

На правах рукописи

Политова Галина Александровна

МАГНИТОСТРИКЦИОННЫЙ И МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ
ЭФФЕКТЫ В СОЕДИНЕНИЯХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ
С ЖЕЛЕЗОМ И КОБАЛЬТОМ СО СТРУКТУРОЙ ФАЗ ЛАВЕСА

01.04.07- физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва — 2013

Работа выполнена в Федеральном учреждении Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской Академии Наук.

Научный руководитель доктор физико-математических наук,
в.н.с. Терешина Ирина Семеновна.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор Шамрай Владимир Федорович,

кандидат физико-математических наук,
старший преподаватель Овченкова Юлия Амирановна.

Ведущая организация

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования «Национальный
исследовательский технологический университет
„МИСиС“»

Защита состоится 30 мая 2013 г. в 16.00 час. на заседании
диссертационного совета Д 002.060.01 при ИМЕТ РАН
по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский пр., 49.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ИМЕТ РАН

Автореферат разослан 26 апреля 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



д.т.н, проф. Блинов В. М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Редкоземельные (РЗ) металлы, а также сплавы и соединения на их основе, широко известны в науке и технике благодаря своим уникальным магнитным свойствам. Огромный вклад в изучение данного класса соединений внесли отечественные научные школы, созданные С.В. Вонсовским, Е.М. Савицким, К.П. Беловым, Е.И. Кондорским и другими известными учеными.

Особое место среди многочисленных редкоземельных интерметаллидов занимают соединения RT_2 (где R – РЗ элемент, T = Fe, Co) - фазы Лавеса с кубическим типом структуры. Возможность получения монокристаллических образцов, сравнительно простая атомно-кристаллическая и магнитная структура этих соединений, делает их удобными объектами для проведения экспериментальных исследований и теоретических оценок. Комплексные исследования магнитных, электрических, магнитоупругих и магнитотепловых свойств соединений RT_2 с различными РЗ элементами позволяют не только провести анализ этих характеристик в рамках современных теоретических моделей, но и прогнозировать многокомпонентные составы соединений с заранее заданными свойствами.

Известно [1, 2], что ряд соединений со структурой фаз Лавеса на основе Fe обладает гигантскими значениями магнитострикции как в области низких температур, так и в области комнатной (Терфенол-Д - $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_2$ [3]). В последние годы весьма актуальна проблема создания таких магнитострикционных материалов, которые бы обладали высокими значениями магнитострикции насыщения, а так же высокими значениями магнитострикционной восприимчивости в заданном интервале температур и магнитных полей. Это связано прежде всего с возможностью широкого использования данных соединений в качестве ультразвуковых преобразователей, сенсоров, датчиков перемещений в гидролокации, оптоэлектронике, гидравлике и автоматике.

Кроме того, соединения типа RT_2 на основе Co в области температур Кюри

демонстрируют наряду со значительным по величине магнитоупругим эффектом, также и магнитокалорический эффект (МКЭ). Магнитное охлаждение, основанное на МКЭ, давно и успешно применяется для получения сверхнизких температур. В настоящее время ведущими исследовательскими центрами мира (Ames Laboratory (США, Айова), Университет Three Rivers (Канада, Квебек), Astronautics Corporation of America (США, Висконсин) и др.) проводятся работы по поиску новых материалов с гигантским МКЭ для применения их в энергетике, авиационно-космической промышленности, медицине. Ведутся работы по созданию рефрижераторов, работающих при климатических температурах на основе как уже известных материалов с большим МКЭ (Gd), так и новых соединений ($Gd_5(Si,Ge)_4$, $La(Fe,Si)_{13}$, их гидридов и др. [4, 5]). Актуальность создания магнитных рефрижераторов диктуется глобальными проблемами мирового энергопотребления и загрязнения окружающей среды в результате выбросов вредных газов, образующихся при работе современных холодильных устройств.

Все выше сказанное свидетельствует о том, что исследование магнитных, магнитоупругих и магнитокалорических свойств редкоземельных интерметаллических соединений со структурой фаз Лавеса является актуальным как с фундаментальной, так и с практической точки зрения.

Цель работы и задачи исследования

Целью работы является исследование магнитоупругих и магнитокалорических эффектов в многокомпонентных соединениях тяжелых редкоземельных металлов с железом и кобальтом $RR'R''(Fe,Co)_2$ со структурой фаз Лавеса.

В соответствии с целью работы поставлены следующие задачи:

— анализ влияния различных замещений в подрешетках R3 и Fe на магнитную анизотропию и магнитоупругость соединений типа RFe_2 и установление основных закономерностей формирования высоких магнитных характеристик в зависимости от состава соединений $RR'R''Fe_{2-x}Co_x$ ($0 \leq x \leq 2$, R = Tb, Dy, Ho, Er);

—комплексное исследование магнитных, магнитоупругих и магнитотепловых свойств многокомпонентных соединений на основе кобальта типа $RR'R''Co_2$ ($R = Tb, Dy, Ho, Er, Gd$);

—установление взаимосвязи магнестрикционного и магнитокалорического эффекта в исследуемых соединениях, оценка различных энергетических вкладов в величину МКЭ;

—целенаправленный поиск новых материалов для магнестрикторов и магнитных рефрижераторов, работающих в области заданных температур, с оптимальными рабочими характеристиками.

Объекты исследования

В качестве объектов исследования были выбраны сплавы следующих составов:

- 1) $Tb_{0.27}Dy_{0.73}Fe_{2-x}Co_x$, $x = 0, 0.2, 1, 1.3, 1.6, 2$;
- 2) $Tb_{0.35}Dy_{0.45}Er_{0.2}Fe_{2-x}Co_x$, $x = 0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.7, 0.8, 0.9, 1.1, 1.3, 1.6, 1.8, 2$;
- 3) $Tb_{0.23}Dy_{0.27}Ho_{0.5}Fe_{2-x}Co_x$, $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8, 2$;
- 4) $(Tb_{0.45}Dy_{0.55})_{1-x}R_xCo_2$, где $R = Ho, Er$, $x = 0.1, 0.2, 0.3$;
- 5) $Tb_{1-2x}Dy_xGd_xCo_2$ ($x = 0.1, 0.5$) и $Tb_{0.2}Dy_{0.8-x}Gd_xCo_2$ ($x = 0.3, 0.4, 0.5$).

Составы $Tb_{0.35}Dy_{0.45}Er_{0.2}Fe_2$ и $Tb_{0.23}Dy_{0.27}Ho_{0.5}Fe_2$ с компенсированной магнитной анизотропией определялись на основе расчета, проводимого в рамках одноионной модели в приближении молекулярного поля [6, 7], и анализа температурных зависимостей констант магнитной анизотропии соединений RFe_2 [8]. Все соединения были синтезированы с использованием металлов высокой степени чистоты.

Научная новизна

На основании комплексного исследования структуры, магнитных и магнестрикционных свойств многокомпонентных систем $RR'R''Fe_{2-x}Co_x$ ($R = Tb, Dy, Ho, Er$ $0 \leq x \leq 2$) экспериментально подтверждено, что уменьшение магнитокристаллической анизотропии (вследствие ее компенсации как в

подрешетке РЗМ, так и в подрешетке 3d – переходного металла) позволяет достичь высоких значений магнитострикционной восприимчивости ($\partial\lambda/\partial H$) в исследованных соединениях. Определены составы $Tb_{0.35}Dy_{0.45}Er_{0.2}Fe_{0.7}Co_{1.3}$ и $Tb_{0.23}Dy_{0.27}Ho_{0.5}Fe_{1.8}Co_{0.2}$ со значениями начальной магнитострикционной восприимчивости, превышающими значения для терфенола – Д при комнатной температуре в магнитных полях до 0.15 Тл.

В многокомпонентных соединениях $RR'R''Co_2$ (R = Tb, Dy, Ho, Er, Gd) в области температуры Кюри исследован МКЭ прямым методом и определены составы со значительным (до 1.5 К/Тл) по величине МКЭ. Проведена оценка величины МКЭ косвенными методами. Получено хорошее соответствие как для соединений, демонстрирующих переход как II, так и I рода. На основании экспериментально полученных данных о магнитострикции и МКЭ исследуемых соединений подтверждена прямая зависимость между величинами объемной магнитострикции и МКЭ. Установлено, что в данном классе соединений вклад магнитоупругой энергии в энергию, выделяющуюся при МКЭ, может составлять более 30%. Анализ результатов проведенных комплексных исследований позволяет осуществлять целенаправленный поиск новых магнитокалорических материалов.

Практическая значимость

Предложены соединения $Tb_{0.35}Dy_{0.45}Er_{0.2}Fe_{0.7}Co_{1.3}$ и $Tb_{0.23}Dy_{0.27}Ho_{0.5}Fe_{1.8}Co_{0.2}$ на базе которых возможна разработка перспективных материалов для магнитострикторов, работающих в слабых магнитных полях.

Впервые предложены составы $Tb_{0.2}Dy_{0.8-x}Gd_xCo_2$ с одинаковым по величине МКЭ, температуры Кюри которых варьируются в широком интервале температур (240 - 300 К), что важно при разработке материалов для рефрижераторов, работающих в режиме каскадного охлаждения.

Работа велась при поддержке грантов РФФИ (04-03-32194-а, 06-03-32850-а, 09-03-12103-офи_м, 10-02-00721-а, 10-03-00848-а).

На защиту выносятся следующие положения:

—Анализ данных комплексных исследований структурных, магнитных и магнитострикционных характеристик многокомпонентных соединений $RR'R''Fe_2-XCoX$ ($R = Tb, Dy, Ho, Er$ $0 \leq x \leq 2$) с компенсированной магнитокристаллической анизотропией. Рекордно высокие для данного класса соединений значения магнитострикционной восприимчивости соединений $Tb_{0.35}Dy_{0.45}Er_{0.2}Fe_{0.7}Co_{1.3}$ и $Tb_{0.23}Dy_{0.27}Ho_{0.5}Fe_{1.8}Co_{0.2}$ в магнитных полях до 0.15 Тл.

—Полученные впервые данные прямых измерений МКЭ и результаты комплексного исследования намагниченности, теплоемкости, спонтанной и полевой магнитострикции многокомпонентных соединений $(Tb_{0.45}Dy_{0.55})_{1-x}R_xCo_2$, (где $R = Ho, Er$) в области магнитных фазовых переходов.

—Результаты расчета величины МКЭ косвенным методом исследованных соединений, демонстрирующих переходы I и II рода, и сравнения данных результатов с прямым методом. Сопоставление величины МКЭ соединения $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Co_2$ с известными теоретическими расчетами, выполненными на основе одноионной модели.

—Взаимосвязь магнитострикционного и магнитокалорического эффектов в исследованных соединениях на основе кобальта со структурой фаз Лавеса.

—Магнитокалорические характеристики новой системы соединений $Tb_{0.2}(Dy_{0.8}-XGdX)Co_2$, которая, как показали наши исследования, представляется перспективной в разработке материалов для магнитного охлаждения.

Апробация работы

По результатам работы автором сделаны доклады на следующих научных конференциях и семинарах: Международной школе - семинаре «Новые магнитные материалы микроэлектроники» (НМММ) (2000, 2002, 2004, 2006 и 2009, г. Москва); на международной научно-технической конференции

«Материалы для пассивных радиоэлектронных компонентов» (2005, г. Пенза, НИИЭМП); Московский международный симпозиум по магнетизму (MISM) (2008, 2011, г. Москва); на Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов (2009-2012, г. Москва); на международной конференции «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (2010, 2012, г. Суздаль); на Российско-китайском симпозиуме «Новые материалы и технологии» с элементами научной школы для молодежи (2011, г. Санкт-Петербург).

Публикации:

По материалам диссертации опубликовано 32 работы, из них 10 работ в журналах рекомендованных ВАК.

Личный вклад автора в разработку проблемы

Автором получены все основные экспериментальные результаты, выполнены соответствующие расчеты физических параметров, проведена интерпретация экспериментальных и теоретических данных.

Выбор темы, планирование работы, постановка задач и обсуждение полученных результатов проводились автором совместно с научным руководителем.

Структура и объем диссертационной работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка цитированной литературы. Работа изложена на 151 страницах машинописного текста, содержит 82 рисунка, 14 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 115 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы цель и задачи работы, показана научная новизна и практическая значимость проведенных исследований.

Первая глава диссертации посвящена краткому литературному обзору. Рассмотрено современное состояние теории и практического применения магнитоstriction и МКЭ. Описаны данные о кристаллической структуре, магнитокристаллической анизотропии, магнитоstrictionонных и магнитокалорических свойствах соединений $R(\text{Fe},\text{Co})_2$.

Вторая глава содержит описание методов проведения эксперимента. Описаны методы получения и аттестации образцов, методики проведения магнитных измерений, дано описание используемых в работе установок.

Для получения исследуемых соединений $RR'R''(\text{Fe},\text{Co})_2$ (где $R = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Gd}, \text{Ho}, \text{Er}$) использовались высокочистые редкоземельные металлы с контролируемым содержанием примесей. Содержание основного компонента после очистки составило 99.95 масс. доли,%. Синтез соединений осуществлялся в дуговой электропечи с нерасходуемым вольфрамовым электродом на медном водоохлаждаемом поду в атмосфере гелия. Равномерность состава соединения обеспечивалась трехкратным переплавом и последующим отжигом в вакуумированных кварцевых ампулах при температурах до 900°C в течение от 100 часов до 1 месяца (в зависимости от соединения). В результате удалось получить практически однофазные образцы. Фазовый состав синтезированных соединений контролировался методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН – 3М. Установлено, что все соединения имеют кубическую структуру типа MgCu_2 , рассчитаны параметр решетки a и объем элементарной ячейки V . Соединения были аттестованы также методами рентгенофлуоресцентного, металлографического и термомагнитного анализов.

Для измерений полевых зависимостей намагниченности в полях до 1.6 Тл в интервале температур 100 - 600 К использовался вибрационный магнитометр

(лаб. № 12, ИМЕТ РАН). Теплоемкость и намагниченность соединений в температурном интервале от 4.2 до 300 К измерялась на стандартном оборудовании - приборе PPMS и СКВИД-магнитометре, а также на вибрационном магнитометре в максимальном внешнем магнитном поле до 14 Тл (Институт структурных исследований и низких температур; Международная лаборатория сильных магнитных полей и низких температур г. Вроцлав, Польша).

Измерения магнитострикции и теплового расширения в интервале температур 80 – 340 К проводились с помощью тензометрического метода в магнитных полях до 1.2 Тл на установке с использованием электромагнита ФЛ-1 (Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, лаборатория проф. С.А.Никитина) и в интервале температур 4.2 – 290 К в магнитных полях до 14 Тл на установке с использованием сверхпроводящего магнита Oxford (Международной лаборатории сильных магнитных полей и низких температур г. Вроцлав, Польша). Для измерения магнитострикции и теплового расширения использовались тензометрические датчики фирмы «Vishay» серии WK.

Измерения МКЭ (ΔT) проводились прямым методом в полях до 1.8 Тл и интервале температур от 80 до 360 К с использованием установки MagEq MMS 901 ,производства ООО «АМТ» г. Троицк (лаб. № 12 ИМЕТ РАН). Скорость изменения магнитного поля составляла 1 Тл/с. Точность определения изменения температуры составляла 0.05 К.

Третья глава посвящена поиску и экспериментальным исследованиям новых многокомпонентных соединений с компенсированной магнитной анизотропией на базе замещенных составов RFe_2 , их магнитным и магнитоупругим свойствам.

Для нахождения новых составов с компенсированной анизотропией представляется перспективным их поиск среди многокомпонентных сплавов $RR'R''Fe_2$ (где R, R' и R'' — РЗ ионы с разными знаками констант магнитной анизотропии). Согласно модели одноионной анизотропии [6, 7], константа МА

l -ого порядка при 0 К (K_l) аддитивно складывается из произведения одноионных констант анизотропии РЗ ионов K_{nl}^0 и концентрации этих ионов X_n (анизотропией подрешетки железа при низких температурах можно пренебречь):

$$K_l = \sum_n X_n K_{nl}^0 \hat{I}_{l+1/2} \{L_m^{-1}\}, \quad (1)$$

где \hat{I} – приведенная гиперболическая функция Бесселя, $L^{-1}(m)$ – обратная функция Ланжевена от приведенной намагниченности $m = I_s(T)/I_s(0)$. Здесь $I_s(T)$ – спонтанная намагниченность при температуре T , $I_s(0)$ – при 0 К. Используя известные значения одноионных констант для ионов Tb, Dy, Er и Ho при 0 К [7], с учетом температурной зависимости одноионных вкладов, были найдены многокомпонентные составы $Tb_{0.35}Dy_{0.45}Er_{0.2}Fe_2$ и $Tb_{0.23}Dy_{0.27}Ho_{0.5}Fe_2$, которые в области комнатной температуры обладают скомпенсированной в РЗ подрешетке магнитной анизотропией и имеют величину магнитострикции, близкую к рекордным значениям для данного класса магнитострикционных материалов.

Особенностью данной работы является исследование влияния частичного замещения железа кобальтом на магнитные и магнитострикционные свойства квазибинарной системы $Tb_{0.27}Dy_{0.73}Fe_2$, и квазитройных систем $Tb_{0.35}Dy_{0.45}Er_{0.2}Fe_2$ и $Tb_{0.23}Dy_{0.27}Ho_{0.5}Fe_2$. Замещение железа кобальтом приводит к уменьшению вклада в магнитную анизотропию от подрешетки 3d – переходного металла благодаря тому, что одноионные константы Fe и Co имеют противоположные знаки. Для полученных многокомпонентных систем соединений $Tb_{0.27}Dy_{0.73}Fe_{2-x}Co_x$, $Tb_{0.35}Dy_{0.45}Er_{0.2}Fe_{2-x}Co_x$ и $Tb_{0.23}Dy_{0.27}Ho_{0.5}Fe_{2-x}Co_x$ был проведен термомагнитный анализ в магнитном поле $\mu_0 H = 0.1$ Тл в интервале температур от 300 до 750 К (см. рис. 1), по положению пика производной намагниченности $d\sigma/dT$ определены температуры Кюри. Во всех трех системах замещение железа кобальтом приводит сначала к возрастанию, а затем к резкому уменьшению температуры магнитного упорядочения, с максимальным значением T_C при концентрации Co $x \sim 0.6$ (вставка к рис.1). Немонотонная зависимость температуры Кюри от концентрации Co

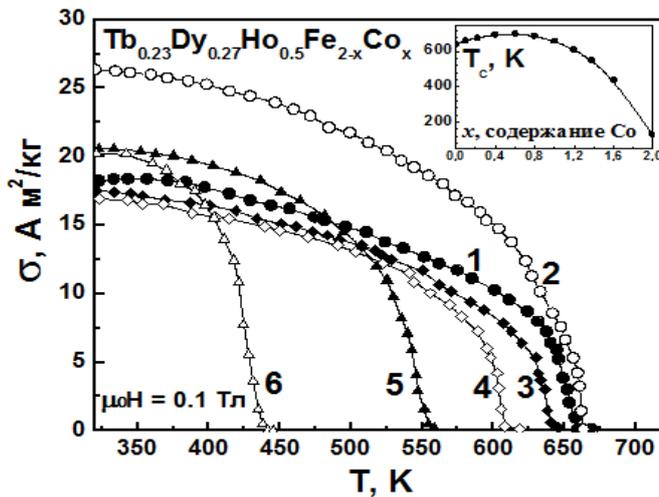


Рис. 1 Температурные зависимости намагниченности для соединений $Tb_{0.23}Dy_{0.27}Ho_{0.5}Fe_{2-x}Co_x$ ($H = 0.1$ Тл): 1) $x = 0$; 2) $x = 0.1$; 3) $x = 1$; 4) $x = 1.2$; 5) $x = 1.4$, 6) $x = 1.6$

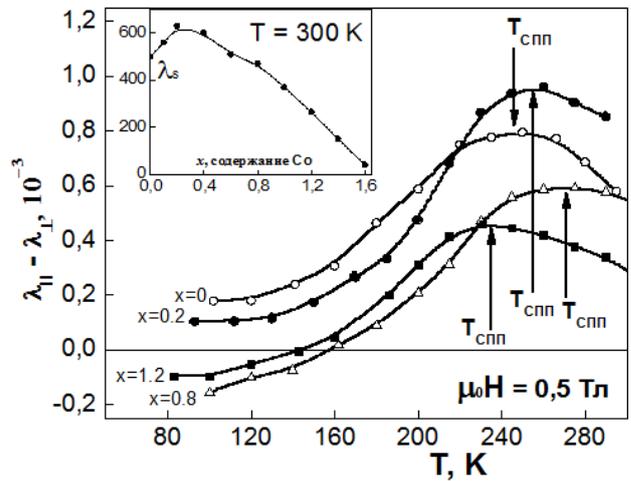


Рис. 2 Температурные зависимости анизотропной магнитострикции для соединений $Tb_{0.23}Dy_{0.27}Ho_{0.5}Fe_{2-x}Co_x$ в поле 0.5 Тл.

объясняется конкуренцией вкладов $3d - 3d$ и $4f - 3d$ взаимодействий.

Известно [8], что в соединениях $R_xR'_{1-x}T_2$ ($T = Fe, Co$) будет происходить спиновая переориентация, если соединения RT_2 и $R'T_2$ имеют различную ориентацию вектора намагниченности. Вблизи температуры спин-переориентационного фазового перехода ($T_{СПП}$) энергия магнитокристаллической анизотропии уменьшается и реализуется такое состояние сплава, в котором он обладает оптимальными магнитострикционными характеристиками [8]. Данные термомагнитного анализа в интервале температур от 80 до 300 К подтвердили наличие в исследованных соединениях СПП, в области которого, под действием внешнего магнитного поля, наблюдаются значительные магнитострикционные деформации (рис.2). С увеличением концентрации кобальта наблюдается сначала рост $T_{СПП}$, а затем ее значительное уменьшение, что коррелирует с зависимостью $T_C(x)$.

При комнатной температуре подробно изучены полевые зависимости намагниченности исследуемых соединений. В магнитных полях до 1.6 Тл кривые $\sigma(H)$ практически выходят на насыщение. Коэрцитивная сила H_C имеет

невысокие (в интервале 14.3 - 45.4 А/м) значения. Установлено, что с увеличением содержания кобальта намагниченность насыщения σ_s слегка увеличивается при малых концентрациях Co, а затем уменьшается. Существование такого максимума на концентрационной зависимости $\sigma(x)$ характерно как для интерметаллидов типа R - 3d – переходный металл (Fe, Co), так и для бинарных сплавов Fe-Co и находит объяснение в рамках зонной теории. Известно, что в случае бинарных ($Fe_{1-x}Co_x$) сплавов, в соответствии с кривой Слэттера – Полинга, наибольшее значение средний магнитный момент, как и в нашем случае, достигает в точке $x = 0.3$. Следовательно, можно предположить, что именно подрешетка 3d – переходного металла ответственна за немонотонный ход концентрационной зависимости магнитного момента в сплавах $(RR'R'')(Fe_{1-x}Co_x)_2$.

Для каждого состава трех исследуемых серий соединений были подробно изучены полевые зависимости продольной ($\lambda_{||}$) и поперечной (λ_{\perp}) магнитострикции в сравнительно небольших полях (до 1.2 Тл) при комнатной температуре (в качестве примера рис. 3). Продольная магнитострикция выходит на насыщение. На вставке рис. 2 приведена величина магнитострикции насыщения λ_s гольмий содержащей системы. Установлено, что в области слабых магнитных полей ($\mu_0 H < 0.15$ Тл) для составов $Tb_{0.27}Dy_{0.73}Fe_{0.7}Co_{1.3}$, $Tb_{0.35}Dy_{0.45}Er_{0.2}Fe_{0.7}Co_{1.3}$ и $Tb_{0.23}Dy_{0.27}Ho_{0.5}Fe_{1.8}Co_{0.2}$ значения продольной магнитострикции превышают соответствующие значения для $Tb_{0.27}Dy_{0.73}Fe_2$ (сплав типа терфенола – Д). Как показано в работах [9, 10] величина продольной магнитострикции терфенола – Д зависит как от направления в монокристалле, так и от структуры поликристалла, определяемой способом получения образца. Все исследуемые в работе соединения были получены нами в одинаковых условиях.

Для всех трех систем была рассчитана концентрационная зависимость начальной магнитострикционной восприимчивости $\partial\lambda_{||}/\partial H$ при комнатной

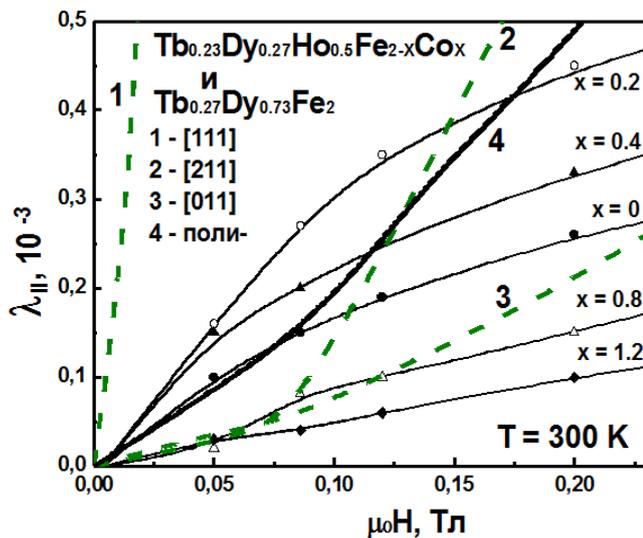


Рис. 3. Полевые зависимости продольной магнитострикции $\lambda_{||}$ для соединений $Tb_{0.23}Dy_{0.27}Ho_{0.5}Fe_{2-x}Co_x$, $Tb_{0.27}Dy_{0.73}Fe_2$ для поли- и монокристалла [9] при $T = 300$ К.

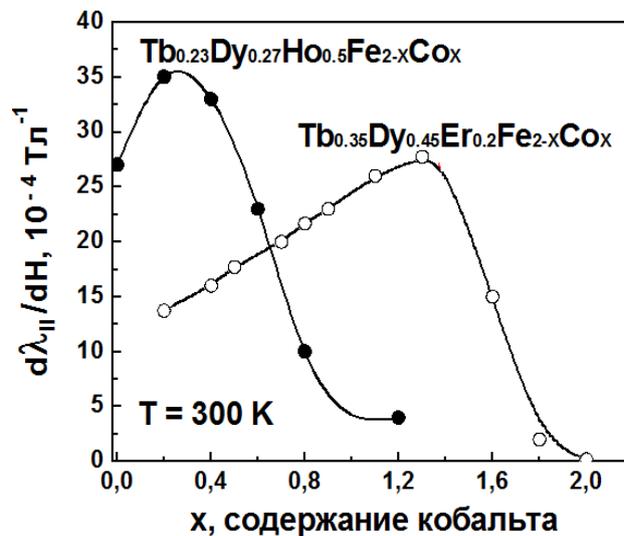


Рис. 4. Концентрационная зависимость начальной магнитострикционной восприимчивости $\partial\lambda_{||}/\partial H$ соединений $Tb_{0.23}Dy_{0.27}Ho_{0.5}Fe_{2-x}Co_x$ и $Tb_{0.35}Dy_{0.45}Er_{0.2}Fe_{2-x}Co_x$ при $T = 300$ К в поле 0.1 Тл.

температуре. Максимальное значение магнитострикционной восприимчивости для соединений систем $Tb_{0.27}Dy_{0.73}Fe_{2-x}Co_x$, $Tb_{0.35}Dy_{0.45}Er_{0.2}Fe_{2-x}Co_x$ достигается при концентрации кобальта $x = 1.3$, в то время как максимум $\partial\lambda_{||}/\partial H$ для соединений системы $Tb_{0.23}Dy_{0.27}Ho_{0.5}Fe_{2-x}Co_x$ достигается при $x = 0.2$ (рис.4). Уменьшение содержания кобальта в соединении с $x = 0.2$ без снижения магнитострикционных характеристик определяет возможность получения более дешевого материала. Из вышесказанного следует, что состав $Tb_{0.23}Dy_{0.27}Ho_{0.5}Fe_{1.8}Co_{0.2}$ является наиболее перспективным для использования в приборах и устройствах, работающих в магнитных полях до 0.15 Тл.

Четвертая глава посвящена магнитным, магнитоупругим и магнитотепловым свойствам соединений $RR'R''Co_2$. В этой главе подробно описаны свойства соединения $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Co_2$ и систем, полученных в результате частичного замещения в РЗ подрешетке: $(Tb_{0.45}Dy_{0.55})_{1-x}Er_xCo_2$ и $(Tb_{0.45}Dy_{0.55})_{1-x}Ho_xCo_2$. Измерены температурные зависимости намагниченности и теплоемкости соединений, определены их температуры Кюри. Вблизи T_C измерены полевые зависимости намагниченности. Методом термодинамических коэффициентов определен род перехода. Полученные данные представлены в таблице.

Для данных соединений измерены полевые зависимости продольной и поперечной магнитострикции и рассчитана объемная ($\lambda_{\omega} = \lambda_{\parallel} + 2\lambda_{\perp}$) и анизотропная ($\lambda_a = \lambda_{\parallel} - \lambda_{\perp}$) магнитострикции (рис. 5). Установлено, что все исследованные соединения при температуре Кюри обладают гигантским объемным магнитоупругим эффектом, обусловленным кобальтовой подсистемой и хорошо объясняемые в рамках зонной модели магнетизма [11], в то время как гигантская анизотропная магнитострикция, приводящая, в частности, к искажениям кубической кристаллической структуры в магнитоупорядоченном состоянии, обусловлена РЗ подсистемой. Для всех соединений в области температуры Кюри МКЭ был измерен прямым методом (таблица 1), а также определен косвенным методом, используя данные температурных и полевых измерений намагниченности и теплоемкости, согласно выражению (2):

$$\Delta T_{ad} T_{i,H_j} = - \frac{T_i}{C T_{i,H_j}} \Delta S_M T_{i,H_j}, \quad (2)$$

где $C(T, H)$ — удельная теплоемкость соединения, а ΔS_M — магнитный вклад в энтропию, рассчитываемый из данных по намагниченности методом численного интегрирования по трапециям:

$$\Delta S_M T_2 - T_1 / 2, \Delta H = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_0^H \sigma T_2, H dH - \int_0^H \sigma T_1, H dH, \quad (3)$$

Таблица 1. Магнитные свойства соединений $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Co_2$ и $(Tb_{0.45}Dy_{0.55})_{1-x}R_xCo_2$, $R = Er, Ho$.

Соединения	T_C , К	ΔT_{ad} , К $\mu_0 \Delta H = 1.8 \text{ Тл}$	ΔT_{ad} , К $\mu_0 \Delta H = 1.2 \text{ Тл}$	λ_{ω} , 10^{-3} $\mu_0 H = 1.2 \text{ Тл}$	Тип перехода
$Tb_{0.3}Dy_{0.7}Co_2$	170	2,3	1,6	0,62	I
$(Tb_{0.45}Dy_{0.55})_{0.9}Er_{0.1}Co_2$	168	1,8	1,4	0,67	I
$(Tb_{0.45}Dy_{0.55})_{0.8}Er_{0.2}Co_2$	162	2,2	1,5	0,77	I
$(Tb_{0.45}Dy_{0.55})_{0.7}Er_{0.3}Co_2$	146	1,5	1,2	0,55	II
$(Tb_{0.45}Dy_{0.55})_{0.9}Ho_{0.1}Co_2$	172	1,8	1,5	0,59	II
$(Tb_{0.45}Dy_{0.55})_{0.8}Ho_{0.2}Co_2$	160	1,7	1,3	0,69	II
$(Tb_{0.45}Dy_{0.55})_{0.7}Ho_{0.3}Co_2$	150	1,5	1,2	0,58	II
$(Tb_{0.45}Dy_{0.55})_{0.5}Ho_{0.5}Co_2$	131	2,3	1,7	1,45	I

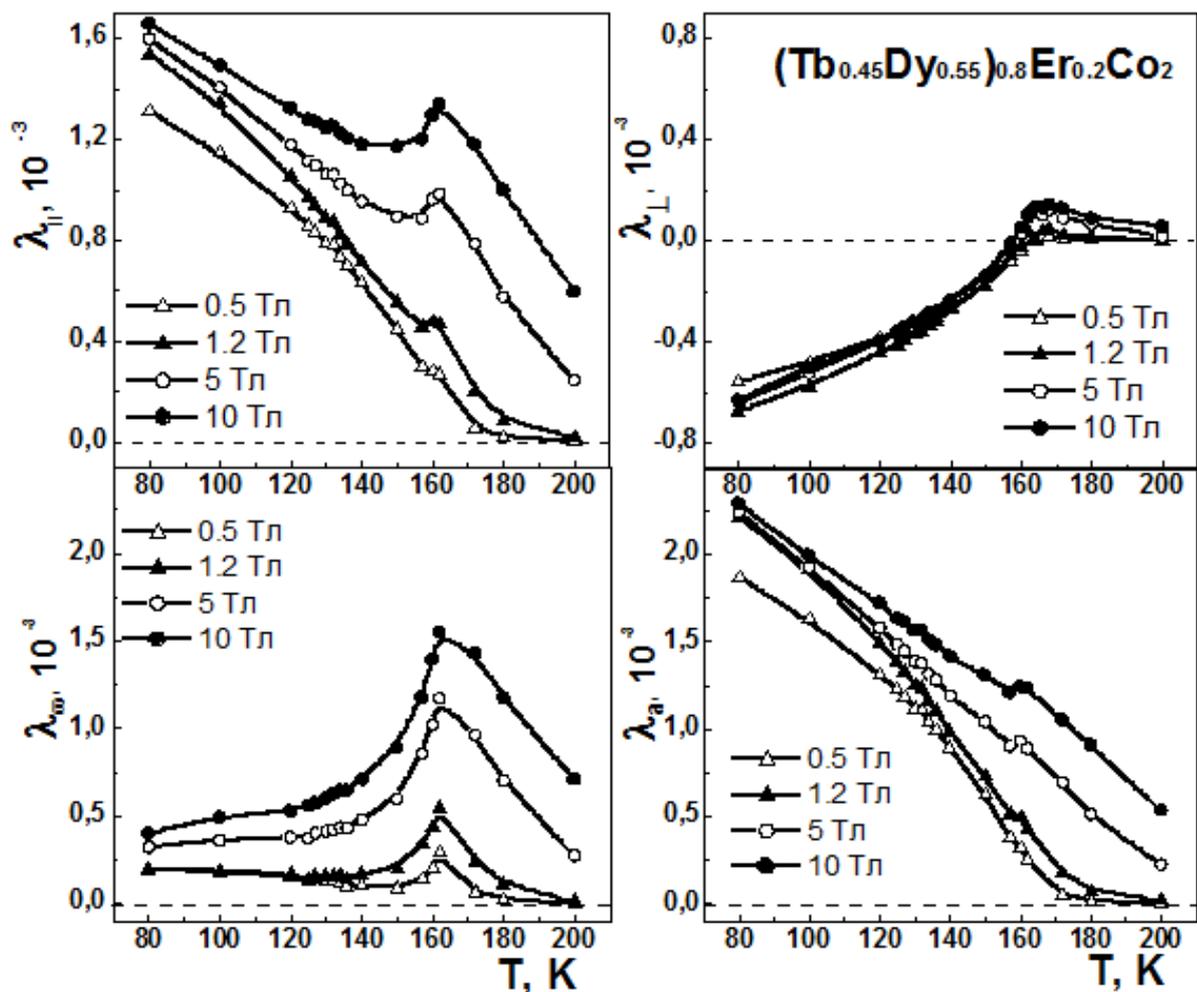


Рис. 5. Температурные зависимости продольной, поперечной, объемной и анизотропной магнитострикции соединения $(\text{Tb}_{0.45}\text{Dy}_{0.55})_{0.8}\text{Er}_{0.2}\text{Co}_2$

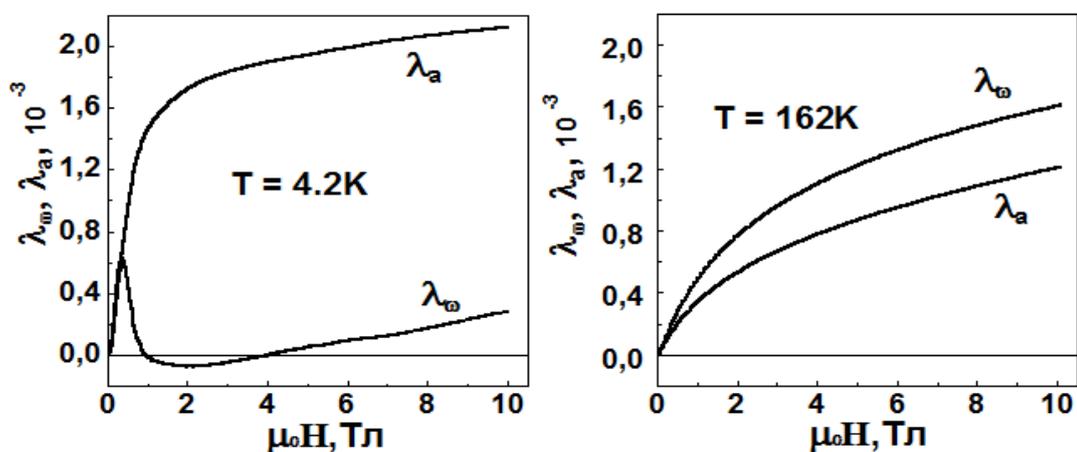


Рис. 6. Полевые зависимости объемной и анизотропной магнитострикции соединения $(\text{Tb}_{0.45}\text{Dy}_{0.55})_{0.8}\text{Er}_{0.2}\text{Co}_2$ при $T = 4.2 \text{ K}$ и при $T = T_C$.

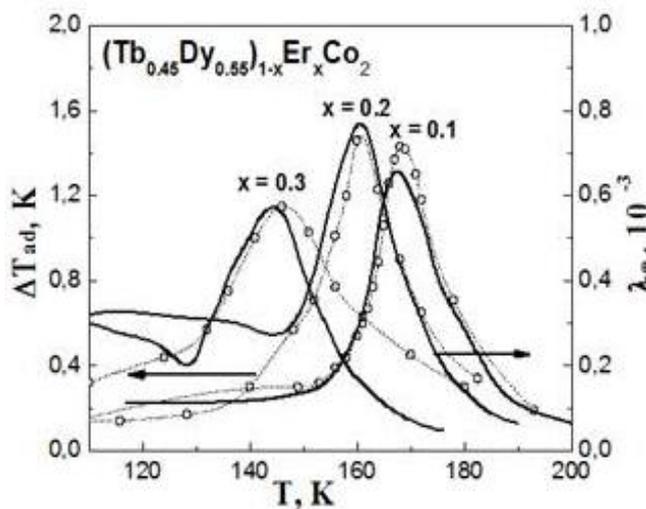


Рис. 7 Температурные зависимости МКЭ (точки) и объемной магнитострикции (сплошные линии) соединений $(Tb_{0.45}Dy_{0.55})_{1-x}Er_xCo_2$, $\mu_0\Delta H=1.8$ Тл.

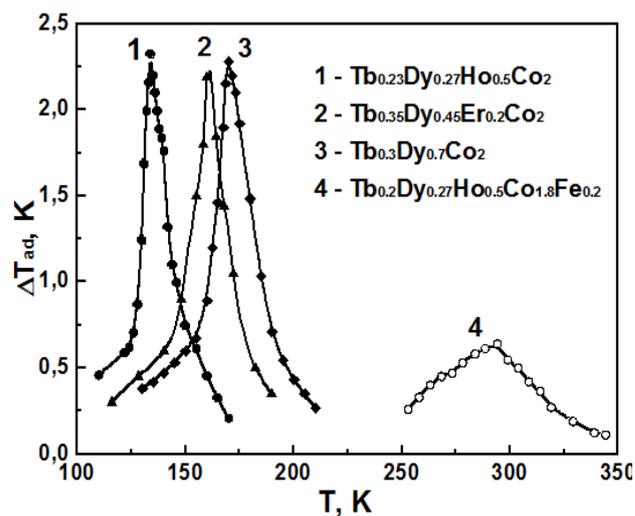


Рис. 8 Температурные зависимости МКЭ некоторых соединений вблизи температур Кюри, $\mu_0\Delta H=1.8$ Тл

Рассчитанные и экспериментальные данные демонстрируют хорошее совпадение (как пример см. рис. 9). Обнаружена корреляция между значениями λ_m и ΔT_{ad} (см рис. 7 и таблицу). Максимальное значение МКЭ $\Delta T_{ad} = 2.3$ К при изменении внешнего магнитного поля от 0 до 1.8 Тл среди исследованных соединений наблюдается для $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Co_2$ и $(Tb_{0.45}Dy_{0.55})_{0.5}Ho_{0.5}Co_2$ (см рис. 8).

В работе [12] проведен теоретический расчет величины МКЭ для соединения $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Co_2$. В расчете были учтены обменное взаимодействие, взаимодействие электронов с кристаллическим полем и магнитоупругое взаимодействие. На рисунке 9 приведены наши экспериментальные данные и данные теоретического расчета [12]. Видно, что наблюдается неплохое совпадение экспериментальных и теоретических данных, особенно в парамагнитной области при $T > T_C$. Нами установлено, что в соединениях с гигантской магнитострикцией типа $RR'Co_2$ вклад магнитоупругой энергии в энергию, выделяющуюся при МКЭ, может быть значительным и составлять более 30%.

В поисках перспективных материалов рабочих тел для магнитных рефрижераторов было осуществлено исследование новых многокомпонентных составов с температурами Кюри близкими к комнатной. Прежде всего, были

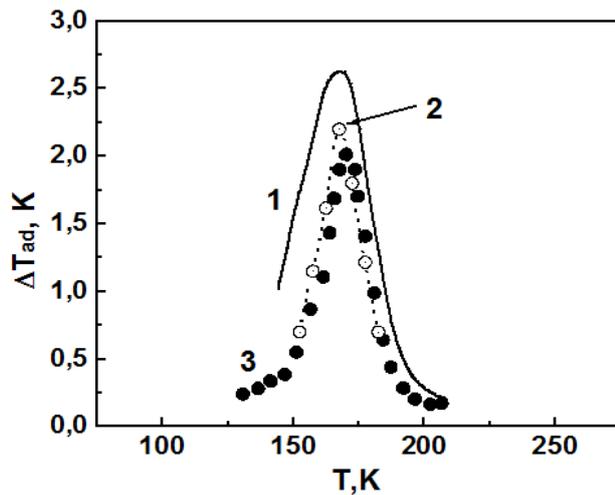


Рис. 9 Теоретическая (1) и экспериментальные (2 - косвенный метод, 3 - прямой) температурные зависимости адиабатического изменения температуры соединения $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Co_2$, $\mu_0\Delta H=1.5$ Тл.

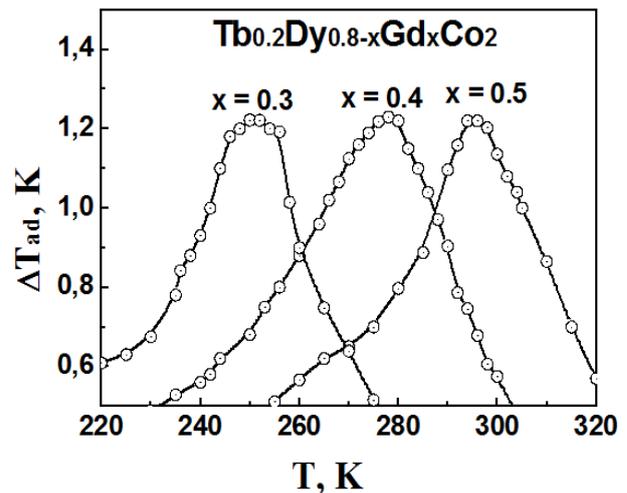


Рис. 10 Температурные зависимости МКЭ соединений $Tb_{0.2}Dy_{0.8-x}Gd_xCo_2$, $\mu_0\Delta H = 1.8$ Тл.

исследованы соединения, в которых проведено частичное замещение кобальта железом. Установлено, что при этом температура Кюри сдвигается в область комнатной, однако величина МКЭ резко падает (рис. 8). Далее, исследовались соединения с частичным замещением ионов в подрешетке РЗ на Gd. В результате были найдены соединения $Tb_{0.2}Dy_{0.8-x}Gd_xCo_2$ ($x = 0.3, 0.4, 0.5$) с близкими к комнатной температурами перехода, значительным и постоянным по величине МКЭ ($\Delta T_{ad} = 1.2$ К при $\mu_0\Delta H = 1.8$ Тл) (рис. 10). Обнаруженные свойства полученных соединений делают их перспективными для технического использования в качестве рабочих тел рефрижератора, работающего в режиме каскадного охлаждения.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. На основе теоретических расчетов, выполненных в рамках модели одноионной анизотропии, и экспериментальных данных по температурным зависимостям констант МКА соединений RFe_2 найдены и синтезированы новые многокомпонентные системы $RR'R''Fe_2$ со структурой типа фаз Лавеса (где $R = Tb, Dy, Ho, Er$) с компенсированной магнитной анизотропией в РЗ подрешетке (за счет использования РЗ металлов с разными знаками констант МА первого и

более высоких порядков). Для компенсации МА в подрешетке железа проведено частичное замещение атомов железа атомами кобальта.

2. Выполнены комплексные исследования структуры, магнитных и магнитострикционных свойств многокомпонентных систем $Tb_{0.27}Dy_{0.73}Fe_{2-x}Co_x$, $Tb_{0.35}Dy_{0.45}Er_{0.2}Fe_{2-x}Co_x$ и $Tb_{0.23}Dy_{0.27}Ho_{0.5}Fe_{2-x}Co_x$, $0 \leq x \leq 2$. Для всех трех систем соединений при малых замещениях железа на кобальт обнаружен рост температур Кюри, намагниченности насыщения, магнитострикции насыщения.

3. Установлено, что уменьшение магнитокристаллической анизотропии, вследствие ее компенсации как в подрешетке РЗМ, так и в подрешетке 3d – переходного металла позволяет достичь высоких значений магнитострикционной восприимчивости $\partial\lambda/\partial H$ в исследованных соединениях. Найдены составы $Tb_{0.35}Dy_{0.45}Er_{0.2}Fe_{0.7}Co_{1.3}$ и $Tb_{0.23}Dy_{0.27}Ho_{0.5}Fe_{1.8}Co_{0.2}$ со значениями магнитострикционной восприимчивости, превышающими значения для Терфенола-Д в слабых магнитных полях до 0.15 Тл.

4. Впервые для многокомпонентных соединений $(Tb_{0.45}Dy_{0.55})_{1-x}R_xCo_2$, (где $R = Ho, Er$) и $Tb_{0.2}Dy_{0.8-x}Gd_xCo_2$ ($x = 0.3, 0.4, 0.5$) изучен МКЭ прямым и косвенным методом. Получено хорошее соответствие величин МКЭ, полученных различными методами как для соединений, демонстрирующих переход II, так и I рода, вследствие отсутствия заметного по величине магнитного гистерезиса.

5. Для новых многокомпонентных соединений $(Tb_{0.45}Dy_{0.55})_{1-x}R_xCo_2$, (где $R = Ho, Er$) исследована взаимосвязь магнитострикционного и магнитокалорического эффектов. Экспериментально подтверждена прямая зависимость величин объемной магнитострикции и МКЭ в данных соединениях. Установлено, что вклад магнитоупругой энергии в энергию, выделяющуюся при МКЭ, может быть значительным и составлять более 30%.

6. Установлено, что в системе $Tb_{0.2}Dy_{0.8-x}Gd_xCo_2$ варьирование концентрации гадолиния $0.3 \leq x \leq 0.5$ позволяет получить составы с температурами магнитного фазового перехода от 240 до 300 К, постоянным по величине МКЭ ($\Delta T_{ad} = 1.2$ К при $\Delta\mu_0 H = 1.8$ Тл). Данные соединения являются

перспективными при использовании в магнитных рефрижераторах, работающих в режиме каскадного охлаждения.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ

в изданиях, рекомендованных ВАК :

1. Политова Г.А., Терешина И.С., Никитин С.А., Соченкова Т.Г., Вербецкий В.Н., Саламова А.А., Макарова М.В. Влияние гидрирования на магнитные и магнитоупругие свойства соединений $Tb_{0.27}Dy_{0.73}Fe_2$ и $Tb_{0.27}Dy_{0.73}Co_2$ с компенсированной магнитной анизотропией // Физика твердого тела, 2005. том 47, вып. 10, с. 1834 – 1838.
2. Политова Г.А., Терешина И.С., Никитин С.А., Бурханов Г.С., Беляев И.В., Ким А.К., Ломтев Л.А. Магнестрикционные свойства сплавов типа $(Tb,Dy)Fe_2$, полученных методом направленного затвердевания и методом прессования в магнитном поле // Горный информационно-аналитический бюллетень. Отдельный выпуск «Функциональные металлические материалы». Издательство МГГУ. 2007. с. 120-126.
3. Терешина И.С., Никитин С.А., Политова Г.А., Туляков А.П., Терешина Е.А., Опаленко А.А., Палевски Т. Магнитные и магнитоупругие свойства терфенола, легированного кобальтом // Перспективные материалы. 2007. №2. с. 75-80.
4. Терешина И.С., Туляков А.П., Никитин С.А., Политова Г.А., Скоков К.П. Возрастание магнестрикционной восприимчивости в сплавах $Tb_{0.3}Dy_{0.67}Ho_{0.03}Fe_{2-x}Co_x$ при замещении железа кобальтом // Физика твердого тела, 2007. том 49, вып. 2. с. 304 – 308.
5. Политова Г.А., Терешина И.С., Никитин С.А., Цхададзе Г.А., Бурханов Г.С., Чистяков О.Д., Ивасечко В. Магнитокалорический эффект в соединениях $(Tb,Dy,R)Co_2$ ($R = Er, Ho$) // Перспективные материалы. Специальный выпуск «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (под ред. акад. К.А. Солнцева). 2008. с. 405 – 407.
6. Терёшина И.С., Политова Г.А., Никитин С.А., Бурханов Г.С., Бурханов Ю.С.,

Чистяков О.Д. Влияние неодима и празеодима на магнитострикционные свойства сплавов Tb-Dy-Fe-Co // Перспективные материалы. Специальный выпуск «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (под ред. акад. К.А. Солнцева). 2008. с. 427 – 430.

7. Терёшина И.С., Бурханов Г.С., Чистяков О.Д., Гнездилов Д.А., Политова Г.А., Никитин С.А., Опаленко А.А., Фиров А.И. Структура, магнитные и магнитострикционные свойства соединений $Tb_{0.23}Dy_{0.27}Ho_{0.5}Fe_{2-x}Co_x$ // Перспективные материалы. Специальный выпуск «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (под ред. акад. К.А. Солнцева). 2008. с. 383 – 386.

8. Терёшина И.С., Никитин С.А., Политова Г.А., Опаленко А.А., Терёшина Е.А., Телегина И.В. Магнитострикция и намагниченность интерметаллических соединений $RFe_{2-x}Co_x$ ($R = Tb, Dy, Er$) с компенсированной магнитной анизотропией // Физика твердого тела, 2009. том. 51. вып. 1. с. 85-90.

9. Политова Г.А., Терёшина И.С., Бурханов Г.С., Чистяков О.Д., Чжан В.Б., Каминская Т.П., Попов В.В., Залески А., Нижанковский В.И., Структура, магнитные, магнитоупругие и магнитотепловые свойства соединения $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Co_2$ // Физика твердого тела, 2011, том 53, вып. 10, стр. 1925-1928.

10. Бурханов Г.С., Терёшина И.С., Политова Г.А., Чистяков О.Д., Друлис Г., Залески А., Магнитокалорический эффект в соединениях с гигантской магнитострикцией // Доклады РАН, 2011, т. 440, №5, с. 611-614.

и иных изданиях (основные работы):

11. Терёшина И.С., Политова Г.А., Бурханов Г.С., Чистяков О.Д. Влияние структурного состояния на магнитострикционные свойства соединений типа RFe_2 // Перспективные материалы. Специальный выпуск № 9 «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (под ред. акад. К.А. Солнцева). Июнь 2010. с. 198-203.

12. Политова Г.А., Терёшина И.С., Никитин С.А., Вербецкий В.Н., Саламова А.А., Макарова М.В. Влияние гидрирования на магнитные свойства соединений $Tb_{0.27}Dy_{0.73}Fe_2$ и $Tb_{0.27}Dy_{0.73}Co_2$ // Сборник трудов конференции

НМММ - XIX. 2004. Москва. с.560-562.

13. Политова Г.А., Никитин С.А., Кольчугина Н.Б., Терешина И.С., Бурханов Г.С., Чистяков О.Д., Беляев И.В., Ким А.К., Стукалов В.Ф. Магнестрикционные свойства сплавов Tb-Dy-Fe с направленной структурой // Сборник трудов международной научно-технической конференции «Материалы для пассивных радиоэлектронных компонентов». под ред. В.Г. Недорезова. Пенза, НИИЭМП, 2005, стр. 266- 273.
14. Политова Г.А. Магнитокалорический эффект и магнитоупругие аномалии в соединениях (Tb,Dy,Ho)Co₂ // Сборник статей VI Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов. 2009. 17-19 ноября, Москва. С.165.
15. Politova G., Tereshina I., Burkhanov G., Chistyakov O., Palewski T., Cwik J. Magnetostriction in (Tb_{0.45}Dy_{0.55})_{1-x}Er_xCo₂: high-field investigation// Joint European Magnetic Symposia, Program and Abstracts, 2010. 23-28 August, Krakow, Poland, p. 81.
16. Tereshina I., Politova G., Burkhanov G., Chistyakov O., Zaleski A., Drulis H., Tereshina E. Magnetocaloric effect in Tb_{0.3}(Dy_{1-x}Ho_x)_{0.7}Co₂: direct and indirect measurements // Joint European Magnetic Symposia, Program and Abstracts, 2010. 23-28 August, Krakow, Poland, p. 81
17. Политова Г.А. Магнитотепловые и магнитоупругие свойства соединений с компенсированной магнитной анизотропией // Сборник статей VII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов. 2010.
18. Tereshina I., Politova G., Burkhanov G., Chistyakov O., Chzhan V., Cwik J., Zalesky A., Palewski T., Drulis H. Magnetocaloric effect in (Tb,Dy,Gd)Co₂ multicomponent compounds prepared with high purity rare earths // Moscow International Symposium on Magnetism, Book of Abstracts, 2011, Moscow, Russia, p. 629.

Список цитированной литературы:

- [1] A.E. Clark, Magnetostrictive RFe_2 intermetallic compounds // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare-Earth, ed. by K.A. Gschneider, North-Holland publishing company, 1979, p. 231-258
- [2] Белов К.П. Магнитострикционные явления и их технические приложения. //М.: Наука, 1987. 160 с.
- [3] E. Clark and H.T.Savage, US Patent No. 3,949,351, 6 April 1976.
- [4] K.A. Gschneidner, V.K. Pecharsky, A.O. Tsokol, Recent developments in magnetocaloric materials. // Rep. Prog. Phys. 2005. v. 68. p. 1479-1539.
- [5] A.M. Tishin, Y.I. Spichkin, The magnetocaloric effect and its applications. // Bristol and Philadelphia, Institute of Physics Publishing, 2003, 475 pp.
- [6] N.C. Koon, C.M. Williams, B.N. Das, Giant magnetostriction materials //J. Magn.Magn.Mater. 1991, v. 100, p. 173-185.
- [7] С.А. Никитин, Магнитные свойства редкоземельных металлов и их сплавов // Издательство Московского университета, 1989, 248 с.
- [8] А.С. Илюшин, Введение в структурную физику редкоземельных интерметаллических соединений // Издательство Московского университета, 1991, 176 с.
- [9] B.W. Wang, S.C. Busbridge, Y.X. Li, G.H. Wu, A.R. Piercy, Magnetostriction and magnetization process of $Tb_{0.27}Dy_{0.73}Fe_2$ single crystal //J. Magn.Magn.Mater. 2000, v. 218 , p. 198-202.
- [10] Mithun Palit, J. Arout Chelvane, S. Pandian., M. Manivel Raja, V. Chandrasekaran, Phase relationship, magnetic properties and Mössbauer studies in as cast and directionally solidified $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_{1.95}$, Materials characterization, 2009, v. 60, p. 40 – 43.
- [11] E. Gratz, A.S. Markosyan, Physical properties of RCo_2 Laves phases //J. Phys.: Condens. Matter. 2001. v. 13. p. 385-413
- [12] N.A. de Oliveira, Magnetocaloric effect in $(Tb_{1-z}Dy_z)Co_2$ // J. Magn.Magn.Mater 2008, v. 320, p. e150-e152.