3}Co_{1.75}Al_{0.25}$	0.7196	180	48	0.4	II
$Tb_{0.5}Dy_{0.25}Ho_{0.25}Co_{1.75}Al_{0.25}$	0.7193	182	41	0.4	II
$Tb_{0.3}Dy_{0.35}Ho_{0.35}Co_{1.75}Fe_{0.25}$	0.7211	358	55	0.9	II
$Tb_{0.4}Dy_{0.2}Ho_{0.2}Co_{1.75}Fe_{0.25}$	0.7221	370	38	0.9	II
$Tb_{0.5}Dy_{0.25}Ho_{0.25}Co_{1.75}Fe_{0.25}$	0.7231	360	23	1.0	II

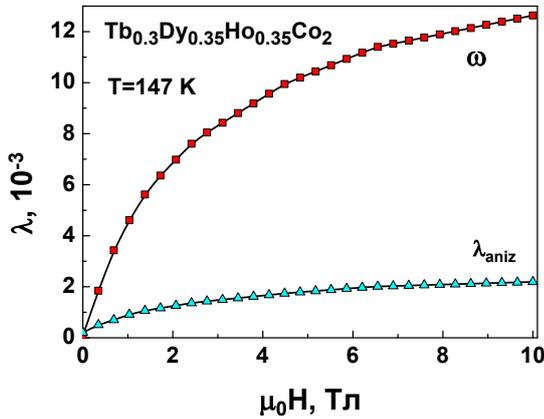


Рисунок 11 – Полевые зависимости объемной и анизотропной магнитострикции сплава  $Tb_{0.3}Dy_{0.35}Ho_{0.35}Co_2$  при температуре Кюри.

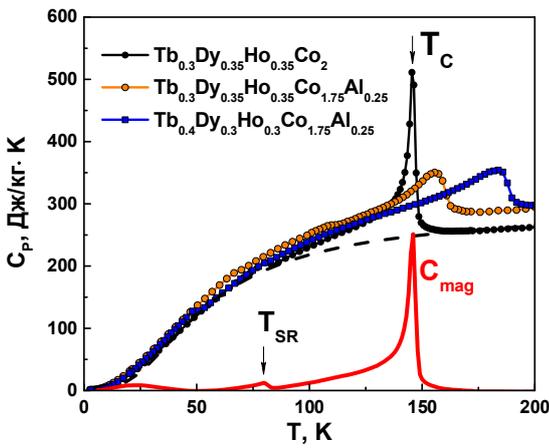


Рисунок 12 – Температурная зависимость теплоемкости сплавов  $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$  и  $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_{1.75}Al_{0.25}$ .

$Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$ , в то время как температура СПП ( $T_{SRT}$ ) уменьшается от 80 до 28 К (см. таблицу 2). Это связано с увеличением объема элементарной ячейки за счет ионов  $Tb^{3+}$ , имеющих больший радиус по сравнению с радиусом диспрозия и гольмия.

В данной работе также изучено изменение величины магнитострикции сплавов  $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$ . Для этого были проведены измерения полевых зависимостей продольной ( $\lambda_{||}$ ) и поперечной ( $\lambda_{\perp}$ ) магнитострикции при температурах от 4.2 К до 200 К и в полях до 8 Тл, а также рассчитана объемная ( $\omega$ ) и анизотропная ( $\lambda_{aniz}$ ) магнитострикция по следующим формулам:  $\omega = \lambda_{||} + 2\lambda_{\perp}$  и  $\lambda_{aniz} = 2/3(\lambda_{||} - \lambda_{\perp})$ . Величина объемной магнитострикции вблизи температуры Кюри составляет порядка  $10^{-3}$  для соединения  $Tb_{0.3}Dy_{0.35}Ho_{0.35}Co_2$ , а соотношение объемной к анизотропной магнитострикции составляет 10:1 (см. рисунок 11).

Данные о теплоемкости исследуемых образцов  $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$  были получены в широком интервале температур, включая парамагнитную область (совместно с Е.А. Терешинной (ИФ ЧАН)). На температурных зависимостях  $C_p$  установлено наличие ярко выраженных максимумов, соответствующих температурам Кюри сплавов (см. рисунок 12). Наличие СПП также подтверждается данными о теплоемкости для сплавов  $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$  с содержанием тербия  $x=0.3, 0.4, 0.5, 0.6$ . Была оценена величина магнитного вклада в теплоемкость, используя выражение:

$$C_p(T) = C_{ei}(T) + C_{ph}(T) + C_{mag}(T) = \gamma T + 9NR \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx + C_{mag} \quad (4)$$

Из данных полевых зависимостей намагниченности при температуре  $T = 4.2$  К определена величина спонтанной намагниченности и она составляет  $7.9 \mu_B/\text{форм.ед.}$  в сплавах  $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$ . Принимая во внимание антипараллельное расположение моментов РЗМ и Со, был оценен магнитный момент, индуцированный на атомах Со ( $M_{Co}$ ) в  $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$ , как  $\sim 1 \mu_B$ .

Это значение хорошо согласуется со значением  $M_{Co}$ , найденном в двойных соединениях типа  $RCO_2$  [12]. Проведено измерение теплового расширения сплавов  $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$ . Используя данные  $\Delta l/l(T)$  была оценена величина спонтанной объемной магнитострикции, возникающей при  $T_C$ , и она составила  $4.5 \cdot 10^{-3}$ . Тепловое расширение  $\Delta l/l(T)$  отражает на кривой все особенности, связанные как с магнитоструктурными, так и с магнитными переходами. Анализ коэффициента линейного теплового расширения  $\alpha(T)$  позволяет определить температуры этих переходов. Установлено, что составы с  $x=0.3, 0.4, 0.5, 0.6$  показывают два фазовых перехода. Кроме температуры Кюри, наблюдается спин переориентационный фазовый переход (СПП) при  $T_{SRT}$ . При увеличении концентрации Tb от  $x = 0.3$  до  $x = 0.6$ ,  $T_C$  возрастает от 146 до 186 К в

где  $C_{el}$  – электронный вклад,  $C_{ph}$  – фононный вклад,  $C_{mag}$  – магнитный вклад,  $\theta_D$  – температура Дебая,  $\gamma$  – коэффициент Зоммерфельда,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $N$  – число атомов на атомную единицу и  $x = \hbar\omega/k_B T$ . В качестве примера на рисунке 12 показаны вклады в теплоемкость для сплава  $Tb_{0.3}Dy_{0.35}Ho_{0.35}Co_2$ . Штриховая линия показывает электронный и фононный вклад, сплошная линия показывает магнитный вклад. Аппроксимация экспериментальных данных теплоемкости выражением  $C_p/T = \gamma + \beta T^2$  позволила оценить величину температуры Дебая и коэффициента  $\gamma$  в  $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$ .

Также проведено измерение теплоемкости образцов  $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$  в магнитном поле. Анализ подобных кривых позволяет определить величину МКЭ косвенным методом, используя уравнение

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H} = \int_0^T \left( \frac{C_p(T,H) - C_p(T,0)}{T} \right) dT, \quad (5)$$

где  $C(T,H)$  и  $C(T,0)$  теплоемкость, полученная при ненулевом и в нулевом магнитном поле, соответственно.

Наиболее распространенным подходом для измерения МКЭ косвенным путем является использование изотерм намагниченности, измеренных в непосредственной близости от перехода, и описываемое выражением (1). Данный метод также был применен в диссертационной работе.

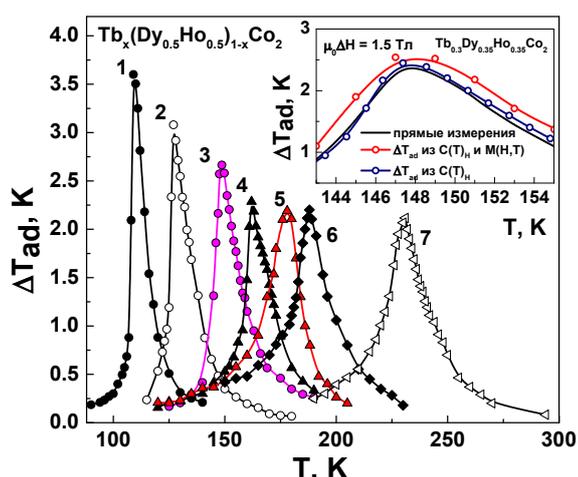


Рисунок 13 – Температурная зависимость МКЭ сплавов  $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$ : 1 –  $x=0$ , 2 –  $x=0.15$ , 3 –  $x=0.3$ , 4 –  $x=0.4$ , 5 –  $x=0.5$ , 6 –  $x=0.6$ , 7 –  $x=1$ . На вставке: сравнение значений  $\Delta T_{ad}(T)$  сплава  $Tb_{0.3}Dy_{0.35}Ho_{0.35}Co_2$  в поле 1.5 Тл, рассчитанных на основе данных по теплоемкости и используя комбинированные измерения намагниченности и теплоемкости.

Использование составов  $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$  в качестве хладагентов значительно повышает эффективность работы магнитного рефрижератора, работающего в режиме каскадного охлаждения, за счет увеличения области рабочих температур на 70 К.

В данной работе впервые был проведен эксперимент по измерению МКЭ прямым методом в сильных магнитных полях до 14 Тл. Для этого был отобран сплав  $Tb_{0.15}Dy_{0.425}Ho_{0.425}Co_2$  с высокими магнитокалорическими характеристиками. Величина адиабатического изменения

Для всех синтезированных образцов  $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$  МКЭ был измерен в адиабатических условиях путем записи начальной и конечной температуры ( $\Delta T_{ad}$ ) образцов, помещенных в магнитное поле. На рисунке 13 показаны зависимости МКЭ от температуры для сплавов  $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$ , измеренные прямым методом в непосредственной близости от соответствующих температур Кюри. Максимальный МКЭ в исследуемой системе наблюдается в образце  $Dy_{0.5}Ho_{0.5}Co_2$  и равен 3.6 К при изменении магнитного поля от 0 до 1.8 Тл. Замещение в редкоземельной подрешетке атомами Tb приводит к повышению  $T_C$  сплавов и снижению величины  $\Delta T_{ad}$ . Сплавы, демонстрирующие фазовый переход первого рода показывают линейное уменьшение МКЭ от содержания тербия в образцах, затем увеличение содержания Tb перестает влиять на величину МКЭ и он остается постоянным. Образцы с содержанием тербия  $x=0.4$ , 0.5 и 0.6 показывают МКЭ равный  $\Delta T_{ad} = 2.2$  К в поле  $\mu_0\Delta H=1.8$  Тл и сопоставимый по величине с  $TbCo_2$ .

температуры составила  $\Delta T_{ad}=8$  К в магнитном поле  $\mu_0\Delta H=14$  Тл. Величина МКЭ, измеренная прямым методом, для образцов системы  $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$  приведена в таблице 2.

Проведено сравнение значений МКЭ, полученных с помощью прямых и косвенных методов для  $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$ . Для оценки достоверности значений МКЭ, полученных с помощью косвенных методов, были рассчитаны абсолютные погрешности измерений в процессе численного интегрирования [10]. На вставке к рисунку 13 показано сравнение величины  $\Delta T_{ad}$  для сплава  $Tb_{0.3}Dy_{0.35}Ho_{0.35}Co_2$  с фазовым переходом первого рода с рассчитанными значениями МКЭ, используя данные теплоемкости (уравнение (4)), а также с результатами комбинированного метода расчёта с использованием намагниченности и данных  $C_p$  (уравнение (5)). Все расчетные значения  $\Delta T_{ad}$  находится в хорошем согласии с адиабатическим изменением температуры, полученным прямым методом. Данный факт обусловлен слабым полевым и температурным гистерезисом изученных сплавов.

**В пятой главе** исследовано влияние замещения атомов Со на атомы Al и Fe в сплавах  $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$  на кристаллическую и электронную структуру сплавов, тепловое расширение, теплоемкость, намагниченность и МКЭ. Выбор элементов замещения в подрешетке кобальта был обусловлен способностью Al и Fe повышать температуру Кюри в сплавах типа  $RCo_2$ .

Для данного исследования методом дуговой плавки были синтезированы две системы сплавов  $Tb_x(Ho_{0.5}Dy_{0.5})_{1-x}Co_{1.75}Al_{0.25}$  и  $Tb_x(Ho_{0.5}Dy_{0.5})_{1-x}Co_{1.75}Fe_{0.25}$  ( $x=0.3, 0.4, 0.5$ ). Рентгеноструктурный анализ показал, что сплавы с алюминием являются однофазными и кристаллизуются в кубическую структуру фаз Лавеса типа  $MgCu_2$  (пространственная группа  $Fd\bar{3}m$ ). Сплавы с железом помимо основной фазы типа  $MgCu_2$  содержат примесь гексагональной фазы стехиометрии  $RCo_3$  в следующем количестве: для состава с содержанием тербия  $x = 0.3 - 3\%$ ,  $x = 0.4 - 6\%$ ,  $x = 0.5 - 7\%$ . Частичное замещение атомов Со на атомы Al и Fe приводит к увеличению объема элементарной ячейки за счет их большего радиуса ( $R_{Al} = 0.143$  нм,  $R_{Fe} = 0.126$  нм) по сравнению с кобальтом ( $R_{Co} = 1.25$ ). Значение параметров решетки  $a$  сплавов  $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_{1.75}T_{0.25}$  ( $T=Al, Fe$ ) приведены в таблице 2. Для образцов  $Tb_x(Ho_{0.5}Dy_{0.5})_{1-x}Co_{1.75}Al_{0.25}$  были получены температурные зависимости параметров решетки. На рисунке 9б показаны температурные зависимости параметров решетки и объема элементарной ячейки образца  $Tb_{0.3}Dy_{0.35}Ho_{0.35}Co_{1.75}Al_{0.25}$ . Установлено, что у данных соединений ниже температуры Кюри, наблюдаются ромбоэдрические искажения кристаллической решетки, как и в исходных образцах без алюминия.

Для соединений  $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_{1.75}Fe_{0.25}$  и  $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_{1.75}Al_{0.25}$  был проведен термомагнитный анализ. Установлено, что замещение Fe и Al приводит к увеличению температуры Кюри и уменьшению температуры СПП (см. таблицу 2). Введение алюминия повышает  $T_C$  в среднем на 20 К, тогда как железо смещает соответствующую температуру перехода в область высоких температур в среднем на 200 К. Также обнаружено, что добавление Al или Fe приводит к изменению типа фазового перехода во всех образцах с первого на второй род. Изменение типа фазового перехода в исследуемых образцах подтверждается изменением характера кривой теплоемкости  $C_p(T)$  в области температуры Кюри – наблюдается уменьшение и расширение пика (см. рисунок 6).

МКЭ был измерен в  $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_{1.75}Fe_{0.25}$  и  $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_{1.75}Al_{0.25}$  ( $x=0.3, 0.4, 0.5$ ) прямым методом в адиабатических условиях в полях до 1.8 Тл. Замещение атомов Со на атомы Al и Fe в сплавах  $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$  уменьшает значение МКЭ. Кроме того, в системах  $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_{1.75}Al_{0.25}$  и  $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_{1.75}Fe_{0.25}$  МКЭ не показывает полевого гистерезиса. Характер кривых  $\Delta T_{ad}(T)$  значительно изменяется в Al- и Fe-содержащих образцах по сравнению с исходными сплавами. Во всех исследуемых сплавах с железом величина эффекта примерно одинакова и составляет в среднем  $\Delta T_{ad} \approx 1$  К при изменении магнитного поля от 0 до 1.8

Тл (см. рисунок 13а). На вставке к рисунку 14а показаны температурные зависимости  $\Delta T_{ad}(T)$  сплава  $Tb_{0.4}Dy_{0.3}Ho_{0.3}Co_{1.75}Fe_{0.25}$  в различных магнитных полях. На рисунке 14б показаны температурные зависимости МКЭ для  $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_{1.75}Al_{0.25}$  в непосредственной близости от соответствующих температур Кюри. Величина МКЭ для образца с  $x=0.3$  составила 0.9 К, а для образцов с  $x=0.4$  и  $0.5$  величина МКЭ уменьшается в 2 раза.

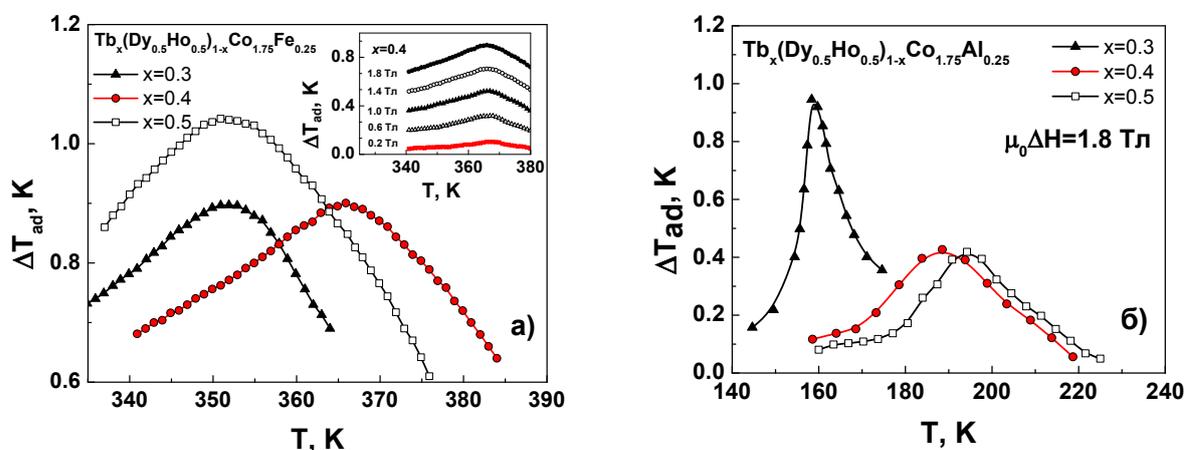


Рисунок 14 - Магнитокалорический эффект сплавов  $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_{1.75}Fe_{0.25}$  (а)  $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_{1.75}Al_{0.25}$  (б) в поле 1.8 Тл. На вставке: МКЭ сплава  $Tb_{0.4}Dy_{0.3}Ho_{0.3}Co_{1.75}Fe_{0.25}$  в различных магнитных полях.

Экспериментально полученные данные параметра решетки  $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$  и  $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_{1.75}Al_{0.25}$  ( $x=0.3, 0.4, 0.5$ ) были использованы для проведения расчета в рамках теории Иноуэ и Шимицу [11]. С целью изучения влияния частичного замещения Tb и Al на электронную структуру сплавов  $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$  был проведен расчет из первых принципов. Установлено, что электронная зонная структура Co не меняется при изменении содержания тяжелых РЗМ в случае увеличения содержания Tb в соединениях  $Tb_x(Ho_{0.5}Dy_{0.5})_{1-x}Co_{2-y}Al_y$  ( $y=0, 0.25$ ). Замещение Co на Al приводит к существенному увеличению плотности электронных состояний на уровне Ферми и росту  $T_C$  по сравнению с исходными сплавами, что хорошо согласуется с данными эксперимента.

Таким образом, в данной работе показано, что повышение температуры Кюри в соединениях со структурой фаз Лавеса возможно в результате проведения сложных замещений как в подрешетке РЗМ, так и в подрешетке кобальта. Наиболее эффективными замещающими компонентами является Fe для Co подрешетки, и Tb и Gd для РЗМ подрешетки. На рисунке 15 представлено сравнение магнитокалорических свойств трех систем сплавов  $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$ ,  $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_{1.75}Fe_{0.25}$  и  $Tb_{0.2}Dy_{0.8-x}Gd_xCo_2$ . Высокие значения МКЭ наблюдаются для системы  $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$ . При содержании тербия  $x>0.4$  величина МКЭ становится постоянной и равной  $\Delta T_{ad}=2.2$  К. Аналогично, в системе сплавов  $Tb_{0.2}Dy_{0.8-x}Gd_xCo_2$  величина МКЭ постоянна и, хотя температура Кюри достигает комнатных температур, значение МКЭ уменьшается в два раза ( $\Delta T_{ad}=1.2$  К). В области повышенных температур (340-370 К) постоянный по величине МКЭ демонстрирует серия сплавов  $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_{1.75}Fe_{0.25}$  со значением  $\Delta T_{ad}\approx 1$  К.

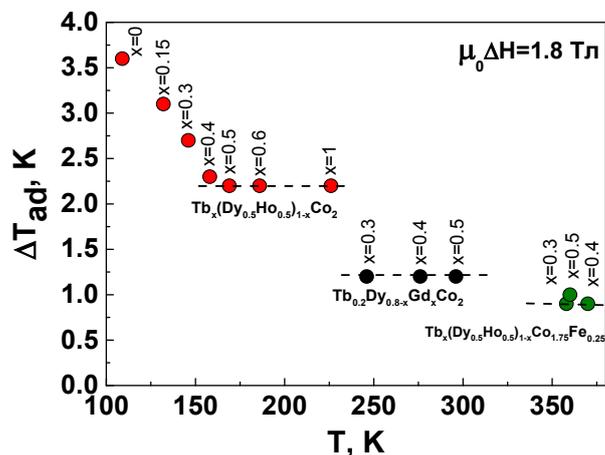


Рисунок 15 – МКЭ систем сплавов  $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$ ,  $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_{1.75}Fe_{0.25}$  и  $Tb_{0.2}Dy_{0.8-x}Gd_xCo_2$ .

Особенностью данной работы является комплексный подход к исследованию свойств, при котором помимо МКЭ измеряется величина магнитоэластических деформаций (см. рисунок 16). Из рисунка видно, что существует корреляция между величиной МКЭ и гигантской объемной магнитоэластикой.

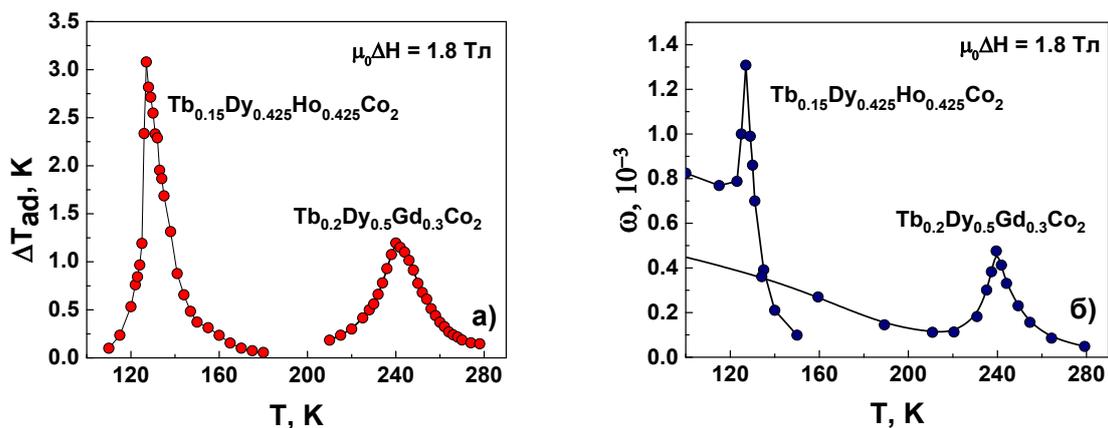


Рисунок 16 – Температурная зависимость МКЭ (а) и объемной магнитоэластики (б).

Установленные закономерности изменения температуры Кюри и величины МКЭ, при изменении состава сплавов в рамках варьирования содержания РЗМ (Tb, Dy, Ho и Gd), а также частичного замещения атомов Co атомами Al и Fe, позволят найти и предложить, в зависимости от условий эксплуатации, системы сплавов с постоянным по величине МКЭ для создания на их основе комбинированных рабочих тел для магнитных рефрижераторов. Обнаруженные взаимосвязанные эффекты (МКЭ и магнитоэластический) делают данные многофункциональные материалы перспективными для применения в медицине, электронике и автоматике.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Выполнено исследование структурных, магнитных и магнитокалорических свойств дистиллированного Gd и твердых растворов  $\alpha$ -GdH<sub>x</sub>. С увеличением содержания водорода в образцах гадолиния обнаружен рост температуры Кюри, а также усиление обменных

взаимодействий в парах Gd-Gd. Введение примеси водорода в дистиллированный Gd приводит к увеличению рабочего интервала температур, в котором наблюдаются наибольшие значения МКЭ – к увеличению хладоемкости. Обнаружено, что структурное состояние оказывает влияние на величину магнитокалорического эффекта.

2. Показано, что в Tb и Dy значительный по величине магнитокалорический эффект наблюдается в широком интервале температур, включающем переходы типа порядок-беспорядок и порядок-порядок. Величина МКЭ в Tb и Dy после гидрирования снижается с увеличением содержания водорода. По результатам термоманнитного анализа определены температуры магнитных фазовых переходов и построены магнитные фазовые диаграммы.

3. Впервые для многокомпонентных сплавов  $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$  проведено комплексное исследование структуры, теплового расширения, теплоемкости, намагниченности, магнитострикции и МКЭ. Обнаружено, что в исследованных сплавах в магнитоупорядоченном состоянии наблюдаются ромбоэдрические искажения кристаллической структуры. Установлено, что род фазового перехода в сплавах  $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$  зависит от содержания тербия (x), граница между переходом первого и второго рода находится вблизи состава с  $x=0.6$ .

4. Магнитокалорический эффект в системе сплавов  $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$  изучен прямыми и косвенными методами (из теплоемкости и из комбинированных данных намагниченности/теплоемкости). Установлено хорошее соответствие между полученными результатами для материалов с переходом как второго рода, так и первого рода, вследствие отсутствия заметного по величине магнитного гистерезиса. Значение МКЭ зависит от концентрации Tb в сплавах  $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$ : увеличение x от 0 до 1 приводит к уменьшению МКЭ от 3.6 до 2.2 К, в то время как температура Кюри возрастает от 109 до 231 К.

5. Установлено, что наряду с МКЭ сплавы  $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$  демонстрируют гигантскую магнитострикцию, индуцированную внешним магнитным полем. Экспериментально подтверждена прямая зависимость величин объемной магнитострикции и МКЭ. Обнаруженные эффекты делают данные многофункциональные материалы перспективными в таких областях как медицина, электроника и автоматика.

6. Исследовано влияние замещения атомов Co на атомы Al в сплавах  $Tb_x(Ho_{0.5}Dy_{0.5})_{1-x}Co_{1.75}Al_{0.25}$  на кристаллическую и электронную структуру, тепловое расширение, теплоемкость, намагниченность и МКЭ. Добавление алюминия приводит к возрастанию температуры Кюри (на 20 К), изменению рода фазового перехода от первого ко второму. Как следствие, величина МКЭ уменьшается. Преимуществом Al-содержащих материалов является увеличение интервала температур, в котором наблюдаются наибольшие значения МКЭ.

7. Установлено, что в системе  $Tb_x(Ho_{0.5}Dy_{0.5})_{1-x}Co_{1.75}Fe_{0.25}$  варьирование концентрации тербия (x) от 0.3 до 0.5 позволяет получить составы с температурами Кюри от 340 до 370 К и постоянным по величине МКЭ ( $\Delta T_{ad}=1$  К при  $\mu_0\Delta H=1.8$  Тл). Исследованные соединения являются перспективными при использовании в качестве комбинированных рабочих тел и компонентов техники, в том числе охлаждающей.

## ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Политова Г.А., Терешина И.С., Бурханов Г.С., Чистяков О.Д., Чжан В.Б., Нижанковский В.И., Залески А., Каминская Т.П., Попов В.В. Структура, магнитные и магнитотепловые свойства соединения  $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Co_2$  // Физика твердого тела. – 2011. – Т. 50. – Вып. 10. – С. 1925-1928.

2. Tereshina Irina, Cwik Jacek, Tereshina Evgeniya, Politova Galina, Burkhanov Gennady, Chzhan Victoria, Ilyushin Alexander, Miller Mirosław, Zaleski Andrzej, Nenkov Konstantin, and Schultz Ludwig. Multifunctional Phenomena in Rare-Earth Intermetallic Compounds With a Laves Phase

Structure: Giant Magnetostriction and Magnetocaloric Effect // IEEE Transactions on magnetism. – 2014. – V. 50. – N. 11, P. 2504604 (4).

3. 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. and Havela L. Magnetocaloric properties of distilled gadolinium: Effects of structural inhomogeneity and hydrogen impurity // Applied Physics Letters. – 2014. – V. 104. – P. 242402.

4. Политова Г.А., Чжан В.Б., Терешина И.С., Бурханов Г.С., Манаков А.А., Алексеева О.А., Филимонов А.В., Илюшин А.С. Спонтанная и индуцированная внешним магнитным полем магнитоstriction в многокомпонентных сплавах на основе  $\text{RCO}_2$  // Физика твердого тела. – 2015. – Т. 57 – Вып. 12. – С. 2345-2350.

5. Tereshina I.S., Chzhan V.B., Tereshina E.A., Khmelevskiy S., Burkhanov G.S., Pyushin A.S., Paukov M.A., Havela L., Karpenkov A.Yu, Cwik J., Koshkid'ko Yu S., Miller M., Nenkov K., Schultz L. Magnetostructural phase transitions and magnetocaloric effect in Tb-Dy-Ho-Co-Al alloys with a Laves phase structure // Journal of Applied Physics. – 2016. – V. 120, P. 01390(1-10).

6. Бурханов Г.С., Чжан В.Б., Политова Г.А., Цвик Я., Кольчугина Н.Б., Терёшина И.С. Многофункциональные явления в сублимированном диспрозии в сильных магнитных полях: магнитокалорический эффект и магнитоstriction // Доклады Академии наук. – 2016. – Т. 467. – № 6. – С. 649–652.

7. Политова Г.А., Бурханов Г.С., Терешина И.С., Каминская Т.П., Чжан В.Б., Терешина Е.А. Влияние легирования алюминием и железом на структуру, магнитные и магнитокалорические свойства многокомпонентных сплавов Tb-Dy-Ho-Co // Журнал Технической Физики. – 2017. – Т. 87. – Вып. 4. – С. 557-562.

8. Chzhan V.B., Tereshina E.A., Mikhailova A.B., Politova G.A., Tereshina I.S., Kozlov V.I., C'wik J., Nenkov K., Alekseeva O.A., Filimonov A.V. Effect of Tb and Al substitution within the rare earth and cobalt sublattices on magnetothermal properties of  $\text{Dy}_{0.5}\text{Ho}_{0.5}\text{Co}_2$  // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2017. – V. 432. – P. 461-465.

9. Чжан В.Б. Влияние структурного состояния на величину магнитокалорического эффекта в соединениях  $\text{Tb}_x\text{Dy}_y\text{Gd}_{1-x-y}\text{Co}_2$  // Сборник материалов X Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». – М.: ИМЕТ РАН, 2013. – С. 226.

10. Чжан В.Б., Терёшина И.С., Политова Г.А., Терешина Е.А., Бурханов Г.С., Чистяков О.Д., Добаткин С.В. Тепловые и магнитные свойства Tb, подвергнутого интенсивной пластической деформации // V Всероссийская конференция по наноматериалам НАНО-2013. Звенигород. 23-27 сентября 2013 г. Сборник материалов. – М.: ИМЕТ РАН, 2013. – С. 250.

11. Чжан В.Б., Политова Г.А., Терешина Е.А. Хладоемкость рабочего тела магнитного рефрижератора, методы ее расчета и способы увеличения (на примере гадолиния) // Сборник материалов XXI Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2014». – М.: Издательство Физического Факультета МГУ, 2014. – С. 252-253.

12. Чжан В.Б. Влияние структурного состояния на хладоемкость гадолиния // Сборник материалов XI Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». – М.: ИМЕТ РАН, 2014. – С. 275-276.

13. Чжан В.Б. Особенности формирования магнитных свойств дистиллированного и водородсодержащего тербия // Сборник трудов XII Российской конференции молодых научных сотрудников и аспирантов. – М.: ИМЕТ РАН, 2015. – С. 120-121.

14. Дудкин Д.С. Чжан В.Б. Структура многокомпонентных магнитных сплавов Tb-Dy-Ho-Co-Fe // Сборник материалов XXIII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2016». – М.: Издательство Физического Факультета МГУ, 2016. – С. 238.

15. Терёшина И.С., Чжан В.Б., Четырбоцкий В.А., Терешина Е.А., Бурханов Г.С., Каминская Т.П., Кольчугина Н.Б., Михайлова А.Б., Кошкидько Ю.С., Друлис Г., Саламова А.А. Влияние структурных неоднородностей и газообразующих примесей на температуры магнитных фазовых переходов в гадолинии, тербии и диспрозии // Сборник материалов VI Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». – М.: ИМЕТ РАН, 2016. – С. 51-53.

16. Чжан В.Б., Терёшина И.С., Бурханов Г.С., Илюшин А.С., Дудкин Д.С., Карпенков А.Ю., Киселева Т.Ю., Русаков В.С. Рентгеновский, мёссбауэровские и магнитокалорические исследования многокомпонентных сплавов Tb-Dy-Ho-Co-Fe // Сборник материалов VI Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». – М.: ИМЕТ РАН, 2016. – С. 53-54.

17. Чжан В.Б. Функциональные свойства гадолиния в различном структурном состоянии: от моно- до нанокристаллического // Сборник материалов XIII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». – М.: ИМЕТ РАН, 2016. – С. 312-313.

#### СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] A. Kitanovski, J. Turek, U. Tomc, U. Plaznik, M. Ožbolt, A. Poredoš. Magnetocaloric Energy Conversion From Theory to Applications. – Cham: Springer International Publishing Switzerland, 2015. – 456 p.
- [2] K.A. Gschneidner, Jr., V.K. Pecharsky. Thirty years of near room temperature magnetic cooling: Where we are today and future prospects // International journal of refrigeration. – V. 31. – 2008. – P. 945-961.
- [3] С.А. Никитин. Магнитные свойства редкоземельных металлов и их сплавов. – М.: МГУ, 1989. – 247 с.
- [4] Е.М. Савицкий, В.Ф. Терехова. Металловедение редкоземельных металлов. – М.: Наука, 1975. – 272 с.
- [5] G.G. Devyatikh, G.S. Burkhanov. High-Purity Refractory and Rare-Earth Metals. – Cambridge: Int. Sci. Publ., 1997. – 180 p.
- [6] H. Yayama, A. Tomokiyo. In Advances in Cryogenic Engineering (Materials) (eds Fickett, F. R. & Reed, R. P.) – V. 38. – New York: Plenum Press, 1992. P. 293–298.
- [7] J. Cizek. Defect studies of hydrogen-loaded nanocrystalline Gd films // Appl. Surf. Sci. – V. 255. – 2008. – P. 251–253.
- [8] Диаграммы состояния двойных металлических систем. Под редакцией академика РАН Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1997. том 2, с. 371, 687.
- [9] W.G. Bos, K.H. Gayer. The rare-earth hydrides // Journal of nuclear materials. – V. 18. – 1966. – P. 1-30.
- [10] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner. Magnetocaloric effect from indirect measurements: Magnetization and heat capacity // J. Appl. Phys. – V. 86. – 1999. – P. 565-575.
- [11] M. Shimizu. Itinerant electron metamagnetism // J. Phys. – V. 43. – 1982. – P. 155-163.
- [12] E. Gratz, A.S. Markosyan. Physical properties of RCo<sub>2</sub> Laves phases // J. Phys.: Condens. Matter. – V. 13. – 2001. – P. R385- R413.

Диссертационная работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 13-03-00744 А (рук. Терёшина И.С.), 14-03-31342 мол\_а (рук. Политова Г.А.), 16-03-00612 А (рук. Терёшина И.С.).