

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ ИМ. А.А. БАЙКОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

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

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук
Терёшина Ирина Семёновна

Научный консультант:
доктор технических наук, член-корреспондент РАН
Бурханов Геннадий Сергеевич

Москва – 2017

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1 Обзор литературы.....	11
1.1 Магнитокалорический эффект	11
1.2 Фазовые переходы.....	14
1.3 Физико-химические свойства редкоземельных металлов	16
1.3.1 Электронное строение	16
1.3.2 Кристаллическая структура	19
1.3.3 Магнитные свойства	21
1.3.4 Электросопротивление	26
1.3.5 Теплоемкость.....	27
1.3.6 Влияние водорода на физические свойства РЗМ.....	28
1.4 Структура и магнитные свойства соединений типа RCo_2	37
1.4.1 Кристаллическая структура соединений типа RCo_2	37
1.4.2 Обменные взаимодействия и магнитные свойства соединений типа RCo_2	41
1.4.3 Фазовые переходы в соединениях типа RCo_2	43
1.4.4 Искажения кристаллической решетки соединений типа RCo_2 . Спонтанная и индуцированная внешним магнитным полем магнитострикция в RCo_2	45
1.4.5 Намагниченность и магнитокалорические свойства соединений типа RCo_2	48
Глава 2 Объекты исследований и экспериментальные методики	53
2.1 Объекты исследования.....	53
2.1.1 Получение гидрированных образцов РЗМ	53
2.1.2 Получение сплавов $RR'R''(Co,T)_2$	55
2.2 Экспериментальные методики	56
2.2.1 Рентгеноструктурный анализ.....	56
2.2.2 Исследования методом атомно-силовой микроскопии.....	57
2.2.3 Измерение намагниченности	58
2.2.4 Измерение теплового расширения и магнитострикции	60
2.2.5 Измерение теплоемкости	61
2.2.6 Измерение магнитокалорического эффекта.....	62
Глава 3 Исследование структуры и магнитных свойств гадолиния, тербия и диспрозия гидрирования	64
3.1 Структурное состояние гадолиния и твердых растворов $\alpha-GdH_x$	64
3.2 Магнитные свойства гадолиния и твердых растворов $\alpha-GdH_x$	68

3.3 Электрические свойства гадолиния и твердых растворов $\alpha\text{-GdH}_x$	71
3.4 Магнитокалорические свойства гадолиния и твердых растворов $\alpha\text{-GdH}_x$	73
3.5 Анализ механизмов повышения температуры Кюри гадолиния после гидрирования	75
3.6 Структурное состояние тербия, диспрозия и их образцов после гидрирования.....	76
3.7 Магнитные свойства тербия и диспрозия после гидрирования.....	78
3.8 Магнитокалорические свойства тербия и диспрозия после гидрирования	82
3.9 Выводы по главе 3	87
Глава 4. Структура и магнитные свойства сплавов $\text{Tb}_x(\text{Dy}_{0.5}\text{Ho}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_2$	88
4.1. Кристаллическая структура сплавов $\text{Tb}_x(\text{Dy}_{0.5}\text{Ho}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_2$	88
4.2 Температура Кюри и тип фазового перехода сплавов $\text{Tb}_x(\text{Dy}_{0.5}\text{Ho}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_2$	91
4.3 Спонтанная и индуцированная магнитным полем магнитострикция сплавов $\text{Tb}_x(\text{Dy}_{0.5}\text{Ho}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_2$	95
4.4 Теплоемкость сплавов $\text{Tb}_x(\text{Dy}_{0.5}\text{Ho}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_2$	98
4.4 Магнитокалорический эффект сплавов $\text{Tb}_x(\text{Dy}_{0.5}\text{Ho}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_2$	100
4.5 Температуры магнитных фазовых переходов сплавов $\text{Tb}_x(\text{Dy}_{0.5}\text{Ho}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_2$	105
4.6 Выводы по главе 4	106
Глава 5 Структура и магнитные свойства сплавов $\text{Tb}_x(\text{Dy}_{0.5}\text{Ho}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_{1.75}\text{T}_{0.25}$ (T = Al, Fe)	108
5.1. Кристаллическая структура сплавов $\text{Tb}_x(\text{Dy}_{0.5}\text{Ho}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_{1.75}\text{T}_{0.25}$ (T = Al, Fe).....	108
5.2 Температуры магнитных фазовых переходов сплавов $\text{Tb}_x(\text{Dy}_{0.5}\text{Ho}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_{1.75}\text{T}_{0.25}$ (T = Al, Fe).....	111
5.3 Магнитокалорический эффект сплавов $\text{Tb}_x(\text{Dy}_{0.5}\text{Ho}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_{1.75}\text{T}_{0.25}$ (T = Al, Fe)	116
5.4 Анализ механизмов повышения температуры Кюри сплавов $\text{Tb}_x(\text{Dy}_{0.5}\text{Ho}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_{1.75}\text{Al}_{0.25}$	117
5.5 Обобщение и анализ данных для сплавов $\text{Tb}_x(\text{Dy}_{0.5}\text{Ho}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_2$ и $\text{Tb}_x(\text{Dy}_{0.5}\text{Ho}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_{1.75}\text{T}_{0.25}$ (T = Al, Fe).....	119
5.6 Выводы по главе 5	121
Основные результаты и выводы	122
Публикации по теме диссертации	124
Благодарности.....	129
Список цитируемой литературы.....	130

Введение

Редкоземельные металлы (РЗМ) с их уникальными физическими характеристиками являются основными компонентами при создании новых материалов с целым комплексом особых свойств. С момента открытия первого редкоземельного элемента прошло более 200 лет, однако область применения как индивидуальных или смешанных редкоземельных металлов, так и их сплавов расширяется и уточняется по мере освоения новых методов исследования, анализа и усовершенствования технологии получения РЗМ в чистом виде. Период интенсивного изучения свойств РЗМ начался в конце сороковых годов, когда для выделения редкоземельных элементов из породы стало возможным использование метода экстракции, а также хроматографии. Применение таких технологий сделало РЗМ коммерчески доступными и способствовало увеличению числа научных публикаций, посвященных исследованию различных физических свойств, открытию особых свойств РЗМ таких как ферромагнетизм, антиферромагнетизм и сверхпроводимость, а также их эффективному легирующему воздействию на сплавы.

РЗМ представляют собой уникальную группу металлов для изучения магнитных свойств благодаря большому разнообразию магнитных структур, особенностям фазовых переходов, а главное максимальному значению величины магнитного момента атомов. Эффективно используются в технике такие свойства РЗМ как: огромная магнитная анизотропия для производства постоянных магнитов, высокое магнитное насыщение для изготовления устройств с целью получения сильного магнитного поля, гигантская магнитострикция для создания магнитоакустических преобразователей, линий задержки и аппаратуры для ультразвуковой локации. Помимо этого, на сегодняшний день основными потребителями соединений на основе РЗМ является нефтеперерабатывающая промышленность, металлургия, стекольная, керамическая и оптическая промышленность, электроника, атомная энергетика, медицина, производство сверхпроводников.

Материалы, обладающие комплексом особых физических свойств, могут быть использованы в современном промышленном производстве при разработке экологически чистых технологий, а также при создании альтернативных источников и преобразователей энергии. Одной из таких новых технологий является магнитное охлаждение/нагревание, 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].

После первого экспериментального наблюдения адиабатического изменения температуры МКЭ был использован в качестве методики для определения спонтанной намагниченности. Метод адиабатического размагничивания при низкой температуре одновременно был разработан Дебаем (1926) и Джиоком (1927) независимо друг от друга. Несколько лет спустя, в 1933 году, Джиок и Мак-Дугалл провели эксперимент, при котором они достигли температуры 0.25 К путем размагничивания парамагнитной соли Gd [2]. Позже в 1949 году Джиок был удостоен Нобелевской премии по химии за проведение исследований МКЭ. С тех пор, было получено большое количество новых соединений для определения их магнитокалорических свойств, а также были исследованы магнитокалорические свойства уже известных магнитных материалов.

Огромный интерес к магнитному охлаждению появился в 1997 году, когда был продемонстрирован первый магнитный рефрижератор, работающий вблизи комнатной температуры [3]. Это событие вызвало интерес у ученых и различных компаний, которые начали разработки новых видов материалов и конструкций магнитного холодильника, работающего при комнатной температуре. В настоящее время выявлены следующие классы материалов, перспективных для использования в качестве рабочих тел рефрижераторов в области климатических температур: чистые редкоземельные металлы и их сплавы [4-6], соединения RT_2 (где R-РЗМ, T=Al, Ni, Co, Mn) [7-17], соединения $La(Fe,Co,Si)_{13}$ и их гидриды [18-23], $MnAs$ [24,25], $MnFeP_{1-x}As_x$ [26-28], Ni-Mn-Z (Z=Ga, In, Sn) [29-32], $Gd_5(Si,Ge)_4$ [33-36], $(R,Sr)MnO_3$ (где R-РЗМ) [37,38]. Несмотря на разнообразие магнитокалорических материалов, в созданных прототипах магнитных рефрижераторов наиболее широко используемым рабочим телом (хладагентом) является гадолиний [39,40]. 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 магнитокалорических свойств РЗМ в литературе уделено большое внимание [41,42]. 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 необходима разработка и исследование новых материалов, которые реализуют значительные магнитокалорические свойства в области более низких или более высоких температур по сравнению с гадолинием. Такими свойствами, как уже было сказано, обладают интерметаллиды на основе РЗМ. 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 области применения таких материалов. Возможность проведения сложных замещений как в редкоземельной подрешетке, так и в подрешетке $3d$ -переходного металла позволят создавать новые материалы, у которых, к примеру, температурная или полевая зависимость МКЭ будет демонстрировать необычное поведение. 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 (ΔT_{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, магнитоотрицательных и магнитотепловых свойств полученных многокомпонентных сплавов $RR'R''(Co,T)_2$ ($R = Tb, Dy, Ho$; $T = Al, Fe$). Исследование физических механизмов, ответственных за повышение 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, магнитоотрицательности, 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 α - 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 α - 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 магнестрикционного 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 магнестрикции; 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 магнестрикции 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.; 10th 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, намагниченности, МКЭ прямым методом в сильных магнитных полях проводились автором при поддержке коллектива Международной лаборатории сильных магнитных полей и низких температур (г. Вроцлав, Польша).

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 8 научных статей в ведущих рецензируемых научных зарубежных и российских журналах, входящих в перечень ВАК, и 26 тезисов докладов, опубликованных в сборниках трудов российских и международных конференций.

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.

Глава 1 Обзор литературы

1.1 Магнитокалорический эффект

Магнитокалорический эффект (МКЭ) заключается в обратимом изменении температуры магнетика, находящегося в адиабатических условиях, при воздействии на него внешнего магнитного поля. Он является следствием изменения внутренней энергии вещества, обладающего магнитной структурой, под действием магнитного поля. При наложении магнитного поля в адиабатических условиях подсистема магнитных моментов изменяет свою энтропию, что приводит к изменению энтропии кристаллической решетки, и наблюдается повышение/понижение температуры образца. Обратный процесс при размагничивании приводит к понижению/повышению температуры материала. Помимо МКЭ, изменение магнитного поля может также влиять на температуру образца путем рассеяния тепла из-за потерь на гистерезис и с помощью нагрева, вызванного вихревыми токами. Эти эффекты необратимы при намагничивании и размагничивании и, как правило, малы по сравнению с МКЭ при температурах близких к магнитным переходам.

Для количественной оценки магнитокалорического эффекта существует несколько величин. Наиболее точной из них является адиабатическое изменение температуры ΔT_{ad} , показывающее непосредственное изменение температуры материала при адиабатическом намагничивании или размагничивании. Другой характеристикой является величина изменения магнитной части энтропии твердого тела (ΔS_M).

В соответствии с термодинамикой суммарная энтропия магнитного материала при постоянном давлении может быть представлена как

$$S(T, H)_P = (S_{el}(T, H) + S_{ph}(T, H) + S_M(T, H))_P \quad (1.1)$$

где S_{el} , S_{ph} , S_M – электронная, фононная и магнитная части энтропии соответственно.

В случае РЗМ такое разделение энтропии на вклады справедливо, однако в случае 3d-магнетика однозначно разделить вклады на магнитный и немагнитный возможно только тогда, когда электрон-фононное взаимодействие не принимается в расчет [43]. Магнитная часть энтропии сильно зависит от магнитного поля, тогда как электронные и фононная части энтропии от величины поля практически не зависят.

Полный дифференциал энтропии как функции от температуры и поля записывается в следующей форме:

$$dS(T, H)_P = \left(\frac{\partial S(T, H)}{\partial T} \right)_{H, P} dT + \left(\frac{\partial S(T, H)}{\partial H} \right)_{T, P} dH \quad (1.2)$$

Термодинамические свойства системы полностью определяются свободной энергией Гиббса или свободной энтальпией системы. Здесь рассматривается система, состоящая из

магнитного материала, помещенного в магнитное поле H при температуре T при давлении P . Свободная энергия Гиббса (G) системы задается выражением [44]:

$$G=U - TS + PV - MH \quad (1.3)$$

где U - внутренняя энергия системы, S - энтропия системы, M - намагниченность. Полный дифференциал свободной энергией Гиббса имеет вид:

$$dG = -SdT + VdP - MdH \quad (1.4)$$

Объем (V), намагниченность (M), и энтропия (S) материала могут быть получены как первые производные свободной энергии Гиббса следующим образом:

$$V(T, H, P) = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,H}, M(T, H, P) = \left(\frac{\partial G}{\partial H}\right)_{T,P}, S(T, H, P) = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{H,P} \quad (1.5)$$

Вторая производная свободной энергии Гиббса дает теплоемкость материала:

$$C_P(T, H) = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_{H,P} \quad (1.6)$$

Общая формула для теплоемкости при постоянном давлении имеет вид:

$$C_P(T, H) = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{H,P} \quad (1.7)$$

Изменение магнитной части энтропии связано с намагниченностью, магнитным полем и температурой через соотношение Максвелла:

$$\left(\frac{\partial S(T,H)}{\partial H}\right)_{T,P} dH = \left(\frac{\partial M(T,H)}{\partial T}\right)_{H,P} dT \quad (1.8)$$

Уравнение (1.8) может быть проинтегрировано и конечное соотношение для расчета ΔS_M принимает следующий вид (с учетом изменения поля от H_1 до H_2):

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H} = \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial M(T,H)}{\partial T}\right)_H dH \quad (1.9)$$

В работе [45] было показано, что в отдельных случаях применение данного метода расчета может приводить к переоценке величины ΔS_M .

С другой стороны, интегрируя выражение (7), получаем:

$$S = S_0 + \int_0^T \left(\frac{C_P(T,H)}{T}\right) dT \quad (1.10)$$

Значение S_0 , как правило, принимается равным нулю, так как не зависит от магнитного поля. Таким образом, если мы знаем теплоемкость в двух различных магнитных полях, мы можем вычислить изменение энтропии при некоторой температуре T путем вычитания соответствующих интегралов:

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H} = \int_0^T \left(\frac{C_P(T,H_2) - C_P(T,H_1)}{T}\right) dT \quad (1.11)$$

Также полезно иметь возможность сравнивать изменение температуры с изменением энтропии в исследуемых материалах. В случае адиабатического процесса ($dS=0$), из

термодинамических соотношений (1.2), (1.7) и (1.8) может быть получено следующее выражение:

$$dT(T, H) = - \left(\frac{T}{C_P(T, H)} \right)_H \times \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH \quad (1.12)$$

Таким образом, уравнение для адиабатического изменения температуры, индуцированного внешним магнитным полем имеет вид:

$$\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H} = \int_{H_1}^{H_2} dT(T, H) = - \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{T}{C_P(T, H)} \right)_H \times \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH \quad (1.13)$$

Согласно работе [45] выражение (13) можно переписать следующим образом:

$$\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H} = - \frac{T}{(C_P)_{H, T}} \Delta S_M(T)_{\Delta H} \quad (1.14)$$

Измерение величины МКЭ может быть проведено прямым и косвенными методами. К прямому методу, в результате которого измеряется непосредственно величина ΔT_{ad} , относят измерение начальной и конечной температуры образца при приложении магнитного поля [45] или при внесении образца в статическое магнитное поле [46]. К косвенным методам относят термоакустический метод, при котором ΔT_{ad} определяется по амплитуде звуковой волны [47]; измерение полевых зависимостей намагниченности при постоянной температуре и последующий расчет величины ΔS_M по уравнению (1.9); измерение адиабатической кривой намагничивания и изотерм намагничивания, пересечение которых дает $\Delta T_{ad}(H)$ [48]; измерение температурных зависимостей теплоемкости в магнитном поле и последующий расчет величины ΔS_M по уравнению (1.11).

В области температур магнитных фазовых переходов намагниченность изменяется резко и, следовательно, в этом температурном интервале может наблюдаться большой по величине МКЭ [49]. Тем не менее, критическое поведение физических величин в области фазового перехода является настолько сложным, что не существует единой теории для описания МКЭ.

Магнитный материал, подходящий для применения в качестве рабочего тела рефрижератора, должен удовлетворять следующим требованиям: 1) температура фазового перехода находится в непосредственной близости от рабочей температуры рефрижератора; 2) материал имеет высокое значение ΔT_{ad} (ΔS_M); 3) отсутствие магнитного гистерезиса; 4) большое электросопротивление, уменьшающее потери на вихревые токи; 5) легкая обрабатываемость материала и высокая химическая стабильность; 6) высокое значение хладоёмкости, обеспечивающее высокое значение ΔT_{ad} (ΔS_M) в широком интервале температур цикла.

Для сравнения различных магнитокалорических материалов иногда используется величина RCP (Relative cooling power) - относительная мощность охлаждения или хладоёмкость, которая отражает не только абсолютный максимум МКЭ, но и ширину пика его

температурной зависимости. Этот параметр измеряет, сколько тепла может передаваться между холодным и горячим теплообменником в идеальном цикле охлаждения. Величина RCP важна для реального применения, так как она отражает, насколько хорошо используется определенный объем или количество хладагента. RCP определяется как произведение максимального изменения энтропии ($-\Delta S_M^{\max}$) и полной ширины пика на половине максимума температурной зависимости изменения энтропии (δT_{FWHM}) [50]:

$$\text{RCP} = |\Delta S_M^{\max}| \cdot \delta T_{\text{FWHM}} \quad (1.15)$$

В литературе также встречается схожая характеристика хладагента RC (Refrigerant capacity), которая рассчитывается путем интегрирования $-\Delta S(T, \Delta H)$ в температурном интервале вблизи максимума [51].

Повышение величины RCP основывается на расширении пика $\Delta S_M(T)$ либо путем сочетания двух фаз магнитных материалов с заданными свойствами, либо при использовании материала с несколькими последовательными фазовыми переходами, или, например, путем синтеза наноструктур с тенденцией к распределению обменной связи [52].

1.2 Фазовые переходы

Вещество может существовать в нескольких состояниях с различными физическими свойствами. Такие состояния, имеющие однородный физико-химический состав, называются фазами. Различные по своим физико-химическим свойствам фазы могут переходить одна в другую в процессе фазового перехода при изменении внешних условий. Возникновение магнитного порядка при температуре Кюри у ферромагнетиков является примером фазового перехода. Описание равновесных термодинамических процессов может быть выполнено с помощью метода термодинамических потенциалов не только для однородных по своему физико-химическому составу сред. При описании пространственно неоднородных сред применимо их разбиение на некоторое число однородных по своему составу частей, разделенных границами раздела. При равновесном фазовом переходе такие параметры как температура, давление и химический потенциал равны, а термодинамические потенциалы или их производные определяют физические свойства вещества. В 1933 году П. Эренфест предложил классификацию фазовых переходов, основанную на прерывности или непрерывности термодинамических потенциалов и их производных [53]. Таким образом, выделяют две основные группы фазовых переходов – первого и второго рода.

Прерывными превращениями или фазовыми переходами первого рода называют превращения, связанные со скачком первых производных термодинамических потенциалов (например, энтропии S , объема V и намагниченности M). При таких переходах выделяется или

поглощается теплота. Переохлажденное или перегретое состояние может наблюдаться при переходе первого рода.

Непрерывные превращения — это фазовые переходы второго рода. При этих переходах термодинамические потенциалы и первые производные непрерывны, а терпят разрыв производные второго и выше порядка, приближаясь к нулю или стремясь к бесконечности при температуре перехода. Примерами производных второго порядка является теплоемкость C_p , сжимаемость κ и магнитная восприимчивость χ . Здесь нет границы сосуществования фаз при переходе, и система непрерывно переходит из одной фазы в другую.

Ещё одной теорией критического поведения при фазовом переходе является теория Л.Д. Ландау [54], основанная на разложении в степенной ряд характеристической функции. В данной теории рассматриваются фазовые переходы второго рода, связанные с изменением симметрии системы, и она носит феноменологический характер. Позднее данная теория была доработана и распространена и на фазовые переходы первого рода.

Несмотря на то, что уравнения (1.9) и (1.13) могут быть использованы для расчета МКЭ для материалов с фазовым переходом первого рода, могут возникать некоторые ошибки, зависящие от использования метода численного интегрирования, так как такой переход на самом деле не является непрерывным. Таким образом, наиболее полезным для лучшего понимания природы МКЭ является прямое измерение ΔT_{ad} . Кроме того, прямые измерения ΔT_{ad} позволяют исследовать динамические характеристики материалов с фазовым переходом первого рода, испытывающим повторяющиеся циклы намагничивания/размагничивания в магнитных рефрижераторах.

Магнитные переходы, индуцированные магнитным полем, представляют особый интерес, так как максимальное значение МКЭ исследованных материалов наблюдается именно в области переходов. Присутствие в материале фазового перехода первого или второго рода отражается на характере поведения кривой МКЭ (рисунок 1.1). В случае перехода первого рода температурная зависимость МКЭ характеризуется высоким и узким пиком. Для некоторых материалов приложение внешнего поля, превосходящего некоторое критическое значение, может приводить к расширению температурной области, в которой наблюдается максимальное значение МКЭ [55,56]. Здесь увеличение магнитного поля незначительно влияет на величину максимума МКЭ, но ширина пика значительно увеличивается. Большинство материалов с фазовыми переходами первого рода могут быть применены в качестве рабочих тел рефрижератора только в узкой области температур или в составе комбинированных рабочих тел [57].

Материалы, испытывающие фазовые переходы второго рода, характеризуются широким и несколько меньшим по величине пиком МКЭ. Для них не существует величины критического

поля и температурная зависимость величины максимума МКЭ пропорциональна величине приложенного магнитного поля.

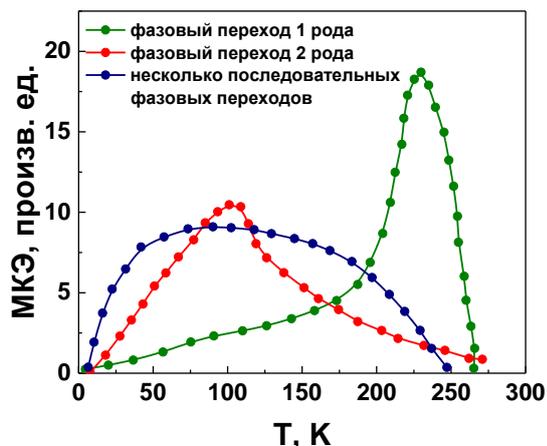


Рисунок 1.1 – Вид зависимостей МКЭ от температуры при фазовых переходах первого и второго рода [59].

Также в некоторых материалах может наблюдаться несколько последовательных фазовых переходов и, благодаря этому, они имеют очень широкий пик МКЭ по температуре [58-60]. Материалы с такой температурной зависимостью МКЭ в литературе получили название «table-like» и являются перспективными для технического приложения, так как обеспечивают максимальный МКЭ в широком температурном интервале.

1.3 Физико-химические свойства редкоземельных металлов

1.3.1 Электронное строение

Редкоземельные металлы, в группу которых входит 17 элементов периодической системы, представляют источник материалов с уникальными свойствами, отличающимися от свойств других элементов. Изучение структуры и свойств позволило открыть у РЗМ и их сплавов особые свойства, имеющие большое прикладное значение во многих областях современной техники, в том числе и для специфического использования. За последние годы учеными накоплено и обобщено большое количество экспериментальных и теоретических результатов, посвященных исследованию природы и свойств РЗМ и сплавов.

Изучению внутреннего строения РЗМ посвящено несколько фундаментальных работ [61-64], в которых подробно объяснены физические свойства РЗМ на основе электронной структуры ионов. В периодической системе Д. И. Менделеева редкоземельные элементы занимают номера от 57 до 71 (от лантана до лютеция) и принадлежат к IIIA подгруппе элементов. В основном состоянии конфигурация внешних электронов у атомов РЗМ

записывается в виде $[\text{Xe}] 4f^x 5d^{0-1} 6s^2$, где символ $[\text{Xe}]$ означает замкнутую электронную оболочку атома ксенона, а x принимает значения от 0 до 14. Тот факт, что все эти металлы трёхвалентны, а Y и Sc также имеют по 3 электрона на внешней орбите, указывает на их схожесть с РЗМ и объединяет их в общую редкоземельную группу. По мере перемещения по ряду в направлении возрастания порядкового номера, происходит процесс застройки $4f$ -оболочки от церия до лютеция за счет 14 $4f$ -электронов. Таким образом, лантан имеет незаполненную $4f$ -оболочку, наполовину заполнена $4f$ -оболочка у гадолиния, а полностью она заполнена у лютеция. Особые физические свойства редкоземельных металлов обусловлены тем, что $4f$ -электроны в них находятся очень близко к ядру атома и сильно экранированы внешними $5d$ - и $6s$ - электронами. Поэтому в РЗМ отсутствует перекрытие электронных облаков $4f$ -электронов соседних атомов в кристалле. Моменты атомов взаимодействуют друг с другом посредством косвенного обменного взаимодействия РККИ (теория Рудермана-Киттеля-Касуи-Йосиды) через электроны проводимости. В f -металлах коллективизации подвергаются $5d$ - и $6s$ - электроны, ответственные за электропроводность. Незаполненность $4f$ -оболочки приводит к появлению локализованного не скомпенсированного спинового S и орбитального L моментов, в результате чего в магнитоупорядоченном состоянии у некоторых РЗМ наблюдается гигантская магнитная анизотропия. Близость некоторых свойств РЗМ объясняется особенностями их электронного строения и осложняет их очистку и разделение на индивидуальные элементы из руды. Подробно вопрос об электронном строении РЗМ рассмотрен в работе [65].

В литературе редкоземельные элементы обычно классифицируются на две подгруппы. Лёгкие элементы (с атомными номерами от 57 до 63), так называемая цериевое подсемейство, более распространены в природе, они шире применяются и легче извлекаются при добыче. Тяжёлые редкоземельные элементы (с атомными номерами от 64 до 71), входящие в состав иттриевого подсемейства, обычно менее доступны и более сложны для извлечения (рисунок 1.2).



Рисунок 1.2 – Лантаноиды

Так как в настоящей работе ставится задача комплексного изучения магнитных свойств тяжелых металлов редкоземельного ряда: гадолиния, диспрозия и тербия, основное внимание при обзоре литературных данных будет уделено им.

В таблице 1.1 приведены характеристики электронной конфигурации атомов и ионов РЗМ. С увеличением атомного номера наблюдается лантаноидное сжатие, вызванное возрастанием положительного заряда ядра и более сильным притяжением электронов к центру атома. В связи с этим происходит линейное возрастание плотности металлов.

Таблица 1.1. Электронная конфигурации атомов и ионов Gd, Tb и Dy [41,42]

Элемент	Атомный номер	Нейтральный атом	Трехвалентный ион R^{3+}	Основной терм	Ионный радиус, нм	Металлический радиус, нм	Плотность, г/см ³
Gd	64	$4f^7 5d^1 6s^2$	$4f^7 5s^2 5p^6$	$^8S_{7/2}$	0.0938	0.1802	7.898
Tb	65	$4f^9 6s^2$	$4f^8 5s^2 5p^6$	7F_6	0.0923	0.1782	8.234
Dy	66	$4f^{10} 6s^2$	$4f^9 5s^2 5p^6$	$^6H_{15/2}$	0.0908	0.1773	8.540

Правила Хунда, характеризующее процесс заполнения электронных оболочек, позволяют найти основное энергетическое состояние атомов и ионов редких земель (см. таблицу 1.1) [44]. В основном состоянии орбитальный и спиновый моменты РЗМ цериевой подгруппы имеют ориентацию навстречу друг другу и $J = L - S$, для иттриевой подгруппы орбитальный и спиновый моменты должны быть параллельны и $J = L + S$. Характеристики основного состояния трехвалентного иона РЗМ показаны в таблице 1.2. По мере движения по ряду РЗМ, сначала наблюдается возрастание, а затем, начиная с Gd, уменьшение спинового квантового числа.

Таблица 1.2. Характеристики основного состояния и эффективный магнитный момент [44,66,67]

Элемент	L	S	J	g	gJ , μв	$(g-1)J$	$(g-1)^2J(J+1)$	$g\sqrt{J(J+1)}$	μэфф. μв (по парамагн. воспр.)	μэфф. μв (магн. измерения)
Gd	0	7/2	7/2	2	7	7/2	15.75	7.94	7.98	7.63
Tb	3	3	6	3/2	9	3	10.5	9.72	9.62	9.34
Dy	5	5/2	15/2	4/3	10	5/2	7.08	10.65	10.64	10.65

Во всех редкоземельных ферромагнетиках, экспериментально полученные значения магнитных моментов превышают значения спиновых магнитных моментов и являются близкими к значениям, вычисленным при учете орбитальных моментов. Диспрозий имеет один из самых больших магнитных моментов среди лантаноидов, значение которого для свободного трехвалентного иона достигает значения 10.65 μв. В ферромагнитно упорядоченном состоянии спонтанный магнитный момент диспрозия несколько ниже и составляет 10 μв. Tb имеет второй

по величине момент 9.34 μ_B . Магнитный момент гадолиния, приходящийся на ион, равен 7.63 μ_B . Он образован только спиновым моментом, однако его величина превышает значение для свободного трехвалентного иона равное 7 μ_B за счет появления дополнительного момента от электронов проводимости.

1.3.2 Кристаллическая структура

Все тяжелые РЗМ, включая Gd, Tb и Dy, в конденсированной фазе при комнатной температуре имеют гексагональную плотноупакованную (ГПУ) кристаллическую структуру типа магния (*A3*), пространственная группа *P6₃/mcc*, изображенную на рисунке 1.3а. Плотная упаковка атомов характеризуется последовательностью укладки слоев *ABAB* и т.д. Плотность упаковки равных сфер составляет 74.05% с координационным числом 12. Пространство между сферами, составляющими плотную упаковку, образует поры упаковки. Тетраэдрическая пора образуется между четырьмя сферами (рисунок 1.3в), относящимся к двум плотноупакованным слоям, между каждыми шестью сферами, относящимся к трем плотноупакованным слоям находится октаэдрическая пора (рисунок 1.3б). Соотношение осей *c/a* у такого типа кристаллической структуры равно $\sqrt{8/3}$.

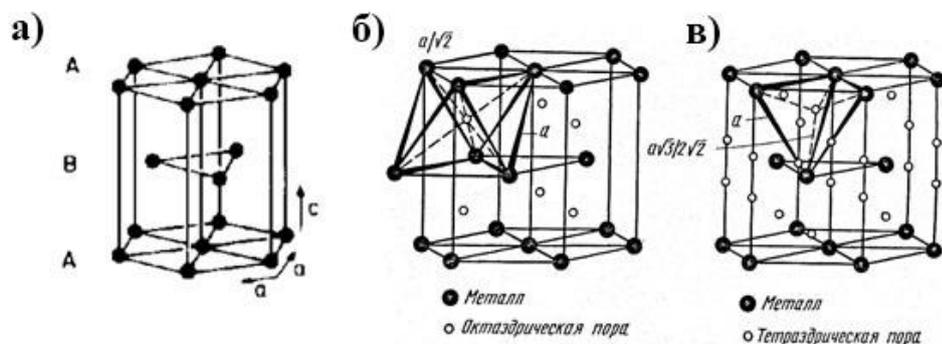


Рисунок 1.3. – Схематическое изображение гексагональной плотноупакованной кристаллической структуры типа Mg [147]

Многие РЗМ обладают полиморфизмом и в зависимости от температуры и давления имеют различные типы кристаллических решеток. В таблице 1.3 представлены кристаллографические данные Gd, Tb и Dy, в которых наблюдается полиморфное превращение из ГПУ (α -фаза) в ОЦК (β -фаза) структуру, а также точка плавления. Температура плавления РЗМ повышается с увеличением атомного номера, так как происходит возрастание сил связи, в результате чего требуется больше тепла для их разрушения.

Таблица 1.3. Кристаллические структуры РЗМ, параметры решетки при комнатной температуре и температура плавления [42]

Элемент	Переход	Температура перехода, °С	<i>a</i> , нм	<i>c</i> , нм	<i>c/a</i>	Точка плавления, °С
Gd	$\alpha \rightarrow \beta$	1260	0.3634	0.5781	1.5910	1312
Tb	$\alpha \rightarrow \beta$	1287	0.3604	0.5698	1.5799	1353
Dy	$\alpha \rightarrow \beta$	1384	0.3592	0.5655	1.5732	1409

Наиболее точно параметры решеток РЗМ определены для их низкотемпературных модификаций, однако, при сравнении данных, полученных разными авторами, наблюдается близость полученных параметров, и их точность зависит, главным образом, от чистоты металла и точности проведения эксперимента. Из примесей наибольшее влияние оказывают водород и углерод [42]. В качестве примера в таблице 1.4 приведены значения параметров решетки гадолиния, полученные при комнатной температуре, из неё видно, что разброс таких данных достаточно высок и объясняется тем, что РЗМ до настоящего времени не получены в абсолютно чистом состоянии.

Таблица 1.4. Параметры решетки и объем элементарной ячейки Gd при комнатной температуре по данным разных авторов [68-78]

<i>a</i> , нм	<i>c</i> , нм	<i>c/a</i>	<i>V</i> , нм ³	Источник
0.3628	0.5764	1.589	0.0657	[68]
0.3632	0.5777	1.59	0.0660	[69]
0.3634	0.5781	1.591	0.0661	[70]
0.3634	0.5785	1.592	0.06616	[71]
0.3634	0.5786	1.592	0.06617	[72]
0.3635	0.578	1.59	0.0661	[73]
0.3636	0.5783	1.59	0.06621	[74]
0.3636	0.5783	1.59	0.06621	[75]
0.3636	0.5783	1.59	0.06621	[76]
0.364	0.578	1.588	0.0663	[77]
0.364	0.578	1.588	0.0663	[78]

1.3.3 Магнитные свойства

Как уже было отмечено, магнитные свойства редкоземельных металлов разнообразны и почти полностью определяются неспаренными $4f$ -электронами, являющимися носителями магнитного момента. Глубокая экранировка $4f$ -электронов приводит к тому, что они практически не участвуют в образовании химической связи, а магнитный момент редкоземельных металлов локализован вблизи атомного ядра и имеет относительно большое значение. Среди РЗМ большинство магнитоупорядочено при низких температурах, при этом Ce, Pr, Nd, Sm и Eu являются антиферромагнетиками, в Tb, Dy, Ho, Er и Tm наблюдается как антиферромагнетизм, так и ферромагнетизм, а Gd является единственным среди РЗМ ферромагнетиком.

Отличительной чертой тяжелых РЗМ является высокая магнитокристаллическая анизотропия (МКА) и магнитострикция (за исключением гадолиния и лютеция). Высокие значения энергии магнитной анизотропии, количественно характеризующей величину МКА, определяются особенностями незаполненной $4f$ -оболочкой, имеющей орбитальный и спиновый момент. Выражение для энергии МКА для гексагонального кристалла записывается следующим образом:

$$E_a = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + K_3 \sin^6 \theta + K_4 \sin^6 \theta \cos 6\phi \quad (1.16)$$

где θ – угол между направлением вектора намагниченности и осью c , ϕ – угол между компонентой намагниченности и осью a , K_1 , K_2 , K_3 и K_4 – константы анизотропии.

Сведения о величине константы K_1 некоторых РЗМ при $T = 4.2$ К представлены в таблице 1.5, величина K_1 у Tb и Dy на два порядка выше чем у 3d-металлов. Гадолиний, как правило, имеет низкое значение МКА по сравнению с другими РЗМ, в связи с тем, что у него орбитальное квантовое число $L=0$. Наличие несимметричной $4f$ -оболочки РЗМ приводит также к проявлению анизотропной магнитострикции, что подтверждает измерения на монокристаллических образцах. Явление магнитострикции в Tb и Dy подробно изучено в широком интервале температур и в различных магнитных полях [79-82], а также описано теоретически [83]. Значение магнитострикции особенно велико вдоль гексагональной оси c и достигает величины 10^{-3} , и на порядок меньше вдоль оси a .

Таблица 1.5. Константа МКА K_I , величина продольной магнитоупорядоченности ($\lambda_{||}$), направление оси легкого намагничивания и величина критического поля ($H_{кр}$) Gd, Tb, Dy

Элемент	K_I при $T=4.2$ К, Дж/м ³ [81]	$\lambda_{ }$ при $T=4.2$ К [101]	Ось легкого намагничивания при $T=4.2$ К [44]	$\mu_0(H_{кр})_{max}$, Тл [102]
Gd	$+6 \cdot 10^4$	$50 \cdot 10^{-6}$ (H a) $137 \cdot 10^{-6}$ (H c)	ось c	-
Tb	$-5.6 \cdot 10^7$	$5460 \cdot 10^{-6}$ (H a) $22000 \cdot 10^{-6}$ (H c)	ось b	0.02 (при $T=228.5$ К)
Dy	$-5.5 \cdot 10^7$	$8500 \cdot 10^{-6}$ (H a) $21000 \cdot 10^{-6}$ (H c)	ось a	1.1 (при $T=165$ К)

В РЗМ наблюдаются практически все из известных типов магнитных структур. Основные магнитные свойства Gd, Tb и Dy, в моно- и поликристаллических состояниях, в настоящий момент хорошо изучены в ряде предыдущих работ [84-86]. Гадолиний имеет самую высокую точку Кюри по сравнению с другими РЗМ, которая равна 293 К [44]. Ферромагнитное упорядочение с ориентацией магнитного момента вдоль оси c существует при понижении температуры до 240 К. После этого происходит спин-переориентационный переход при $T_{SR}=220-240$ [44,87,88], сопровождающийся отклонением от оси c магнитного момента на некоторый угол, достигая значения в 70 градусов при 170 К, затем угол уменьшается до примерно 30 градусов при более низких температурах. [89].

В тербии наблюдается два магнитных фазовых перехода. Сначала при охлаждении происходит переход из парамагнитного в магнитоупорядоченное состояние ($T_N=229$ К), и магнитный момент ориентируется антиферромагнитно перпендикулярно оси c в базисной плоскости, образуя геликоидальную магнитную структуру. Магнитные моменты соседних слоев поворачиваются друг относительно друга на некоторый угол, величина которого меняется от 20.5 до 18 градусов при уменьшении температуры. Эта структура существует лишь в узком интервале температур от 229 до 221 К. При температуре $T_1=221$ К все магнитные моменты атомов Tb упорядочиваются ферромагнитно и ориентируются параллельно кристаллографической оси b [44]. Таким образом, ниже этой температуры тербий является обычным ферромагнетиком.

Диспрозий претерпевает аналогичные тербии магнитные фазовые переходы. Область существования антиферромагнитной фазы диспрозия значительно шире чем у тербия. Здесь возникает антиферромагнитный геликоид при $T_N \approx 180$ К и существует до 90 К [82]. Угол геликоида, согласно нейтронографическим исследованиям [90], меняется от 26.5 до 43.2

градусов в интервале температур от 90 до 180 К. Ниже 90 К в металле происходит переход в ферромагнитное состояние, при этом магнитный момент ориентирован вдоль оси *a*. Магнитные структуры, характерные для тяжелых РЗМ Gd, Tb и Dy, показаны на рисунке 1.4. Следует также отметить, что в гадолинии переход ФМ-ПМ является фазовым переходом второго рода, тогда как в тербии и диспрозии переход ФМ-АФМ является фазовым переходом первого рода, а переход АФМ-ПМ фазовым переходом второго рода.

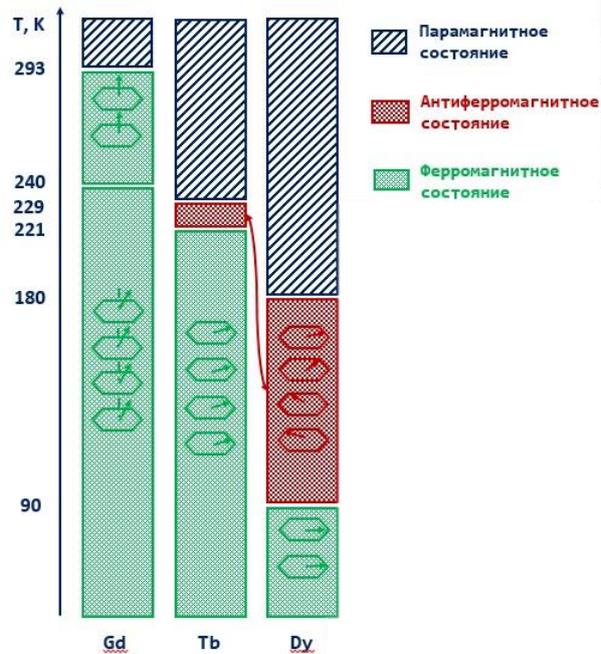


Рисунок 1.4 – Магнитные структуры тяжелых РЗМ и температуры фазовых переходов.

Также следует отметить, что в литературе наблюдается разброс экспериментально полученных значений температур магнитных фазовых переходов в РЗМ, что, главным образом, связано с применением разных методик (полевых и бесполевых), отличающихся чувствительностью к изменению магнитных свойств материала с различными типами магнитного упорядочения и заметным влиянием примесей, которые могут повышать и понижать эти значения [88,91,92].

Антиферромагнетизм РЗМ может быть разрушен некоторым критическим магнитным полем. Величина критического магнитного поля варьируется в зависимости от температуры магнетика (см. таблицу 1.5). Приложение внешнего магнитного поля $H > H_{кр}$ (здесь $H_{кр}$ – критическое магнитное поле) в области температур существования антиферромагнитной фазы приводит к разрушению магнитного состояния. Так в Dy и Tb наблюдается образование следующих магнитных структур: АФМ – веерная структура – ФМ при магнитных фазовых переходах [93]. Вопрос о существовании веерной магнитной структуры в Tb является спорным [94,95], и в нем вместо веерной структуры может наблюдаться искаженная геликоидальная

структура [96]. В работе [97] было проведено уточнение фазовой диаграммы монокристаллического тербия в базисной плоскости. Было обнаружено, что критическое поле существования геликоидального АФМ упорядочения составляет 1.55 мТл, что меньше значений, опубликованных ранее. Магнитная фаза веерного типа наблюдается в интервале температур 221-228 К в диапазоне магнитных полей от 0.5 до 15.5 Тл. Магнитные фазовые диаграммы Tb и Dy приведены в работах [82,97].

Магнитный фазовый переход в Dy [98,99] и Tb [100] сопровождается заметными искажениями кристаллической структуры. Ниже температуры ферромагнитного упорядочения тербий (221 К) и диспрозий (90 К) показывают орторомбические искажения, и они соизмеримы по величине. Изменение параметров кристаллической решетки от температуры или при наложении магнитного поля связано с существованием гигантской магнитострикции (см. таблицу 1.5) [101,102].

Влияние давления на магнитные свойства и кристаллические структуры РЗМ было исследовано многими учеными. Известно, что кристаллические структуры тяжелых РЗМ, проявляющие ферромагнитное состояние (от Gd до Ho), в условиях высокого давления и комнатной температуры претерпевают несколько структурных переходов: ГПУ \rightarrow структура типа Sm \rightarrow гексагональная структура с удвоенной осью (ДвГПУ) \rightarrow гранецентрированная кубическая (ГЦК) (рисунок 1.5а) [103]. Также было исследовано влияние давления на магнитные свойства и температуры переходов, наблюдающихся в Gd, Tb и Dy [104]. Результаты проведенных экспериментов представлены на рисунке 1.5б.

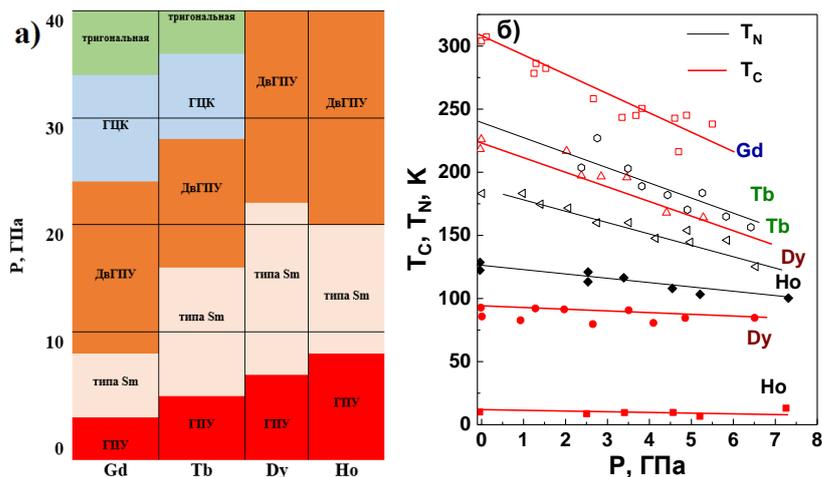


Рисунок 1.5 – Структурные фазовые переходы в Gd, Tb, Dy и Ho под действием давления [103] (а), Зависимость температуры Кюри, Нееля и θ в Gd, Tb, Dy и Ho от давления [104] (б).

Помимо перечисленных явлений, наблюдающихся в РЗМ в области магнитных фазовых превращений, особо следует отметить магнитокалорический эффект (МКЭ). Исследование

магнитокалорического эффекта позволяет не только установить особенности его магнитного поведения при магнитных фазовых переходах, но и выделить наиболее перспективные материалы для использования в магнитных рефрижераторах. Температурные и полевые зависимости МКЭ гадолиния, тербия и диспрозия получены в достаточно сильных магнитных полях до 10 Тл для образцов в поли- и монокристаллическом состоянии [41,82,88,92,97,105] (см. рисунок 1.6). Наблюдаемая зависимость МКЭ от температуры незначительно отличается при измерении поликристаллического образца и монокристалла вдоль различных кристаллографических направлений.

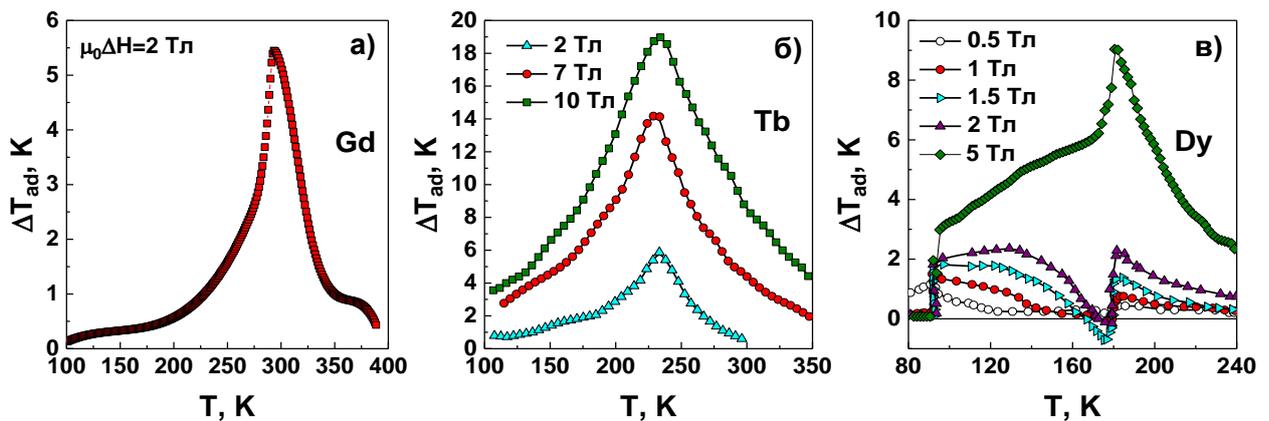


Рисунок 1.6 – Температурная зависимость адиабатического изменения температуры поликристаллических Gd [88] (а), Tb [97] (б) и Dy [82] (в) в различных магнитных полях.

Из рисунка 1.6в видно, что в диспрозии наблюдается сложное поведение МКЭ. При температурах ниже 180 К Dy имеет отрицательное значение МКЭ, а при температурах выше 180 К, МКЭ становится положительным. Кроме того, наблюдается большой скачок эффекта вблизи температуры перехода θ . При увеличении поля выше критической величины область существования отрицательного МКЭ в диспрозии исчезает. В тербии наблюдается только один пик, обусловленный магнитным фазовым переходом из ФМ состояния в ПМ. Отсутствие максимума при температуре при переходе АФМ-ФМ объясняется тем, что в поле 0.02 Тл антиферромагнитная структура тербия полностью разрушается. Исследования в слабых магнитных полях показали наличие отрицательного МКЭ области температуры 225 К в полях меньше 0.035 Тл. Этот минимум полностью исчезает на кривой температурной зависимости МКЭ в магнитных полях равных 0.1 Тл.

Максимальная величина адиабатического изменения температуры при изменении магнитного поля от 0 до 2 Тл в поликристаллических образцах Gd составляет $\Delta T_{ad}=5.8$ К, в Tb $\Delta T_{ad}=5$ К, а в Dy $\Delta T_{ad}=2.2$ К (при $T>180$) и $\Delta T_{ad}=0.9$ К (при $T<180$ К).

В ряде работ было показано, что структурное состояние Gd играет важную роль при определении его свойств [106-110]. Так, например, исследования магнитных и электрических свойств нанокристаллического Gd показали, что измельчение зерна приводит к уменьшению температуры Кюри, увеличению остаточного сопротивления и значительному уменьшению МКЭ.

1.3.4 Электросопротивление

К настоящему времени проведены подробные исследования электросопротивления всех РЗМ в широких интервалах температур и под действием гидростатического давления [62,111-112]. Среди РЗМ хороших проводников электричества не найдено. С повышением температуры сопротивление РЗМ возрастает, что является обычным явлением для металлов. Полное сопротивление можно представить в виде разложения на независимые вклады: остаточное электросопротивление (ρ_{res}), обусловленное дефектами кристаллической решетки и примесями, фононный вклад, обусловленный рассеянием электронов на колебаниях решетки (ρ_{ph}), и магнитный вклад (ρ_M), обусловленный рассеянием электронов на магнитных «неоднородностях». Все эти вклады аддитивно складываются:

$$\rho(T) = \rho_{res}(T) + \rho_{ph}(T) + \rho_M(T) \quad (1.17)$$

На температурных зависимостях электросопротивления РЗМ хорошо выявляются магнитные фазовые переходы. На рисунке 1.7а,б приведены температурные зависимости электросопротивления для некоторых монокристаллов, а также поликристаллических образцов (рисунок 1.7в).

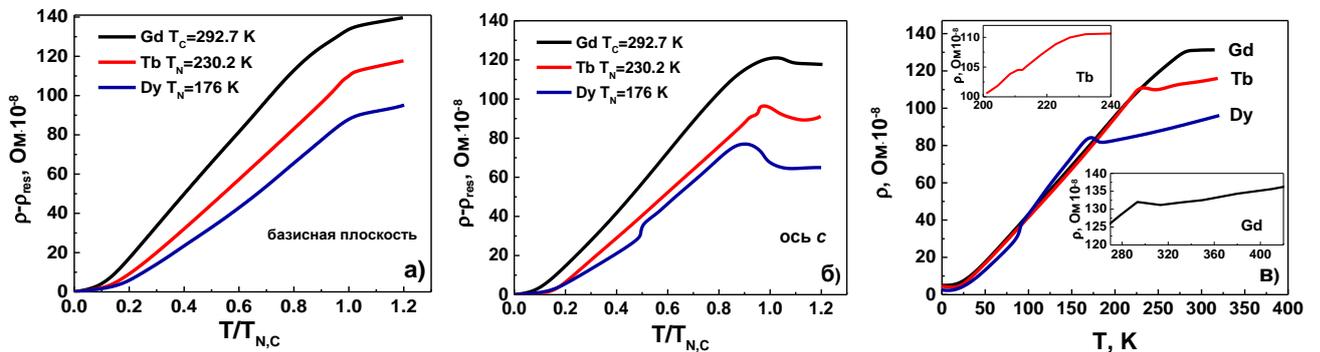


Рисунок 1.7 – Температурная зависимость удельного электросопротивления монокристаллов Gd, Tb и Dy, измеренное в базисной плоскости (а) и вдоль оси c (б) [62], и поликристаллических Gd, Tb и Dy (в) [113].

Характер поведения электросопротивления вдоль различных кристаллографических осей различен: вдоль трудного направления в области перехода из магнитоупорядоченного в магнитоупорядоченное состояние наблюдается максимум, тогда как при измерениях вдоль оси легкого намагничивания кривые имеют характерный излом в этой области. Анизотропия электросопротивления объясняется тем, что рассеяние электронов вдоль базисной плоскости и вдоль оси c различно.

В Таблице 1.6 показано полное сопротивление (ρ), остаточное электросопротивление (ρ_{res}) и магнитный вклад (ρ_M) в электросопротивление для Gd, Tb и Dy [113].

Таблица 1.6. Электросопротивление [113]

Элемент	ρ , Ом·см·10 ⁻⁶	ρ_{res} , Ом·см·10 ⁻⁶	ρ_M , Ом·см·10 ⁻⁶
Gd	110.8	4.4	106.4
Tb	89.2	3.5	85.7
Dy	60	2.4	57.6

Видно, что гадолиний обладает наибольшими значениями электросопротивления среди других РЗМ.

1.3.5 Теплоемкость

Исследованию теплоемкости РЗМ посвящено большое число научных работ, в которых опубликованы экспериментальные и расчетные данные [114-117], как в низкотемпературной (ниже 30 К), так и в высокотемпературной области. Теплоемкость металлов может быть описана теоретически и в основном выражается суммой независимых электронного (C_{el}), фононного (C_{ph}) и магнитного (C_{mag}) вкладов:

$$C_P(T) = C_{el}(T) + C_{ph}(T) + C_{mag}(T) = \gamma T + 9NR \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx + C_{mag} \quad (1.18)$$

где θ_D – температура Дебая, γ – коэффициент Зоммерфельда, R – универсальная газовая постоянная, N – число атомов на атомную единицу и $x = h\omega/k_B T$. В низкотемпературной области основной вклад в теплоемкость материала дает электронная часть с линейной температурной зависимостью.

Экспериментально установлено, что при магнитном упорядочении редкоземельных ферромагнетиков взаимосогласованные изменения претерпевает весь комплекс их физических свойств, в том числе и теплоемкость. Наличие магнитных фазовых переходов на температурной зависимости теплоемкости выявляется в результате возникновения особенностей на кривой

$C(T)$. В таблице 1.7 приведены данные по теплоемкости гадолиния, тербия и диспрозия, а также температура Дебая. Следует отметить, что присутствие примесей в РЗМ может также проявляться на ходе кривой теплоемкости $C(T)$ в виде аномалий [9].

Таблица 1.7. Тепловые свойства РЗМ [42,116]

Элемент	Теплоемкость C_p , Дж/моль·К (298 К)	γ , мДж/моль·К	Температура Дебая θ_D , К
Gd	37.1	3.7	187
Tb	29	4.4	178
Dy	28.16	4.2	178

Воздействие внешнего магнитного поля приводит к изменению магнитного вклада в теплоемкость, в то время как изменение фононного и электронного вклада малы. Подробные исследования теплоемкости в Gd, Tb и Dy на образцах высокой степени чистоты были представлены в работах [82,88,97,118], в том числе и в различных магнитных полях. Анализ поведения теплоемкости в присутствии и без магнитного поля позволяет оценить величину магнитокалорического эффекта в исследуемом материале [45].

1.3.6 Влияние водорода на физические свойства РЗМ

Как уже упоминалось выше, получение высокочистых РЗМ представляет собой технологически сложную и важную задачу. Как правило, металл технической степени чистоты содержит 1-2% посторонних примесей и не пригоден для дальнейших исследований ввиду того, что влияние некоторых примесей (особенно неметаллических) негативно отражается на магнитных, электрических, химических и механических свойствах. Важным этапом исследования свойств высокочистых РЗМ является изучение влияния тех или иных примесей на конкретные свойства или ряд свойств металла.

Основными примесями, которые содержатся в РЗМ технической чистоты, являются [114,119]: другие РЗМ (до 0.1-0.3%), Ca и Mg, Li и Zn (до 1%), газообразующие примеси O, F, N, H и C, Ta, Zr, Cu и Fe.

Большинство РЗМ технической степени чистоты не анализируются на присутствие таких элементов как O, N, H и C. Заявление о том, что металл имеет чистоту 99.9% на практике не имеет смысла, если оно не сопровождается подтверждением того, наличие каких примесей было установлено, так как эта цифра получается путем вычитания количества идентифицированных примесей из 100%. Поэтому важно, чтобы физические константы

редкоземельных элементов определялись только на очень чистом металле, в котором количественное содержание всех примесей известно.

В данном разделе основное внимание уделено взаимодействию РЗМ с водородом. Поглощаемый водород изменяет физические и химические свойства исходного материала. Магнитные свойства тяжелых редкоземельных элементов также сильно зависят от количества поглощенного водорода.

При комнатной температуре РЗМ медленно реагируют с водородом. Взаимодействие РЗМ с водородом довольно подробно изучено и диаграммы состояния R-H (где R-РЗМ) для тяжелых редкоземельных металлов и иттрия имеют схожие черты (рисунок 1.8) [120]. В качестве примера на рисунке 1.9 также приведены диаграммы состояния Gd-H (а) и Dy-H (б) [121].

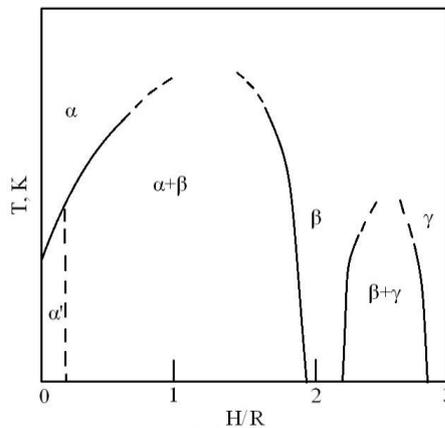


Рисунок 1.8 – Обобщенная диаграмма состояния редкоземельный металл – водород [120].

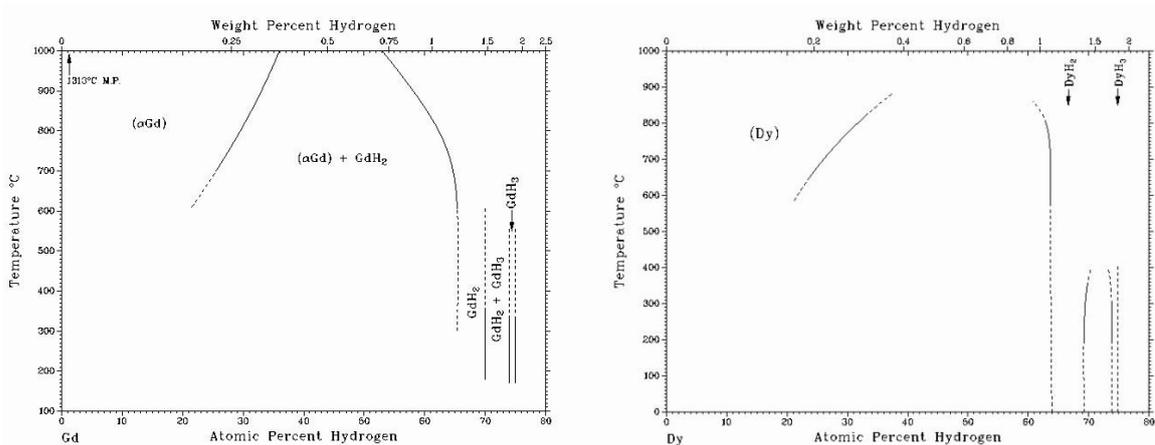


Рисунок 1.9 – Диаграмма состояния гадолиний-водород (а) и диспрозий-водород (б) [121].

Фазовые диаграммы R-H характеризуются довольно широкой областью существования твердого раствора α -RH_x со структурой исходного РЗМ, а также наличием фаз переменного состава β -RH₂ и γ -RH₃. Фаза дигирида β -RH₂ имеет структуру ГЦК типа CaF₂

(пространственная группа $Fm\bar{3}m$), а фаза тригидрида γ - RH_3 кристаллизуется в гексагональную структуру типа HoH_3 (пространственная группа $P\bar{3}c1$) [122]. Соответствующие параметры решеток гидридов приведены в таблице 1.8. Тяжелые РЗМ такие как Gd, Tb и Dy показывают нормальную растворимость водорода в металле при малых концентрациях, тогда как при взаимодействии водорода с Ho, Er, Tm, Lu, Y наблюдается присутствие аномальной α^* -фазы, представляющей собой твердый раствор R-H с упорядоченной H-подрешеткой. Это объясняется тем, что в твердом растворе избыток атомов H при определенной концентрации приводит к их взаимодействию друг с другом, и образуются водородные подрешетки, которые являются стабильными при низких температурах [123]. Упорядочение атомов водорода проявляется как аномалия некоторых физических свойств, и его существование было доказано нейтронографическими методами [124]. Таким образом, было показано, что в ГПУ α -фазе некоторых редкоземельных элементов, включая Sc, Y при температурах ниже 160-180 К, вдоль оси c образуются зигзагообразные цепочки из пар H-H.

Таблица 1.8. Кристаллографические данные гидридов РЗМ [122]

Элемент		Gd	Tb	Dy
RH_2	a, нм	0.5303	0.5246	0.5201
	RH_3			
RH_3	a, нм	0.373	0.3700	0.3671
	c, нм	0.671	0.6658	0.6615

В области существования твердого раствора α - RH_x растворимость водорода возрастает с увеличением атомного номера РЗМ, что может быть связано с лантаноидным сжатием. Например, при 500°C растворимость водорода в Lu в десять раз больше чем в La, и она линейно возрастает с ростом температуры плавления редкоземельных элементов [123]. В таблице 1.9 приведены критические температуры и предельные концентрации существования α -фазы для редкоземельных элементов, представленные при 500°C ввиду высокой подвижности водорода в α -фазе. Поглощение атомов водорода редкоземельными элементами приводит к увеличению параметров решетки твердого раствора α - RH_x по сравнению с исходным металлом. В таблице 1.10 приведены кристаллографические данные ГПУ фазы α - RH_x некоторых РЗМ, полученные при различных температурах. В работе [125] подробно был рассмотрен вопрос чистоты исходных РЗМ и влияния водорода на величину параметров решетки. В образцах, насыщенных водородом, по сравнению с исходными материалами наблюдалось увеличение параметров a и c : для Gd, Tb, Dy. При этом количественное содержание водорода в образцах после гидрирования не было оговорено, однако авторами отмечалось присутствие кубической фазы дигидрида в результате проведения металлографических и рентгеновских исследований.

Таблица 1.9. Критические температуры и предел растворимости водорода в фазах α -RH_x, β -RH_{2- δ} , β -RH_{2+x} и γ -RH_{3-x}

Элемент	$T_{\alpha \rightarrow \beta}$, °C [123]	$x_{\alpha}^{500^{\circ}\text{C}}$, H/R [123]	δ , H/R [122]	x_{β}^{max} , H/R [122]	x_{γ} , H/R [122]
Gd	180	0.24	0.2	0.3	0.15
Tb	140	0.26	0.1	0.15	0.2
Dy	80	0.28	0.06	0.23	0.32

Таблица 1.10. Параметры решетки фазы α -RH_x [123] (где D – дейтерий)

Элемент	x , H/R	T, K	a, нм	c, нм
Gd	0.2	775	c/a=1.589	-
Tb	0.2	775	0.3652	0.5774
	0.2	1000	0.3657	0.5795
	0.2 D	800	0.3651	0.5775
	0.2 D	1000	0.3657	0.5795
Dy	0.2	675	0.3627	0.5726
	0.2	950	0.3633	0.5755
	0.2 D	700	0.3630	0.5732
	0.2 D	950	0.3637	0.5758

Структура дигирида РЗМ представляет собой четыре атома металла и восемь меньших по размеру атомов водорода, расположенных в позициях тетраэдрических пор. При взаимодействии дигирида с водородом обычно происходит поглощение дополнительного количества водорода с образованием соответствующего тригирида. При повышении содержания водорода до более чем двух атомов на атом металла происходит уменьшение периода решетки и происходит перестройка кубической кристаллической структуры в гексагональную. Тригириды стехиометрического состава образуются в результате заполнения всех октаэдрических пор решетки атомами водорода [126].

Для фаз переменного состава β -RH₂ и γ -RH₃, имеющих широкую область гомогенности, часто отмечают наличие отклонений от стехиометрического состава [123]. Дефицит атомов водорода в фазе β -RH_{2- δ} может быть вызван наличием примесей и структурных дефектов различных видов, таких как поверхность и границы зерен. Таким образом, отмечается, что отклонение от стехиометрии в этом случае меньше для массивных образцов, чем для порошка, и оно может достигать значений вплоть до 0.2, что приводит к формированию дигиридов с

формулой $RH_{1.8}$, у которых занята часть октаэдрических пор, в то время как некоторые из тетраэдрических позиций по-прежнему остаются вакантными [122]. Чем выше чистота исходного материала, тем проще получить дигидрид с идеальной стехиометрией. В случае тяжелых редкоземельных элементов с чистотой 99.9% и 99.99%, стехиометрия дигрида обычно варьируется в диапазоне $1.90 < x < 1.95$ и $1.96 < x < 1.98$ соответственно [127]. Введение дополнительных атомов водорода, занимающих октаэдрические позиции, приводит к формированию насыщенной водородом фазы β - RH_{2+x} . При этом в работе [128] отмечается, что упорядочение атомов водорода, расположенных в октаэдрических порах решетки, приводит к возникновению небольших тетрагональных искажений кубической решетки. Граница существования этой фазы x_{β}^{max} зависит, главным образом, от типа редкоземельного элемента, и ее превышение приводит к образованию γ -фазы. Подробные концентрационные и температурные зависимости параметров решетки для Gd, Tb, Dy приведены в работе [129]. Область существования фазы γ - RH_{3-x} также имеет нижний предел растворимости x_{γ} , а максимальное количество атомов водорода на атом РЗМ для Gd, Tb, Dy достигает значения равного 3. В таблице 1.9 приведены границы существования всех перечисленных выше фаз.

В работе [130] авторы исследовали систему Gd-H, в результате чего было приготовлено шесть образцов гадолиния с различным содержанием водорода. Авторы установили, что образцы $GdH_{0.64}$, $GdH_{1.08}$ и $GdH_{1.72}$ помимо основной фазы исходного металла содержат кубическую фазу дигрида. Образец $GdH_{1.94}$ являлся однофазным и имел кубическую структуру, а в $GdH_{2.45}$ наблюдалось существование двух фаз – ди- и тригидрида. Тригидрид $GdH_{2.91}$ имел характерную гексагональную структуру и был однофазным.

Большое количество экспериментальных работ посвящено исследованию магнитных свойств гидридов РЗМ и проводилось различными группами авторов [131-138], однако влияние примеси водорода на магнитные и магнитокалорические свойства подробно не изучалось.

Все ди- и тригидриды РЗМ (за исключением иттербия и лантана) демонстрируют парамагнетизм в основном за счет наличия неспаренных электронов. А при температурах ниже 20 К упорядочиваются антиферромагнитно. В таблице 1.11 приведены данные магнитной восприимчивости и температуры Нееля гидридов РЗМ [42,123,140]. Добавление водорода в твердый раствор РЗМ и образование гидридов приводит к уменьшению концентрации электронов проводимости [139], так как водород захватывает электрон проводимости с образование иона H^{-} . Уменьшение плотности электронов проводимости отвечает за общее снижение всех процессов, связанных с ней, таких как $s-d$ рассеяние, электрон-фононное взаимодействие и, в частности, магнитные взаимодействия моментов атомов через электроны проводимости посредством косвенного обменного взаимодействия типа РККИ. В результате изменения магнитной связи изменяется и тип магнитного упорядочения. В случае если

стехиометрический состав гидрида приближается к 3, металлическая проводимость исчезает, что объясняется образованием низколежащей s -зоны, способной удерживать шесть валентных электронов, число которых равно числу электронов, подаваемых в зону проводимости одним R и тремя атомами водорода. Так как эта низко расположенная связующая зона полностью заполнена электронами, в соединении RH_3 электроны проводимости отсутствуют и наблюдается подавление магнитных взаимодействий.

Таблица 1.11. Магнитная восприимчивость (при 300 К), температура Нееля и эффективный магнитный момент гидридов РЗМ

Элемент	RH_2				RH_3		
	$\chi_g \cdot 10^{-4}$, А·м ² /кг [140]	T_N , К [140]	$\mu_{\text{эфф}}$, μ_B [42]	μ , μ_B [123]	$\chi_g \cdot 10^{-4}$, А·м ² /кг [140]	T_N , К [140]	$\mu_{\text{эфф}}$, μ_B [42]
Gd	1.56	21	7.7	6.5	1.36	1.8	7.3
Tb	2.19	17	9.8	7.4	2.17	-	9.7
Dy	2.84	3.5	10.8	6.4	2.84	3.3	9.5

Значения эффективных магнитных моментов, приведенные в таблице 1.11, показывают, что электроны на уровнях, лежащих ниже зоны проводимости, напрямую не участвуют в образовании связи, поскольку эти магнитные моменты совпадают по величине с моментами редкоземельного металла в нормальном состоянии окисления. Важность вклада электронов проводимости в магнитные характеристики этих соединений находит свое отражение в результате наличия или отсутствия магнитного упорядочения при низких температурах. Эффективный магнитный момент не зависит от температуры, а восприимчивость гидридов подчиняется закону Кюри-Вейсса на протяжении почти всего температурного интервала [140].

Поведение температур магнитного упорядочения под действием водорода подробно исследовалось на образцах тулия и эрбия в области существования твердого раствора RH_x [141]. В результате было установлено, что в образцах TmH_x температура Нееля T_N и θ (переход антиферромагнетик-ферромагнетик) уменьшаются с увеличением содержания водорода x от 0.005 до 0.105 в области твердых растворов. В ErH_x наблюдалась другая картина: с увеличением содержания водорода от 0.001 до 0.003 температура θ смещалась в сторону более высоких температур, а T_N , наоборот, уменьшалась.

Попытка исследования влияния водорода на магнитные свойства была предпринята авторами в работе [142] для образцов гадолиния нестехиометрического состава в двух концентрационных интервалах $0 \leq H/Gd \leq 1.8$ и $1.8 \leq H/Gd \leq 2.3$. В результате авторами была

представлена схема, на которой показаны кристаллическая структура, состав и магнитная структура в зависимости от содержания водорода в образцах GdH_x (рисунок 1.10).

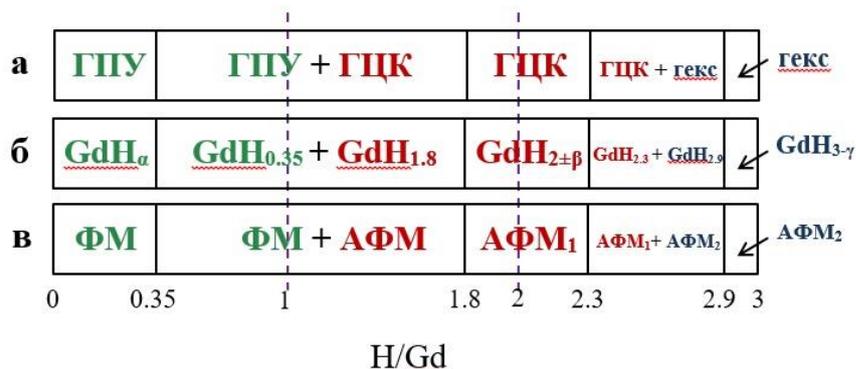


Рисунок 1.10 – Кристаллическая структура (а), химическая фаза (б), магнитная фаза (в), как функции от атомного соотношения H/Gd . ФМ – ферромагнитное состояние, АФМ₁ и АФМ₂ – антиферромагнитное для ди- и тригидрида соответственно [142].

Как показано на рис. 1.10б, однофазными являются образцы с содержанием водорода Gd - $GdH_{0.35}$, $GdH_{1.8}$ - $GdH_{2.3}$ и $GdH_{2.9}$ - $GdH_{3.0}$. В двухфазной области, например, образец с $H/Gd = 1$ представляет собой смесь фаз со следующим соотношением их содержания: $GdH_{0.35} : GdH_{1.8} = 55:45$. В двухфазной области $0.35 \leq H/Gd \leq 1.8$ с увеличением содержания водорода наблюдается уменьшение намагниченности, небольшое понижение температура Кюри, а также уменьшение доли фазы $GdH_{0.35}$ в образцах. Так как намагниченность ферромагнитной фазы намного больше, чем антиферромагнитной фазы, то даже присутствие небольшого количества фазы $GdH_{0.35}$ в образце достаточно легко регистрируется. Также в этой работе была представлена концентрационная зависимость температуры Нееля от содержания водорода в области $1.6 \leq H/Gd \leq 2.8$ (рисунок 1.11). Как видно из рисунка, T_N постоянна в двухфазных областях, но увеличивается в области существования дигидрида. Увеличение температуры Нееля с увеличением содержания водорода в дигидридной фазе объясняется, прежде всего, уменьшением количества электронов проводимости.

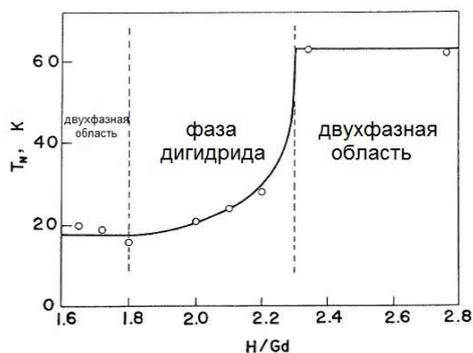


Рисунок 1.11 – Температура Нееля как функция от содержания водорода в образце GdH_x [142].

В работах [143,144] были построены магнитные фазовые диаграммы, используя данные нейтронографии, а также данные по электросопротивлению для систем GdH_{2+x} , $TbH(D)_{2+x}$ и DyH_{2+x} (рисунок 1.12). Установлено, что в GdH_{2+x} ($0 \leq x \leq 0.25$) наблюдается антиферромагнитная структура типа MnO и магнитные фазы с геликоидальной и несоразмерной антиферромагнитной структурой. В системах $TbH(D)_{2+x}$ и DyH_{2+x} были найдены две антиферромагнитные фазы [37] – соразмерная с периодом модуляции $4a_0\sqrt{11}$ вдоль кристаллографического направления [113] и несоразмерная.

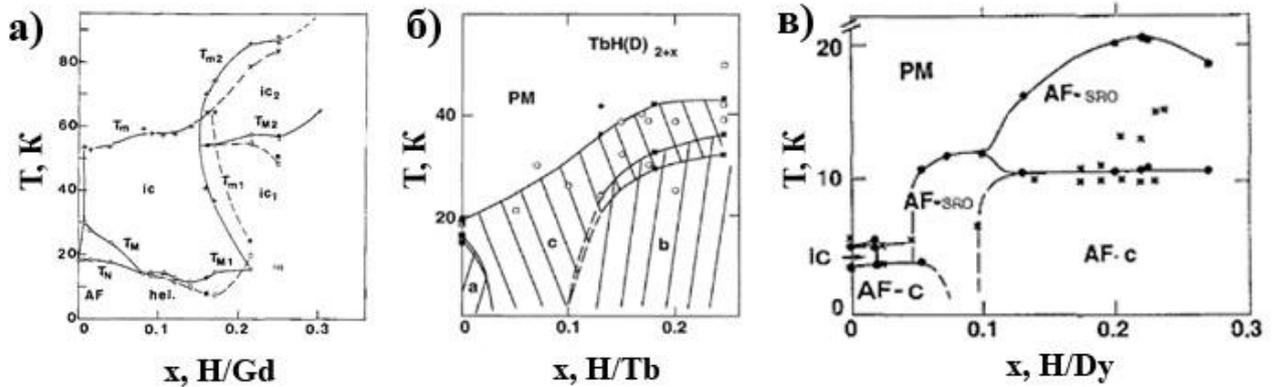


Рисунок 1.12 – Магнитная фазовая диаграмма GdH_{2+x} (светлые кружки) и GdD_{2+x} (темные кружки). Ic – несоразмерные фазы, hel – геликоидальная фаза [143] (а). Магнитная фазовая диаграмма $TbH(D)_{2+x}$. (а), (б) – соразмерные фазы, (с) – несоразмерная фаза [144] (б). Магнитная фазовая диаграмма DyH_{2+x} , где AFM – соразмерная фаза и AFM-SRO - несоразмерная фаза [144] (в).

В работе [88] было показано, что контроль газообразующих примесей в РЗМ имеет большое значение при определении магнитокалорических свойств вещества. Например, опубликованные значения эффекта ΔT_{ad} в Gd составляют от 4.9 до 5.5 K при изменении магнитного поля до 2 Тл [88,92,110]. Так, проведенное подробное исследование магнитотепловых свойств монокристаллических и поликристаллических образцов Gd показало, какую величину МКЭ имеет материал сертифицированной чистоты.

Электрическое сопротивление в гидридах РЗМ также подробно исследовалось [123], и характер его изменения состоит из нескольких этапов. Во-первых, ρ возрастает при растворении атомов водорода H в α -фазе $\alpha-RH_x$, где атомы водорода выступают в качестве центров примесного рассеяния для электронов проводимости. Затем оно уменьшается в дигидриде RH_2 , достигая более низких значений по сравнению с чистым металлом в основном за счет снижения электрон-фононной связи. Далее электрическое сопротивление снова

возрастает при добавлении избытка атомов водорода в раствор RH_{2+x} , и, в конечном счете, гидриды начинают выступать в качестве изоляторов, претерпевая переход металл-полупроводник в области сосуществования фаз RH_2 и RH_3 .

Концентрационные изотермы электросопротивления были построены для фазы $\alpha-RH_x$, таких РЗМ как Sc, Y, Er и Lu [123]. Для дигирида RH_2 электросопротивление было изучено для всех РЗМ. Данные остаточного электросопротивления и значения, полученные при 150 К и 295 К, приведены в таблице 1.12.

Таблица 1.12. Остаточное электросопротивление (ρ_{res}), электрическое сопротивление при 150 К и 295 К для дигидридов RH_2 [123]

Гидрид	$\rho_{res}, \text{Ом}\cdot\text{см}\cdot 10^{-6}$	$\rho_{150\text{К}}, \text{Ом}\cdot\text{см}\cdot 10^{-6}$	$\rho_{295\text{К}}, \text{Ом}\cdot\text{см}\cdot 10^{-6}$
GdH _{1.99}	0.2	35.5	44.05
TbH _{1.96}	0.5	24.9	33.3
DyH _{1.99}	0.45	16.6	24.5

Температурные зависимости электрического сопротивления для фаз GdH_{2+x} , TbH_{2+x} и DyH_{2+x} с различным содержанием избыточных атомов водорода приведены на рисунках 1.13а,б,в, на которых видно, как меняется характер кривых при изменении содержания водорода.

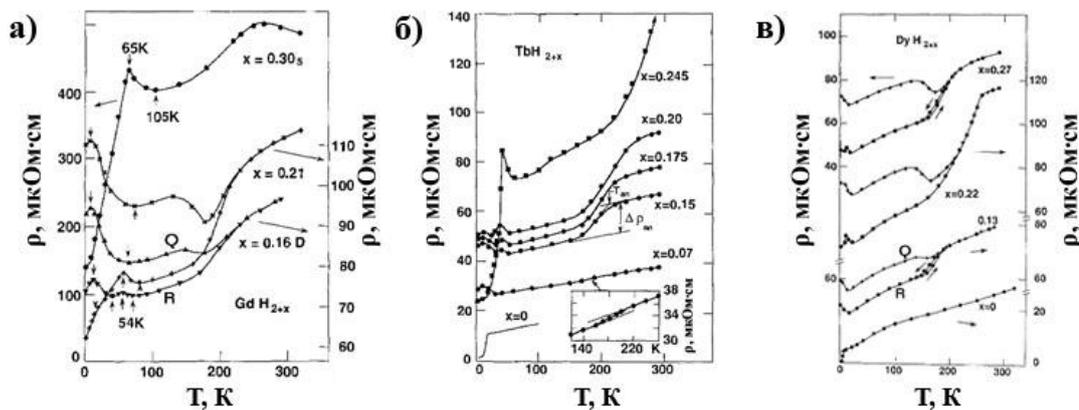


Рисунок 1.13 – Электрическое сопротивление GdH_{2+x} для $x=0.16, 0.21$ и 0.305 после релаксации (R) и в закаленном состоянии (Q) [144] (а). Электрическое сопротивление TbH_{2+x} для $x=0.07, 0.15, 0.175, 0.2$ и 0.245 [144] (б). Электрическое сопротивление DyH_{2+x} для $x=0, 0.13, 0.22$ и 0.27 [144] (в).

Знание точной концентрации избыточных атомов водорода x , растворенных в дигидриде RH_{2+x} имеет важное значение для правильной интерпретации экспериментальных данных, а также для их сравнения.

1.4 Структура и магнитные свойства соединений типа RCO_2

1.4.1 Кристаллическая структура соединений типа RCO_2

Большую группу из числа интерметаллидов составляют двойные интерметаллические соединения стехиометрии RX_2 , изоструктурные фазам Лавеса $MgZn_2$ – C14, $MgCu_2$ – C15, $MgNi_2$ – C36. Число фаз типа Лавеса из интерметаллических соединений состава AB_2 достигает около двух третей от общего числа, и при этом большинство соединений относится к структурному типу $MgCu_2$. Фазы Лавеса характеризуются высокой симметрией, высокой плотностью упаковки атомов различного размера и относятся к классу структур с высокими координационными числами.

Структура двойных соединений $MgCu_2$ и $MgZn_2$ была впервые установлена Фриофом. Затем Ф. Лавес определил структуру соединения $MgNi_2$ и установил родственность структурных типов $MgZn_2$, $MgCu_2$ и $MgNi_2$, которые в дальнейшем получили название типов RX_2 , или типов фаз Лавеса [145]. Структуры типов фаз Лавеса геометрически возможны лишь при строго определенном соотношении атомных размеров компонентов R и X, когда одновременно происходит касание больших и маленьких атомов, что приводит к очень плотному заполнению пространства (71%). Это соотношение было впервые рассчитано Лавесом из межуатомных расстояний на примере структуры типа $MgCu_2$. В работе [146] было доказано, что главными условиями, необходимыми для существования в двойной системе соединений со структурами типа фаз Лавеса, являются следующие:

- Компоненты должны быть типичными металлами. Из металлов IIb - Vb подгрупп компонентами фаз Лавеса являются лишь элементы, обладающие характерными для металлов компактными структурами (Zn, Cd, Al, Pb и, вероятно, Ti); исключение составляет Bi.

- Соотношение атомных радиусов компонентов R_R/R_X должно находиться в интервале 1.06-1.68. Наиболее стабильными являются соединения с соотношением R_R/R_X близким к идеальному значению 1.225.

Отмечалось также [147], что эти условия не являются единственными определяющими. Имеется целый ряд металлических систем с $R_R/R_X = 1.06 - 1.68$, в которых химические соединения вообще отсутствуют. Существование или отсутствие в определенных группах двойных систем соединений типов фаз Лавеса объясняется влиянием в различных случаях различных факторов, таких как размеры атомов, электронная концентрация и электронное строение атомов компонентов системы. Результаты исследования целого ряда тройных и четверных систем с участием магния показали, что структуры фаз Лавеса чувствительны к

электронной концентрации, и что тип $MgCu_2$ реализуется при концентрации 1.33-1.83 эл/ат, а тип $MgZn_2$ - при 2.00-2.20 эл/ат.

Соединения редкоземельных элементов с кобальтом RCo_2 , являющиеся предметом исследования данной работы, имеют кубическую структуру фаз Лавеса типа $MgCu_2$ (пространственная группа $Fd\bar{3}m$). Рассмотрим более подробно характеристики этого структурного типа. Структура типа $MgCu_2$ изображена на рисунке 1.14, её элементарная ячейка содержит 24 атома [148].

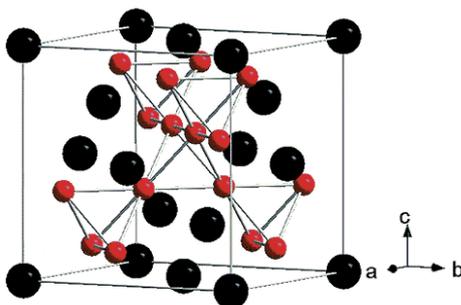


Рисунок 1.14 - Элементарная ячейка структуры типа $MgCu_2$ (черные шары – атомы Mg, красные – атомы Cu) [148]

Атомы магния (R-компонент) располагаются в решетке $MgCu_2$, как атомы углерода в структуре алмаза. Атомы меди расположены в тетраэдрических порах этой подрешетки и образуют правильные тетраэдры из атомов. Центр элементарного куба также окружен четырьмя атомами меди, принадлежащими тетраэдрам из соседних пор и образующими еще один тетраэдр. Таким образом, атомы меди в структуре $MgCu_2$ образуют непрерывный каркас из тетраэдров, тетраэдры в $MgCu_2$ соединены между собой только вершинами.

В алмазной подрешётке из атомов R (Mg) координационное число (КЧ) равно 4, и каждый атом магния окружен 12 атомами меди. Каждый атом Cu, в свою очередь, имеет 6 соседей типа R (Mg) и 6 соседей типа X (Cu). Координационные характеристики структуры $MgCu_2$ представлены в таблице 1.13. Соединяя центры 12 атомов X (Cu), окружающих атом магния, получим полиэдр в виде тетраэдра с усечёнными вершинами - лавесовский многогранник (рисунок 1.15). Структуру $MgCu_2$ можно представить состоящей из лавесовских полиэдров, сочленённых по граням, другие структурные типы фаз Лавеса получают при других способах сочленения полиэдров [146].

Таблица 1.13. Координационные характеристики структуры $MgCu_2$

Центральный атом	Периферийные атомы	Межатомное расстояние d , нм	Координационное число (КЧ)
Mg	4 Mg 12 Cu	0.305 0.291	16
Cu	6 Mg 6 Cu	0.291 0.249	12

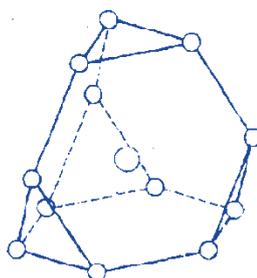


Рисунок 1.15 - Лавесовский полиэдр

Систематическое изучение структуры и свойств сплавов РЗМ с металлами других групп периодической таблицы (в том числе и с 3d-переходными металлами) привело к тому, что было обнаружено, что между фазовыми диаграммами этих систем есть много общего. В них, как правило, образуются однотипные интерметаллические соединения с различной стехиометрией. На рисунках 1.16-1.18 приведены диаграммы фазового равновесия систем Tb – Co, Dy – Co, и Ho – Co, соответственно. Все диаграммы состояния в полном интервале концентраций изучены и подробно описаны в работе [149].

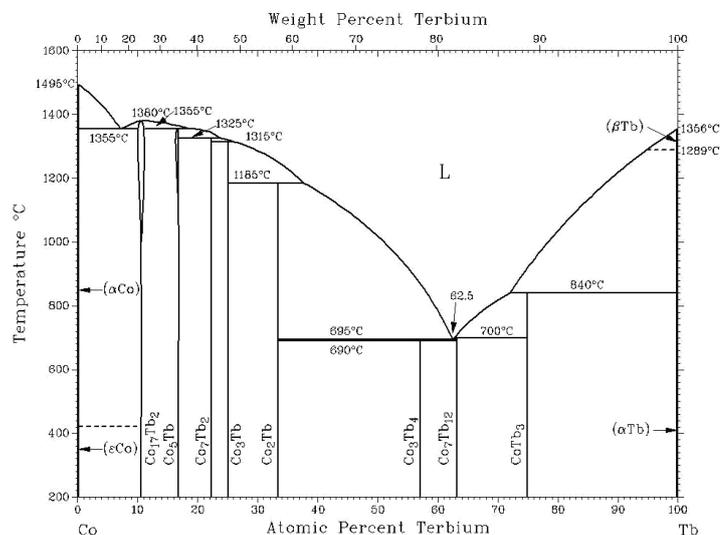


Рисунок 1.16 – Диаграмма фазового равновесия системы Co – Tb [121]

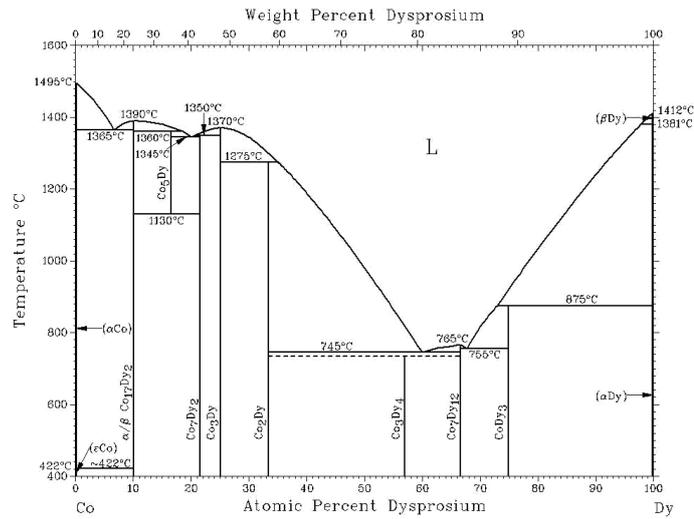


Рисунок 1.17 – Диаграмма фазового равновесия системы Co – Dy [121]

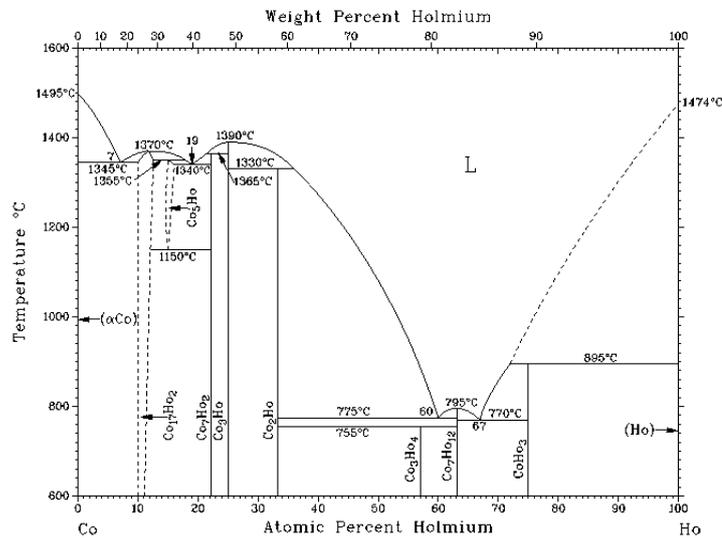


Рисунок 1.18 – Диаграмма фазового равновесия системы Co – Ho [121]

Из-за большой разницы атомных радиусов редкоземельных и $3d$ -металлов взаимная растворимость компонентов в твердом состоянии практически отсутствует, а образующиеся интерметаллиды практически не имеют областей гомогенности. Кроме того, больше половины фаз в системах образуются по перитектическим реакциям. Во всех системах образуется по 8 типичных соединений для таких систем: RCO_3 , R_2Co_{17} , RCO_2 , R_3Co , R_2Co_7 , R_4Co_3 , RCO_5 , $R_{12}Co_7$. Данные об атомно-кристаллической структуре этих интерметаллидов приведены в таблице 1.14. Интерметаллид RCO_2 является единственным соединением с кубической структурой, также из таблицы 1.14 видно, что некоторые соединения имеют по два вида симметрии, т.е. являются полиморфными и могут существовать в различных кристаллических модификациях.

Фазы Лавеса стехиометрии RX_2 могут образовывать между собой квазибинарные системы типа $(RR')X_2$ и $R(XX')_2$, квазитернарные $(RR'R'')X_2$ и $R(XX'X'')_2$, а также более

сложные системы. В работах [11,150] отмечается, что были получены соединения с замещением в редкоземельной подрешетке типа RCO_2 , представляющие собой непрерывные квазибинарные твердые растворы со структурой типа $MgCu_2$ без присутствия посторонних фаз.

Таблица 1.14. Структурные характеристики некоторых соединений редкоземельных металлов с кобальтом [151]

Соединение	Симметрия кристаллической решетки	Тип структуры
R_3Co	Ромбическая	Al_3Ni
RCO_2	Кубическая	$MgCu_2$
RCO_3	Гексагональная	$CeNi_3$
	Ромбоэдрическая	$PuNi_3$
R_2Co_7	Гексагональная	$CeNi_7$
	Ромбоэдрическая	Gd_2Ni_2
RCO_5	Гексагональная	$CaCu_5$
R_2Co_{17}	Гексагональная	Th_2Ni_{17}
	Ромбоэдрическая	Th_2Zn_{17}
R_4Co_3	Гексагональная	Ho_4Co_3
$R_{12}Co_7$	Моноклинная	$Ho_{12}Co_7$

1.4.2 Обменные взаимодействия и магнитные свойства соединений типа RCO_2

Соединения РЗМ с переходными $3d$ -металлами имеют температуры Кюри, охватывающие широкий, в два порядка, температурный диапазон от ~ 4 К ($TmCo_2$) до ~ 400 К ($GdCo_2$) [152]. Температуры магнитного упорядочения соединений типа RCO_2 определяют три типа обменных взаимодействий: между редкоземельными ионами ($4f-4f$ – взаимодействия), между редкоземельными и переходными $3d$ -ионами ($3d-4f$ - взаимодействия) и между переходными ионами ($3d-3d$ - взаимодействия).

Обычно различают несколько механизмов обмена, основными из которых являются прямые и косвенные обменные взаимодействия. Как отмечалось выше в разделе 1.3.1, отличительной особенностью атомов РЗМ является незаполненность глубоко лежащей внутренней $4f$ -электронной оболочки, и её сильное экранирование внешними $5d$ - и $6s$ -электронными слоями. Этот факт позволяет сохранять $4f$ -электронной оболочке

индивидуальность, присущую свободному атому, даже в интерметаллических соединениях. Поэтому магнитные моменты ионов R^{3+} могут рассматриваться как локализованные на соответствующих узлах кристаллической решетки, и взаимодействие между атомами редкоземельных элементов в интерметаллидах РЗМ осуществляется путем косвенного обменного взаимодействия по механизму РККИ.

В атомах переходных $3d$ -металлов ответственная за их магнетизм $3d$ -электронная оболочка наряду с $4s$ -электронами составляет внешний электронный слой. Поэтому возникает существенное различие в поведении R атомов и атомов переходных $3d$ -металлов в конденсированном состоянии. В результате сильного влияния электростатического поля окружающих ионов наблюдается «замораживание» орбитального момента $3d$ -оболочки, и магнетизм переходных $3d$ -металлов становится целиком спиновым. Прямой обмен между двумя ионами переходных $3d$ -металлов имеет электростатическое происхождение и является следствием перекрытия электронных облаков атомов. Согласно принципу Паули, между электронами, имеющими одинаково направленные спины, возникает отталкивание, вызывающее уменьшение перекрытия, и притяжение – в случае противоположно направленных спинов. На основе феноменологического подхода к описанию зависимости обменного интеграла (J) от межатомных расстояний известно [152], что знак J для переходных металлов зависит от отношения межатомного расстояния r_{ab} к радиусу заполненной d -оболочки. В случае $J > 0$ минимум обменной энергии обеспечивается за счет параллельной ориентации спинов, если же $J < 0$, то за счет антипараллельной. Знак обменного интеграла кобальта положительный, т. е. атомы кобальта будут упорядочиваться параллельно друг другу.

Внешние $3d$ -электроны переходного металла участвуют в образовании металлической связи, формируя совместно с $4f$ -электронами зону проводимости. Следовательно, их магнетизм обретает черты коллективизированного или зонного [153].

Обменное взаимодействие системы $3d$ -атомов, обычно, является самым сильным, промежуточное значение имеют $3d-4f$ – взаимодействия, а слабыми являются взаимодействия системы редкоземельных атомов [154]. При низких температурах в этих интерметаллидах упорядочены обе магнитные подсистемы. В соединениях редкоземельных металлов с $3d$ -переходными металлами магнитные моменты редкоземельных ионов связаны с моментами $3d$ -ионов ферромагнитно, если редкоземельный ион относиться к легким металлам, и ферримагнитно, если относиться к тяжелым. Полная намагниченность (M) соединений типа RCo_2 имеет вид: $M = M_R - M_{3d}$ в случае тяжелых РЗМ и $M = M_R + M_{3d}$ в случае легких РЗМ. Основное влияние на температуру Кюри в случае интерметаллидов RCo_2 оказывают $3d-4f$ – обменные взаимодействия [44].

Для интерметаллических соединений RCO_2 со структурой типа $MgCu_2$ магнитные свойства описываются в рамках $s-d$ обменной модели, предложенной Вонсовским. Редкоземельные ионы обладают локализованными магнитными моментами, а зонная d -подсистема, образованная $3d$ -электронами кобальта и $5d$ -электронами РЗМ, находится во внутреннем поле редкоземельной магнитной подрешетки, которое воздействует на подрешетку Со, приводя к ее упорядочению ниже температуры Кюри [155]. $4f-3d$ обменное взаимодействие стабилизирует магнетизм Со-подрешетки в RCO_2 с магнитными редкоземельными элементами. В работе [156] установлено, что в магнитоупорядоченном состоянии намагниченность подрешетки кобальта пропорциональна намагниченности подрешетки редкоземельных ионов.

Известно [157,158], что $LuCo_2$ и YCo_2 , имеющие заполненные или пустые $4f$ -оболочки, являются усиленными парамагнетиками Паули, и сильные магнитные поля выше 70 Тл индуцируют в них скачкообразный метамагнитный переход в ферромагнитное состояние. Аналогично $LuCo_2$ и YCo_2 , в RCO_2 могут наблюдаться метамагнитные переходы выше температуры фазового перехода.

Метемагнетизм кобальтовой подсистемы в RCO_2 подтверждается нейтронографическими исследованиями, в которых наблюдалось нелинейное возрастание магнитного момента кобальта [162]. Экспериментальные данные и теоретические оценки показывают, что в RCO_2 магнитный момент ферромагнитного кобальта равен примерно $1 \mu_B$ на атом и вдвое больше момента кобальта в ферромагнитном состоянии в YCo_2 и $LuCo_2$ [163].

1.4.3 Фазовые переходы в соединениях типа RCO_2

Большинство известных редкоземельных интерметаллидов находится в магнитоупорядоченном состоянии в определенной температурной области. Возникновение магнитного порядка при температуре Кюри у ферро- и ферримагнетиков является примером фазового перехода. Как уже было отмечено в разделе 1.2, в соединениях RCO_2 со структурой фаз Лавеса могут наблюдаться фазовые переходы первого и второго рода, в зависимости от природы редкоземельных металлов. В таблице 1.15 приведены типы фазовых переходов соединений RCO_2 , имеющих отношение к данной работе.

Таблица 1.15. Температура магнитного упорядочения, тип фазового перехода, параметр решетки для соединений RCO_2 [159]

Состав	T_c , К	Тип фазового перехода	a , нм
$GdCo_2$	398	II	0.7258
$TbCo_2$	230	II	0.7206
$DyCo_2$	135	I	0.7188
$HoCo_2$	89	I	0.7166

В работе [159] Хмелевским и Моном была разработана модель для описания магнитных свойств соединений RCO_2 с учетом магнитообъемных эффектов и флуктуации спиновой плотности. В этой модели, тип магнитного фазового перехода предсказывается из данных о параметре решетки. В соединениях с параметром решетки выше 0.722 нм, атомы Со имеют магнитный момент и ожидается фазовый переход второго рода, в то время как при параметрах решетки ниже значения 0.705 нм атомы Со не имеют магнитного момента. В промежутке между этими границами имеет место фазовый переход первого рода и здесь молекулярное поле R-подрешетки может индуцировать магнитный момент в 3d-подрешетке (наблюдается зонный метамагнетизм). При этом, отмечается существование двух исключений – это соединения $TbCo_2$ и $TmCo_2$, которые демонстрируют фазовый переход второго рода при параметрах решетки 0.721 нм и 0.714 нм соответственно. Также авторы отмечают, что последнее явление для $TbCo_2$ объясняется высоким значением температуры Кюри выше 200 К, при которой имеют место спин-флуктуационные эффекты. А для $TmCo_2$, наоборот, объясняют низкой T_c , когда молекулярное поле слишком слабо, чтобы вызвать метамагнетизм в Со подрешетке. Результаты этих исследований приведены на рисунках 1.19а,б.

В соединениях $GdCo_2$ и $TbCo_2$, имеющих высокие точки Кюри, переход в магнитоупорядоченное состояние является фазовым переходом второго рода, как у обычных ферро- и ферримагнетиков, и наблюдается плавное изменение намагниченности. В других соединениях с тяжелыми РЗМ $DyCo_2$, $HoCo_2$, $ErCo_2$, $TmCo_2$, температуры Кюри которых ниже, намагниченность в точке магнитного упорядочения возникает скачком и происходит фазовый переход первого рода [159]. Кривые намагничивания этих соединений выше температуры магнитного упорядочения носят метамагнитный характер. Таким образом, в соединениях с фазовым переходом первого рода, находящихся в парамагнитном состоянии, под действием внешнего магнитного поля наблюдается ферромагнитное состояние [160]. Оценочная величина этого поля согласно данным работы [161] составляет порядка 10^2 Тл и его величина может уменьшаться в результате замещений в кобальтовой подрешетке [159].

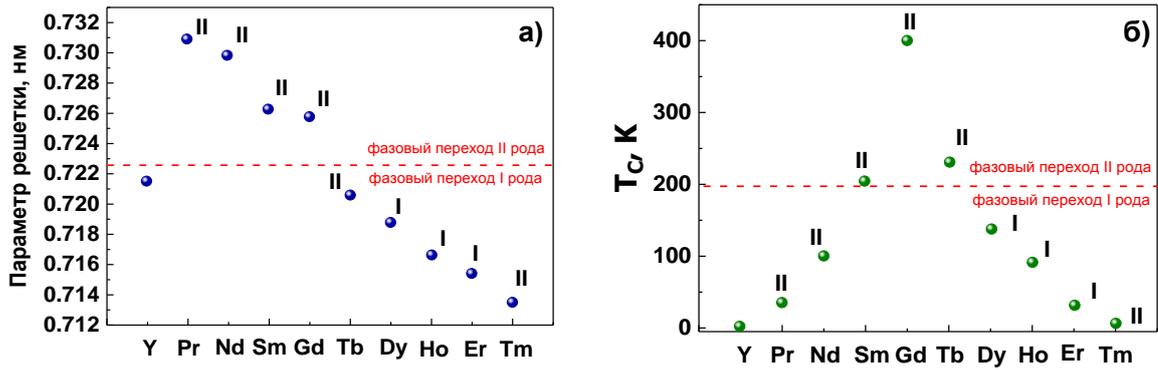


Рисунок 1.19 – Параметр решетки и тип фазового перехода RCo₂ (а). Температура магнитного упорядочения и тип фазового перехода RCo₂ (б) [159].

Тип фазового перехода в RCo₂ с тяжелыми РЗМ может быть также определен на основе феноменологической теории [164]. Для переходов типа беспорядок-порядок, согласно теории Ландау, применимой к магнитным системам, свободную энергию F можно разложить по степеням полной намагниченности M , где коэффициенты a , b и c являются функциями от температуры:

$$F = \frac{1}{2}a(T)M^2 + \frac{1}{4}b(T)M^4 + \frac{1}{6}c(T)M^6 + \dots - \mu_0MH \quad (1.19)$$

Поведение намагниченности вблизи T_c можно найти из условия равновесия ($\partial F / \partial M = 0$), и уравнение состояния, при пренебрежении членов более высокого порядка, записывается следующим образом:

$$\mu_0H / M = a(T) + b(T)M^2 + c(T)M^4 \quad (1.20)$$

Уравнение (1.20), примененное к экспериментальным данным намагниченности, позволяет получить температурные зависимости термодинамических коэффициентов $a(T)$, $b(T)$ и $c(T)$ и определить тип перехода. Термодинамическая теория предполагает, что, если $b(T_c)$ является отрицательным, то соединение претерпевает фазовый переход первого рода. При положительном $b(T_c)$ наблюдается переход второго рода. Коэффициент $a(T)$ при T_c имеет минимум, а коэффициент $c(T)$ положителен на всем температурном интервале.

1.4.4 Искажения кристаллической решетки соединений типа RCo₂. Спонтанная и индуцированная внешним магнитным полем магнитоупорядоченная структура в RCo₂.

Редкоземельные интерметаллические соединения, изотипные фазам Лавеса C15, при переходах в магнитоупорядоченное состояние претерпевают также и структурные фазовые переходы, сопровождающиеся искажениями их атомно-кристаллической структуры. В работах

[151,165-167] были опубликованы сообщения о наличии низкосимметричных модификаций у интерметаллидов TbCo₂, TbFe₂, TbAl₂, и TmFe₂ ниже температуры Кюри. В публикациях в качестве причины, вызвавшей искажения кубической структуры C15, была указана спонтанная магнитострикция, достигавшая в этих интерметаллидах «гигантских» значений порядка 10⁻³.

В результате проведенных исследований было установлено, что кубическая структура соединений может изменяться в зависимости от ориентации вектора спонтанного магнитного момента (**M**) и становиться тетрагональной (**M** || <100>), ромбической (**M** || <110>) и ромбоэдрической (**M** || <111>) [168-170]. На рисунке 1.20 приведены данные о возникающих искажениях кристаллической решетки соединений RCo₂ при различных температурах. Исследуя характер трансформации дифракционных спектров исследуемых материалов, можно выявить тип искажений элементарной ячейки, а также оценить их величину.

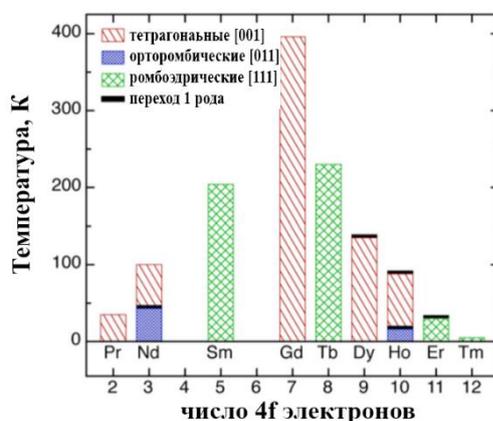


Рисунок 1.20 – Типы магнитных фазовых переходов в соединениях RCo₂ [170]

Оценить величину спонтанной объемной магнитострикции, возникающей при переходе из магнитонеупорядоченного в магнитоупорядоченное состояние (в области температуры Кюри), можно с помощью следующей формулы [81]:

$$\omega_s = (V_m(T) - V_p(T))/V_p(T), \quad (1.21)$$

где V_m - объем элементарной ячейки при данной температуре,

V_p - объем элементарной ячейки в парамагнитной области.

Среди фаз Лавеса RT₂ (R – PЗМ, T – Fe, Co) есть такие интерметаллиды, которые наряду с большой спонтанной магнитострикцией демонстрируют также гигантскую магнитострикцию, индуцированную внешним магнитным полем [81,171-173]. В таблице 1.16 приведены значения спонтанной магнитострикции (ω_s) и магнитострикции вдоль различных направлений (λ_{100} , λ_{111}) интерметаллидов RCo₂.

Таблица 1.16. – Магнитострикция (λ_{100} , λ_{111}) при $T=4.2$ К и спонтанная магнитострикция (ω_s) соединений типа RCO_2 [168,172,173]

Состав	λ_{100}	λ_{111}	ω_s
TbCo ₂	-	4.6×10^{-3}	6.8×10^{-3}
DyCo ₂	-2×10^{-3}	-	6.1×10^{-3}
HoCo ₂	-2.2×10^{-3}	0.26×10^{-3}	5.03×10^{-3}

Наибольшие магнитострикционные деформации обычно происходят у сильномагнитных материалов и достигают значений от 10^{-5} до 10^{-2} .

В случае кубических кристаллов соотношение для магнитострикции выглядит следующим образом [81]:

$$\lambda = \lambda_0 + \lambda^{\gamma,2} (\alpha_x^2 \beta_x^2 + \alpha_y^2 \beta_y^2 + \alpha_z^2 \beta_z^2 - 1/3) + 2\lambda^{\varepsilon,2} (\alpha_x \alpha_y \beta_x \beta_y + \alpha_y \alpha_z \beta_y \beta_z + \alpha_x \alpha_z \beta_x \beta_z) \quad (1.22)$$

где α_i, β_i - косинусы углов между направлением измерения магнитострикции и направлением вектора намагниченности относительно декартовых осей x, y, z, при чем $z \parallel c$,

$\lambda^{\gamma,2}$ и $\lambda^{\varepsilon,2}$ связаны с магнитострикционными константами λ_{100} и λ_{111} , имеющими смысл магнитострикции вдоль кристаллографических осей [100] и [111] и связанные с ними следующими соотношениями:

$$\begin{aligned} \lambda^{\gamma,2} &= (3/2) \lambda_{100} \\ \lambda^{\varepsilon,2} &= (3/2) \lambda_{111} \end{aligned} \quad (1.23)$$

Для изотропных (поликристаллических) образцов используется следующее соотношение:

$$\lambda = \frac{3}{2} \lambda_s (\cos^2 \theta - \frac{1}{3}) \quad (1.24)$$

где $\cos \theta$ - угол между направлением магнитного поля и направлением измерения магнитострикции,

λ_s — магнитострикция насыщения.

Измерения магнитострикции в поликристаллических образцах проводят вдоль направления намагничивания (продольная магнитострикция λ_{\parallel}) и перпендикулярно ему (поперечная магнитострикция λ_{\perp}) ($\theta = 0$ и 90 соответственно). Тогда (из 9):

$$\lambda_{\parallel} = \lambda_s, \quad \lambda_{\perp} = -(1/2)\lambda_s \quad (1.25)$$

Объемная (ω) и анизотропная (λ_{aniz}) магнитострикция для поликристаллического образца определяются следующими формулами:

$$\omega = \lambda_{\parallel} + 2\lambda_{\perp} \quad \text{и} \quad \lambda_{aniz} = \lambda_{\parallel} - \lambda_{\perp} \quad (1.26)$$

В фазах Лавеса $R\text{Co}_2$ реализуются как минимум два механизма магнитострикции [174]. Первый – магнитострикция парапроцесса, обусловленная зонным характером магнетизма $3d$ -электронов Co . Этот механизм является основным в области температуры Кюри. Второй механизм – одноионный, и в интерметаллидах $R\text{Co}_2$ он преобладает при низких температурах.

1.4.5 Намагниченность и магнитокалорические свойства соединений типа $R\text{Co}_2$

Магнитные свойства соединений определяются электронной структурой входящих в их состав атомов. В зависимости от состава соединения или химической природы металлов, образующих их, температуры Кюри интерметаллидов $R\text{Co}_2$ могут меняться в широком интервале температур. В общем случае магнитные свойства соединений типа $R\text{Co}_2$ складываются из магнитных свойств редкоземельной подрешетки и подрешетки переходного металла (кобальта). Нестабильное состояние подрешетки Co может приводить к возникновению метамагнитного перехода под действием внешнего магнитного поля. Магнитные свойства соединений $R\text{Co}_2$ хорошо изучены различными методами [155,159,163,175]. Основные магнитные характеристики некоторых двойных интерметаллидов, имеющих отношение к данной работе, приведены в таблице 1.17.

Таблица 1.17. Магнитные характеристики $R\text{Co}_2$ [175]

R	M_s , $\mu_B/\text{форм.ед.}$	M_{Co} , $\mu_B/\text{ на атом Co}$	M_R , $\mu_B/\text{ на атом R}$
Tb	6.25	1.34	8.93
Dy	6.8	1	8.8
Ho	7.5	1	9.5

На данный момент изучено большое количество материалов, в которых наблюдаются высокие значения МКЭ [176]. На рисунке 1.21 показано максимальное значение изменения магнитной части энтропии ($-\Delta S_M$) в поле 5 Тл для различных классов магнитокалорических материалов в точке магнитного фазового перехода. При комнатных температурах магнитокалорические характеристики соединений $R\text{Co}_2$ меньше, чем значения, опубликованные для сплавов $\text{Gd}_5(\text{Si}_{4-x}\text{Ge}_x)$ при соответствующих T_C , однако обладают высоким МКЭ при температурах ниже 150 К.

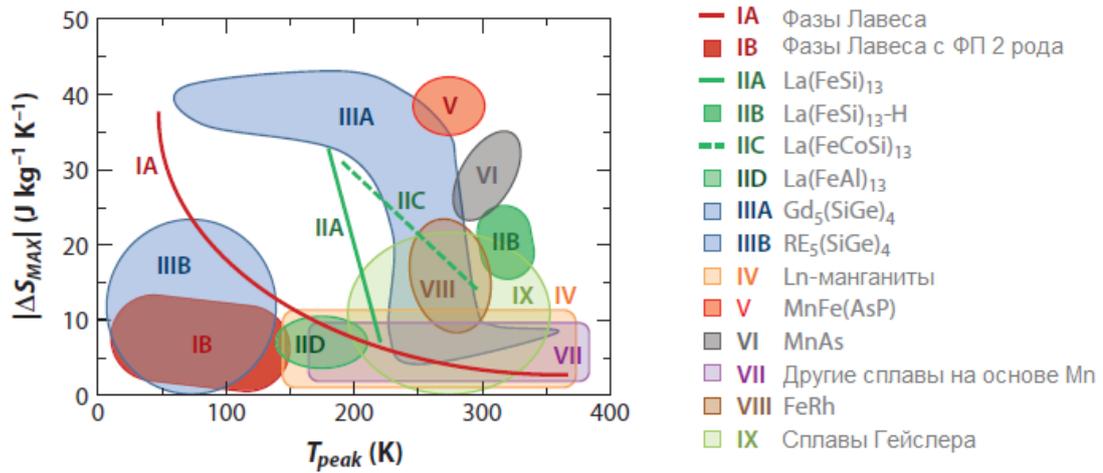


Рисунок 1.21 – Максимальное значение изменения магнитной части энтропии в поле 5 Тл для различных классов магнитокалорических материалов при температуре фазового перехода

[176]

Сплавы типа RCO_2 выделяются на фоне остальных магнитокалорических материалов сразу по нескольким причинам. Во-первых, наряду с МКЭ они имеют высокие значения магнестрикции в достаточно слабых магнитных полях, что значительно расширяет их область применения. Во-вторых, в зависимости от концентрации того или иного элемента характеристики сплавов могут значительно меняться и, таким образом, появляется возможность контролировать величину МКЭ и температуру магнитного фазового перехода. И, в-третьих, они имеют простую кристаллическую структуру и являются удобными модельными объектами для исследования механизмов формирования магнитных характеристик.

Магнитокалорический эффект при T_C хорошо изучен в псевдо-бинарных $(RR')Co_2$ соединениях [7-9,11,12], а при исследовании многокомпонентных соединений $(RR'R'')Co_2$ [10,13] не хватает систематического исследования тепловых свойств. Наибольшие значения МКЭ в RCO_2 наблюдаются в непосредственной близости от магнито-структурных фазовых переходов первого рода [177]. Переходы второго рода, как правило, сопровождаются меньшим эффектом. В таблице 1.18 приведены основные характеристики некоторых магнитокалорических материалов типа RCO_2 , представленные разными авторами. Результаты получены из косвенных методов определения величины МКЭ, либо при проведении теоретических расчетов.

Таблица 1.18. Температура Кюри, МКЭ и тип фазового перехода (ФП), наблюдаемые в некоторых сплавах RCO_2

Материал	T_C , К	ΔT_{ad} , К	$-\Delta S_M$, Дж/кг·К	$\mu_0 \Delta H$, Тл	ФП	Ссылка
$Dy_{0.9}Ho_{0.1}Co_2$	131	3.2	6.4	2	I	[178]
$Dy_{0.8}Ho_{0.2}Co_2$	126	2.6	5.7	2	I	[178]
$Dy_{0.7}Ho_{0.3}Co_2$	120	3.2	8.2	2	I	[178]
$Dy_{0.6}Ho_{0.4}Co_2$	114	2.7	7.6	2	I	[178]
$Dy_{0.5}Ho_{0.5}Co_2$	109	3.1	8.8	2	I	[178]
$DyCo_2$	140	5.4	14.5	5	I	[179]
$Tb_{0.1}Dy_{0.9}Co_2$	149	-	8.8	1.5	I	[150]
$Tb_{0.2}Dy_{0.8}Co_2$	160	-	6.4	2	I	[11]
$Tb_{0.3}Dy_{0.7}Co_2$	169	-	6	1.5	I	[150]
$Tb_{0.4}Dy_{0.6}Co_2$	182	-	4.5	2	II	[11]
$Tb_{0.5}Dy_{0.5}Co_2$	188	-	4.2	1.5	II	[150]
$Tb_{0.6}Dy_{0.4}Co_2$	204	-	3.7	2	II	[11]
$Tb_{0.7}Dy_{0.3}Co_2$	206	-	3.4	1.5	II	[150]
$Tb_{0.8}Dy_{0.2}Co_2$	216	-	3.4	2	II	[11]
$Tb_{0.9}Dy_{0.1}Co_2$	224	-	2.6	1.5	II	[150]
$HoCo_2$	78	7.5	22	5	I	[179]
$Ho_{0.9}Tb_{0.1}Co_2$	97	-	15	5	I	[8]
$Ho_{0.8}Tb_{0.2}Co_2$	115	-	13	5	I	[8]
$Ho_{0.6}Tb_{0.4}Co_2$	149	-	9.4	5	II	[8]
$Ho_{0.4}Tb_{0.6}Co_2$	182	-	7.3	5	II	[8]
$Ho_{0.2}Tb_{0.8}Co_2$	210	-	6.8	5	II	[8]
$TbCo_2$	231	3.4	3.1 (2 Тл)	5	II	[159]
$(Dy_{0.9}Ho_{0.1})_{0.95}Gd_{0.05}Co_2$	147	2.3	5.5	2	I	[13]
$(Dy_{0.9}Ho_{0.1})_{0.9}Gd_{0.1}Co_2$	166	1.9	4	2	II	[13]
$(Dy_{0.9}Ho_{0.1})_{0.85}Gd_{0.15}Co_2$	183	1.8	3.2	2	II	[13]
$Dy(Co_{0.98}Al_{0.02})_2$	157	-	5.5	1	I	[15]
$Tb(Co_{0.95}Al_{0.05})_2$	260	1.32	-	1.35	-	[180]

Как видно из таблицы, в псевдобинарных соединениях $(RR')Co_2$ взаимное замещение РЗМ приводит уменьшению МКЭ по сравнению с двойными соединениями RCO_2 . Уменьшение величины МКЭ чаще всего носит линейный характер (рисунок 1.22), однако наблюдается тенденция повышения T_C в исследуемых образцах. В результате исследований соединений $(Tb_xDy_{1-x})Co_2$ было установлено, что увеличение содержания тербия изменяет род перехода с первого на второй в интервале концентраций $0.1 < x < 0.3$, резко уменьшая величину изменения магнитной части энтропии ΔS_M , уменьшает период решетки интерметаллидов и повышает температуру Кюри. Такая же тенденция, например, наблюдается и сплавах системы $(Ho_{1-x}Tb_x)Co_2$ $0.1 < x < 0.2$, где тип фазового перехода изменяется с первого на второй род. Исследования МКЭ в системе с тремя РЗМ $(Dy_{0.9}Ho_{0.1})_{1-x}Gd_xCo_2$ показывают, что в сплавах с фазовым переходом второго рода величина МКЭ не меняется при увеличении содержания Gd $0.1 < x < 0.15$, и он наблюдается при более высоких температурах по сравнению с исходным составом.

Также известно [163], что бинарные соединения $TbCo_2$, $DyCo_2$ и $HoCo_2$ имеют различные оси легкого намагничивания, а именно [111] для $TbCo_2$ и [100] для $DyCo_2$ и $HoCo_2$. Взаимное замещение этих РЗМ приводит к появлению дополнительных магнитных переходов типа порядок-порядок (спин-переориентационным переходам (СПП)), при которых также можно наблюдать МКЭ. Кроме того, температурные зависимости их констант анизотропии K_1 и K_2 [41,181] имеют противоположные знаки, что приводит к уменьшению полной анизотропии R-подрешетки, и более высокие значения МКЭ в многокомпонентных RCO_2 могут быть получены при более низких значениях магнитных полей [182].

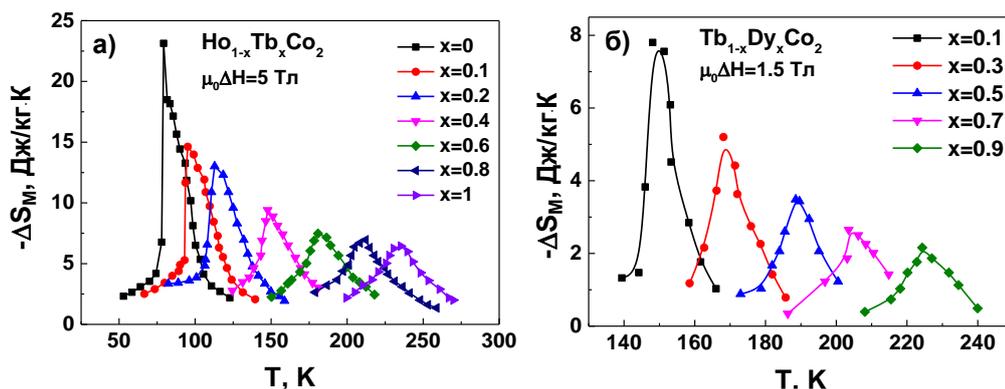


Рисунок 1.22 – Температурные зависимости изменения магнитной части энтропии сплавов $Ho_{1-x}Tb_xCo_2$ в поле 5 Тл [8] (а) и $Tb_{1-x}Dy_xCo_2$ в поле 1.5 Тл [150] (б)

Магнитные характеристики RCO_2 могут сильно меняться при частичном замещении Со на другие металлы [15-17,180]. Как видно из таблицы 1.18, температура фазового перехода во

всех соединениях намного ниже комнатной. Её значение, как правило, увеличивается в результате замены кобальта другими элементами из-за усиления обменного взаимодействия между редкоземельным элементом и кобальтом. Величина МКЭ, напротив, уменьшается с увеличением содержания легирующего металла.

В заключении следует отметить, что выполненный краткий обзор работ по исследованию физических свойств РЗМ, а также интерметаллидов типа RCo_2 со структурой фаз Лавеса, позволяет сформулировать ряд актуальных научных задач. Несмотря на продолжительный период изучения физических свойств РЗМ, не было получено сведений о влиянии газообразующих примесей, в частности водорода, на магнитные и магнитокалорические свойства. 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. Некоторые авторы предпринимали попытки учитывать влияние примесей при исследовании магнитокалорических свойств, однако до сих пор не было проведено систематического комплексного исследования.

Соединения типа RCo_2 исследованы достаточно широко и привлекательны тем, что демонстрируют как большой по величине МКЭ, так и гигантскую магнитострикцию. Однако большим недостатком является тот факт, что указанные выше явления исследуются обычно раздельно и не сопоставляются друг с другом. Более того, в большинстве работ МКЭ исследуют косвенными методами, и их значения не могут быть сопоставлены с данными прямых измерений ввиду отсутствия данных о теплоемкости вещества. Здесь, при исследовании новых многокомпонентных систем сплавов типа RCo_2 также необходим комплексный подход к изучению магнитных, магнитострикционных и магнитотепловых свойств, что является достаточно важным при практическом применении таких материалов.

Глава 2 Объекты исследований и экспериментальные методики

Данная глава посвящена методам приготовления образцов, описанию экспериментального оборудования и методик измерения физических свойств, которые использовались при получении результатов работы. В качестве объектов были выбраны и исследованы материалы системы Gd-H, Dy-H и Tb-H, а также многокомпонентные сплавы $RR'R''(Co,T)_2$ (R=Tb, Dy, Ho; T=Al, Fe).

2.1 Объекты исследования

2.1.1 Получение гидрированных образцов РЗМ

Исходные образцы Gd, Tb и Dy с пониженным содержанием газообразующих примесей были получены методом вакуумной дистилляции в твердую фазу из коммерчески доступных металлов сотрудниками ИМЕТ РАН О.Д. Чистяковым и Н.Б. Кольчугиной.

Процесс дистилляционной очистки осуществлялся в печи, конструкция которой была разработана в лаборатории физикохимии тугоплавких и редких металлов и сплавов ИМЕТ РАН [183]. Схема печи, используемой для дистилляции, приведена на рисунке 2.1.

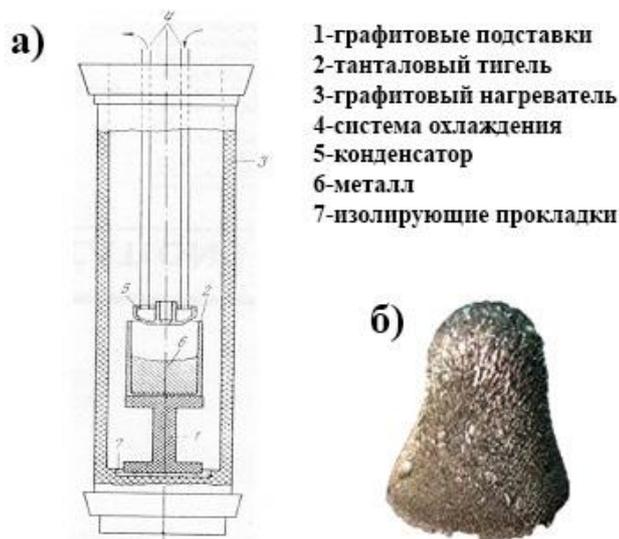


Рисунок 2.1 – Схема печи для дистилляции редкоземельных металлов (а) и внешний вид получаемых дистиллятов (б).

Процесс дистилляционной очистки проводился в печи сопротивления с графитовым нагревателем (3) при остаточном давлении $1.33 \cdot (10^{-4} - 10^{-5})$ Па. Расплавленный металл (6) находился в танталовом тигле (2) с внутренним диаметром примерно 46 мм, таким образом,

площадь поверхности испарения металла 16.6 см^2 . Конденсация металла происходит на медный конический конденсатор (5), охлаждаемый водой (4), диаметром 50 мм и поверхностью конденсации 3520 мм^2 . Расстояние между конденсатором и зеркалом расплавленного металла составляет 40-45 мм, которое можно изменять с помощью графитовых подставок (1), отделяемых от нагревателя изолирующими прокладками (7).

Дистилляционное пространство печи отдельно вакуумируется форвакуумным и диффузионным насосами. Стенки печи отделяются от графитового нагревателя молибденовыми цилиндрическими экранами. На уровне тигля в графитовом нагревателе просверливаются отверстия для создания наиболее горячей зоны дистилляционного пространства.

В зависимости от давления пара металла осуществляются либо режимы сублимации, либо дистилляции. Для всех металлов, как дистиллируемых (Gd, Tb), так и сублимируемых (Dy, Ho), проводится предварительная дегазация металла в течение 0.5 ч (для сублимируемых металлов) и 1-2 часов (для дистиллируемых металлов) для удаления легколетучих примесей. Процесс испарения осуществляется в течение 6-10 часов при температурах на $100\text{-}150^\circ\text{C}$ выше температуры плавления металла (процесс дистилляции) или при температуре на 100°C ниже температуры плавления металла (процесс сублимации).

После проведения процесса дистилляции Gd, Tb и Dy представляли собой слиток, состоящий из друз (набора) плотно сросшихся кристаллов в форме длинных нитей (рисунок 2.1а). Металлы имели низкую концентрацию газообразующих элементов ($10^{-2}\text{-}10^{-3}$ масс.%), а их чистота составила: для Gd – не менее 99.96 масс.% (по отношению к содержанию 73 элементов-примесей), для Tb – не менее 99.92 масс.% (по отношению к содержанию 74 элементов-примесей), для Dy – не менее 99.96 масс.% (по отношению к содержанию 67 элементов-примесей).

Далее образцы для исследования и проведения процедуры гидрирования были вырезаны из центральной части дистиллята, а также извлечены из периферийных участков. Были получены гидрированные образцы со следующим содержанием водорода (x): GdH_x ($x=0.1, 0.2$), DyH_x ($x=0.1, 0.2, 0.5, 0.7, 0.9, 1.2$) и TbH_x ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.2$). Металл гидрировали с использованием установки типа Сивертса (рисунок 2.2).

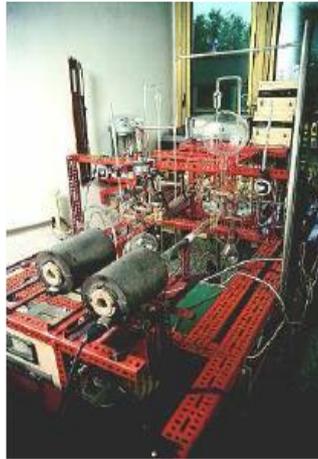


Рисунок 2.2 – Внешний вид установки типа Сиверта

Перед гидрированием металл был активирован нагреванием до 500°C в течение 1 часа в динамическом вакууме и выдерживался при этой температуре в течение 20 мин. После этого предварительно определенное количество H_2 поступало в камеру. Во время проведения процедуры гидрирования водород (примесное содержание $<10^{-3}$ - 10^{-4} об.%) подавался под давлением до 0.1 МПа. Каждый образец находился в атмосфере водорода при высоких температурах в течение следующих 20 мин и затем медленно охлаждался (более 50 часов) до комнатной температуры. Образцы при гидрогенизации не превращались в порошок. Количество поглощенного водорода было определено путем измерения изменения давления в камере реактора после завершения реакции. Точность определения концентрации водорода составила 0.02 атома водорода на формульную единицу (H/форм.ед.).

2.1.2 Получение сплавов $\text{RR}'\text{R}''(\text{Co},\text{T})_2$

Сплавы $\text{Tb}_x(\text{Dy}_{0.5}\text{Ho}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_2$, $\text{Tb}_x(\text{Dy}_{0.5}\text{Ho}_{0.5})_{1-x}(\text{Co}_{1.75}\text{Al}_{0.25})_2$ и $\text{Tb}_x(\text{Dy}_{0.5}\text{Ho}_{0.5})_{1-x}(\text{Co}_{1.75}\text{Fe}_{0.25})_2$ были синтезированы в атмосфере He в дуговой электропечи фирмы Leybold-Heraeus с использованием нерасходуемого W электрода, циркониевого гетра и медного водоохлаждаемого пода (совместно с И.П. Канавцом (ИМЕТ РАН)). Температура в печи регулировалась с помощью тока и напряжения дуги. Исходные навески металлов помещались в камеру вакуумной дуговой электропечи на медный водоохлаждаемый поддон; камера герметизировалась и откачивалась вакуумным и диффузионным насосами до остаточного давления 0.1 МПа, после чего заполнялась гелием. Синтез соединений проводился прямым сплавлением и таким образом исключались побочные примесные эффекты. Каждый сплав был переплавлен трижды. Как следует из бинарных фазовых диаграмм Tb, Dy и Ho с Co [121], фаза RCo_2 образуется по перитектической реакции типа $\text{L} + \text{RCO}_3 \rightarrow \text{RCO}_2$. В условиях охлаждения

при дуговой плавке реакция является неполной, и в результате это приводит к образованию двухфазного сплава. Последующий отжиг при 800 °С в течение одного месяца в запаянных вакуумированных кварцевых ампулах обеспечивает получение однофазного материала (рисунок 2.3).



Рисунок 2.3 – Внешний вид образцов RCo_2 после отжига в кварцевых ампулах

В общей сложности были получены и изучены следующие сплавы $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$ ($x=0, 0.15, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1$), $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}(Co_{1.75}Al_{0.25})_2$ и $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}(Co_{1.75}Fe_{0.25})_2$ ($x=0.3, 0.4, 0.5$).

2.2 Экспериментальные методики

2.2.1 Рентгеноструктурный анализ

Кристаллическая структура была определена с помощью рентгеноструктурного анализа (совместно с А.Б. Михайловой). Дифрактограммы были записаны в интервале 2θ от 9 до 100 градусов с шагом сканирования 0.02 (при экспозиции 2 град./мин) на порошкообразных образцах, а также с поверхности гидрированных РЗМ с использованием дифрактометра Rigaku Ultima IV с излучением $Cu_{K\alpha}$. Качественный и количественный фазовый анализ проводился с использованием программного комплекса PDXL фирмы Rigaku (Япония), интегрированной с международной базой данных ICDD. Фазовый состав синтезированных соединений контролировался до и после отжига.

Температурные измерения дифрактограмм были выполнены совместно с А.В. Филимоновым (ФГАОУ ВО СПбПУ) с использованием фильтрованного $Mo_{K\alpha}$ излучения на рентгеновском дифрактометре SuperNova (Agilent) в диапазоне температур 110-250 К. Температуру образца контролировали путем его контакта с потоком газообразного азота заданной температуры, значение которой контролировалось системой Oxford Cryosystems (Cobra Plus). Обработку рентгеновских дифракционных спектров, полученных при разных температурах, проводили методом полнопрофильного анализа Ритвельда в программной среде Fullprof. Варьировались значения параметров элементарных ячеек. Значения R-фактора для всех обработанных дифрактограмм лежали в диапазоне 3-5% [184].

2.2.2 Исследования методом атомно-силовой микроскопии

Наблюдение объемного рельефа поверхности в настоящей работе проводились в микро- и нано- масштабах совместно с Т.П. Каминской (МГУ), что позволяет получить дополнительную информацию о зернистости синтезируемой фазы, степени ее дисперсности, морфологии отдельных зерен, однородности фазового состава, дефектах кристаллической структуры и т.д. Топология поверхности отражает особенности структуры образцов.

Топология поверхности синтезированных сплавов со структурой фаз Лавеса RCO_2 и гидрированных РЗМ исследовалась методом АСМ с использованием сканирующего зондового микроскопа SMENA-A, (платформа «Solver», ЗАО «НТ-МДТ», Россия) как в полуконтактной, так и в контактной модах при комнатной температуре (рисунок 2.4). В последнем случае использование метода латеральных сил позволяет различать области со своими коэффициентами трения и особенности рельефа поверхности образца, его мелких деталей. При изучении физико-химических свойств поверхности он полезен для контроля примесных фаз, сильно отличающихся по своим свойствам. Интерпретация изменения локальных сил трения и изменения физико-химических свойств поверхности образца возможна только на очень гладких образцах. Метод отображения фазы связан с использованием резонансных колебаний кантилевера. Фазовый сдвиг колебаний кантилевера определяется энергией диссипативного взаимодействия кантилевера с поверхностью образца (адгезионные, капиллярные и другие силы). Изменение фазы колебаний записывается в виде распределения фазового контраста, если поверхность образца является неоднородной по своим свойствам. Поскольку в нижней точке колебаний кантилевер механически взаимодействует с поверхностью образца, то на изменение амплитуды и фазы колебаний существенно влияет локальная жёсткость поверхности образца [186]. Но, так же, как и в случае метода латеральных сил, возможная интерпретация распределения фазового контраста по поверхности образца будет правильной только на гладких образцах, что вызывало необходимость выбирать малые (до 0.7×0.7 мкм) гладкие участки сканирования и производить сканирование с малыми скоростями.



Рисунок 2.4 – Внешний вид измерительной головки прибора на плоском основании

Сканирование поверхности осуществлялось стандартными кремниевыми зондами (кантилеверами) HA_NC ETALON (ЗАО «НТ-МДТ», Россия) с длиной от 80 до 110 мкм с резонансными частотами (F) от 140 кГц до 235 кГц, радиусом закругления острия 10 нм и константами жесткости 3.5 – 12 Н/м. Исследовались как шлифованная поверхность, так и сколы образцов. Полученные АСМ - изображения поверхностей обрабатывались программными средствами визуализации и анализа Image Analysis 2.1.2, встроенным в программный пакет Nova RC1 (1.0.26.1440). АСМ изображения поверхности исследуемых образцов, полученные этим методом, позволяют воспроизводить трехмерную структуру поверхности с высоким разрешением. Оценка размеров и формы зерен проводилась как с помощью анализа полученных двумерных и трехмерных профилей сечения, так и с помощью программной компоненты Grain Analysis. Трехмерные пространственные морфологические исследования позволили выявить пространственную анизотропию структуры. Программа Nova_Px_2 Analysis позволяет находить основные геометрические параметры частиц, такие как площадь сечения, объём, средний размер по осям, периметр, диаметр и т.д.

Разрешающая способность метода по горизонтали 0.1-1 нм, по вертикали – 0.01 нм [185]. Повышенная разрешающая способность по отношению к вертикальной координате позволяет получить профиль поверхности твердого тела, соизмеримого с отдельными атомами.

2.2.3 Измерение намагниченности

Термомагнитный анализ был выполнен на магнитометре с шаговым двигателем. Принцип действия описываемого магнитометра традиционен – образец совершает возвратно-поступательные движения между компенсированной парой измерительных катушек, сигнал с которых детектируется синхронно с движением образца. Нетрадиционным является

использование шагового двигателя, что обеспечивает идеальное постоянство амплитуды и частоты движения образца. Для управления шаговым двигателем применен микроконтроллер, благодаря которому двигатель вращается с переменной скоростью, запрограммированной таким образом, чтобы сигнал с измерительных катушек был строго синусоидальным даже при амплитуде перемещения образца, сравнимой с расстоянием между измерительными катушками [186]. Внешний вид головной части магнетометра представлен на рисунке 2.5.



Рисунок 2.5 – Внешний вид головной части магнетометра

Измерения были проведены в слабом магнитном поле 0.02-0.03 Тл в интервале температур 4.2-350 К. Абсолютная точность измерений была не хуже 3%. Сам же диапазон измеряемых магнитных моментов составляет 0.5 – 50 электромагнитных единиц.

Для снижения погрешности кривых намагничивания, возникающей при численном дифференцировании и интегрировании, необходимы измерения величины намагниченности, выполненные с высокой точностью. Такие измерения позволяют производить стандартные СКВИД-магнитометры (Superconducting Quantum Interference Device — сверхпроводящий квантовый интерферометр). В данной работе измерения проводились на СКВИД-магнитометре модели MPMS-XL5 (Quantum Design, США). Работа такого магнитометра основана на эффекте Джозефсона.

Магнитометр состоял из 3 основных частей: вставки, сосуда Дьюара и блока электроники. Управление магнитометром, сбор и обработка информации происходили при помощи блока электроники. Стабилизация температуры осуществлялась термоконтроллером. В корпусе установки же располагались блоки управления газом и магнитом. В состав установки входил управляющий компьютер.

Магнитометр позволит производить измерения намагниченности в интервале температур от 4.2 до 400 К в магнитных полях от -5 до +5 Тл.

Также часть измерений намагниченности была выполнена на биттеровском магните в сильных магнитных полях до 14 Тл в Международной лаборатории сильных магнитных полей и низких температур (Вроцлав, Польша).

2.2.4 Измерение теплового расширения и магнитострикции

В данной работе измерения продольной и поперечной магнитострикции проводилось в Международной лаборатории сильных магнитных полей и низких температур (Вроцлав, Польша) в сверхпроводящем соленоиде «Oxford Instruments» (рисунок 2.6) с использованием дилатометрической вставки при температурах от 4.2 К до 250 К и в полях до 10 Тл. Кроме того, были проведены исследования теплового расширения. Методика измерений теплового расширения и магнитострикции идентична и отличается только наличием или отсутствием внешнего магнитного поля.



Рисунок 2.6 – Общий вид установки для измерения магнитострикции со сверхпроводящим соленоидом

Принцип работы установки основан на измерении изменения емкости конденсатора, у которого расстояние между обкладками определяется изменением размера образца. Исследуемый образец должен иметь две параллельные поверхности и быть толщиной не более 1.7 мм. Образец (показан фиолетовым цветом на рисунке 2.7) помещается в измерительную ячейку в зазоре ниже измерительного конденсатора, а нижняя опора фиксируется винтами таким образом, чтобы плоские пружины были напряжены и зазор между обкладками конденсатора был порядка 0.1-0.2 мм (емкость 5пФ). Далее измерительная ячейка закрепляется на измерительной вставке в одном из двух положений (для измерения продольной и поперечной магнитострикции). Вставка с образцом откачивается и заполняется гелием, подключается к прецизионному измерителю емкости Andeen Hagerling 2550A. После вставка помещается в соленоид и охлаждается.

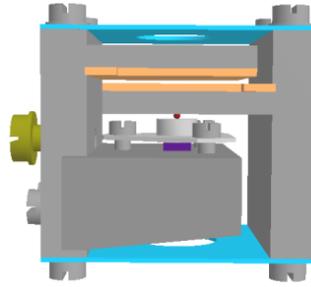


Рисунок 2.7 – Схематическое изображение измерительной ячейки

Магнитострикция образца после проведения измерений рассчитывается по формуле: $\lambda = \frac{d}{l} \cdot \frac{\Delta C}{C}$, где l -длина образца, d -расстояние между пластинами конденсатора, $\Delta C/C$ -изменение емкости конденсатора, $d = \frac{S}{4\pi C}$. Паразитная емкость между соединительными проводами 0.204 пФ. Относительная ошибка не превышает 5%, чувствительность 10^{-8} .

2.2.5 Измерение теплоемкости

Теплоемкость ряда образцов измерялась при помощи установки PPMS 14 (Quantum Design, США). 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 совместно с Е.А. Терешинной (ИФ ЧАН). Данная система имеет возможность производить измерения теплоемкости в интервале температур от 1.9 К до 400 К и напряженностью магнитных полей до 14 Тл.

Система PPMS представляет собой сосуд Дьюара с жидким гелием, в котором располагается сверхпроводящий соленоид, вставку для измерения теплоемкости и блок электроники, включающий в себя источник питания сверхпроводящего соленоида, приборы для регистрации измеряемых параметров и обработки полученных данных. Образец монтировался на платформе микрокалориметра. На платформе также располагались нагреватель и датчик температуры (рисунок 2.8).

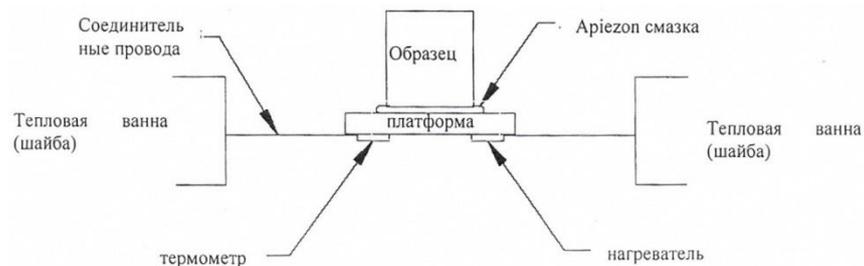


Рисунок 2.8 – Платформа микрокалориметра

Образцы крепились при помощи стандартной криогенной смазки или клея, например, Ariezon N. Для того, чтобы образец не терял тепло, через теплообмен с газом, в системе поддерживается высокий вакуум.

Измерение теплоемкости проводилось в два этапа. Вначале производилась стабилизация температуры образца. При включении нагревателя повышалась температура платформы с образцом, когда нагрев прекращался, температура платформы с образцом релаксировала к температуре тепловой ванны. Температура платформы контролировалась в процессе охлаждения и нагревания, обеспечивая исходные данные для расчета теплоемкости. Расчет теплоемкости на основании полученных данных был полностью автоматизирован.

2.2.6 Измерение магнитокалорического эффекта

Магнитокалорический эффект был измерен на установке MagEq MMS 901 (рисунок 2.9а). Установка для измерения магнитокалорического эффекта предназначена для измерения прямым методом адиабатического изменения температуры (ΔT), вызванного изменением магнитного поля (H). Измерения ведутся как в автоматическом, так и в ручном режимах. При этом абсолютная величина магнитного поля изменяется в значениях от 0.037 до 1.79 Тл при установленной скорости изменения поля от 0.25 до 4.7 Тл/с и в интервале температур от 80 до 360 К. При этом точность определения изменения температуры составляет 0.05 К.

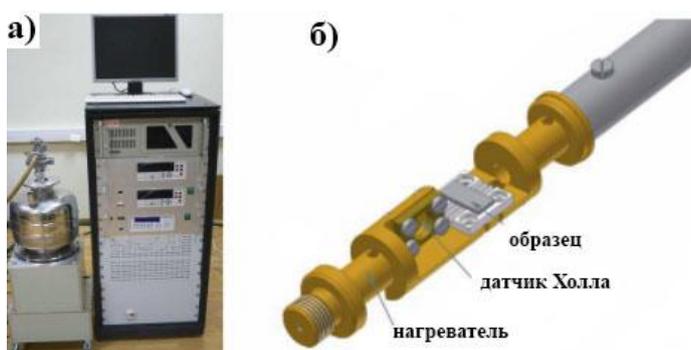


Рисунок 2.9 – Установка для измерения МКЭ (а). Измерительная вставка (б).

Особое внимание стоит уделить измерительной вставке, куда помещается сам образец (рисунок 2.9б). Исследуемый образец закрепляется на держателе образца, оборудованном резистивным температурным датчиком и датчиком Холла. Образец состоит из двух одинаковых частей с размерами $1 \times 4 \times 8$ мм и помещается во время измерения на пластиковую подложку. Термопара зажимается между двумя частями образца при помощи пластиковой крышки с винтами или ниток. Вставка откачивалась форвакуумным насосом, что позволило добиться

вакуума с остаточным давлением до $4 \cdot 10^{-1}$ Па. Вакуум позволил минимизировать теплоотток и получить выполнение условий адиабатичности за время измерений. После помещения измерительной вставки в электромагнит, при некоторой стабильной температуре с помощью быстродействующей электронной выпрямительной схемы включался ток через магнит и устанавливалось необходимое значение магнитного поля, величина магнитного поля измерялась датчиком Холла, время установления которого составляло порядка 3 с. Затем измерялась величина ΔT – эффекта и после считывания данных при каждом значении программа сохраняла результат на жёстком диске компьютера.

Глава 3 Исследование структуры и магнитных свойств гадолиния, тербия и диспрозия гидрирования

РЗМ относятся к классу веществ, очистка которых представляет особые трудности благодаря высокой химической активности металлов, близости их физико-химических свойств и высокого сродства к газообразующим примесям. Поглощаемый водород изменяет физические свойства исходного материала. Магнитные свойства тяжелых редкоземельных элементов сильно зависят от количества поглощенного водорода. В данном разделе основное внимание уделено установлению основных закономерностей влияния гидрирования на кристаллическую структуру и магнитные свойства таких тяжелых РЗМ как Gd, Tb и Dy.

3.1 Структурное состояние гадолиния и твердых растворов α -GdH_x

Широкое использование Gd в прототипах магнитных рефрижераторов [1,3,187] обеспечивается его высокими магнитокалорическими свойствами вблизи комнатной температуры, где он демонстрирует магнитный фазовый переход второго рода типа порядок-беспорядок ($T_C \sim 293$ K). Ряд работ показал, что чистота Gd и его структурное состояние имеют решающее значение при определении магнитокалорических свойств [88,106-110].

Образцы Gd для настоящего исследования, а также для последующей процедуры гидрирования были вырезаны из центральной части дистиллята в форме пластин (размер $1 \times 4 \times 8$ мм), как показано на рисунке 3.1а. Также механически был выделен образец Gd в форме иглы из периферийного участка дистиллята, представляющего собой плотно сросшиеся кристаллы. На протяжении всего текста, изложенного ниже, обозначим образцы Gd следующим образом: образец 1 – образец Gd, плоскость которого совпадает с направлением роста дистиллята, образец 2 – образец Gd, плоскость которого перпендикулярна направлению роста дистиллята, образец 3 – образец Gd в форме иглы из периферийного участка дистиллята.

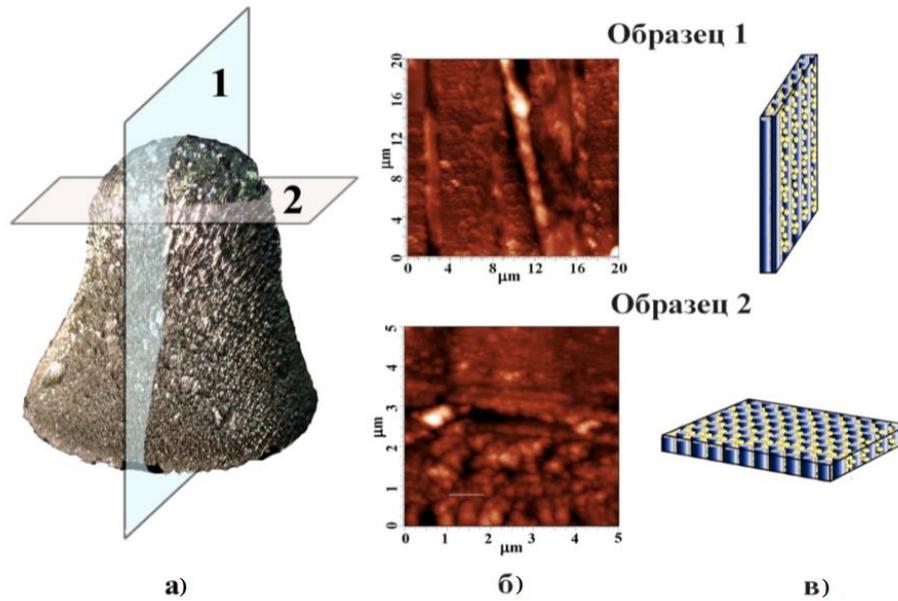


Рисунок 3.1 – Внешний вид дистиллята гадолиния со схематично показанными разрезами для образца 1 и образца 2 (а), АСМ-изображения морфологии поверхности образца 1 (сканирование 20×20 мкм) и образца 2 (сканирование 5×5 мкм) (б), схематическое изображение морфологии образцов 1 и 2 (в).

Все исходные и гидрированные образцы гадолиния были исследованы с помощью метода рентгеновской дифракции с поверхности. Данные рентгеноструктурного анализа показывают, что дистиллированный Gd, а также полученные твердые растворы водорода в гадолинии $\alpha\text{-GdH}_x$ ($x=0.1, 0.2$) являются однофазными, имеют гексагональную плотноупакованную кристаллическую структуру (пространственная группа $P6_3/mcc$), и их структурные характеристики (см. Таблицу 3.1) хорошо согласуются с литературными данными. Параметры решетки и объем элементарной ячейки Gd, полученные различными авторами при комнатной температуре, приведены в таблице 1.4.

Таблица 3.1. Параметры кристаллической решетки и объем элементарной ячейки Gd и $\alpha\text{-GdH}_x$ ($x=0.1, 0.2$).

Материал	a , нм	c , нм	c/a	V , нм ³
Gd	0.3636	0.5782	1.588	0.06593
$\alpha\text{-GdH}_{0.1}$	0.3640	0.5778	1.587	0.06630
$\alpha\text{-GdH}_{0.2}$	0.3646	0.5783	1.586	0.06658

На рисунке 3.2 показана дифрактограмма образца высокочистотого Gd, полученная при комнатной температуре.

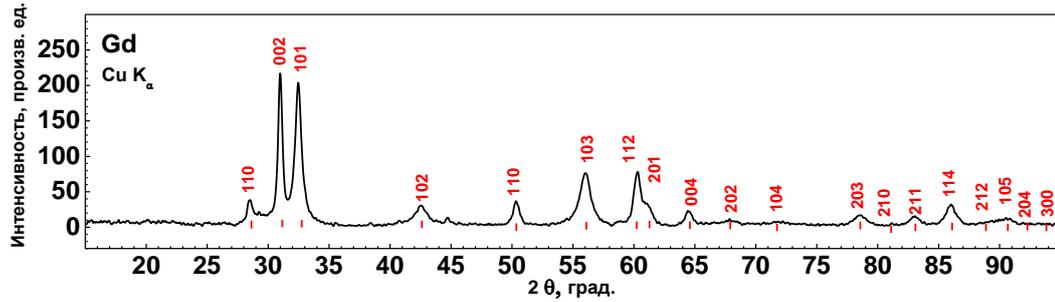


Рисунок 3.2 – Дифрактограмма дистиллированного гадолиния.

Введение водорода в кристаллическую решетку гадолиния приводит к увеличению параметров кристаллической решетки, таким образом обнаружено увеличение объема элементарной ячейки при гидрировании на $\Delta V/V \sim 1\%$ для твердого раствора $\alpha\text{-GdH}_{0.2}$. Рентгеноструктурный анализ показал, что образец $\alpha\text{-GdH}_{0.22}$ содержит примесь фазы GdH_2 . Авторы в работе [142] утверждали, что твердые растворы $\alpha\text{-GdH}_x$ могут быть сформированы до концентрации водорода 0.35 H/Gd. В связи с этим, был приготовлен образец $\alpha\text{-GdH}_{0.35}$, который по данным рентгеноструктурного анализа являлся двухфазным. Для приготовленного образца $\alpha\text{-GdH}_{0.35}$ содержание фазы GdH_2 не превышало 20 %. Настоящее исследование и доступные литературные данные [188] показывают, что при подготовке твердых растворов довольно трудно избежать образования β -фазы дигирида GdH_2 при увеличении содержания водорода в $\alpha\text{-GdH}_x$. Таким образом, максимальное содержание водорода (x) в $\alpha\text{-GdH}_x$ достигает значения 0.2 H/Gd.

Поверхность исходных образцов 1-3 гадолиния и их твердых растворов $\alpha\text{-GdH}_x$ исследована методом атомно-силовой микроскопии. Плоскопараллельные образцы 1 и 2 (см. рисунок 3.1а) были исследованы в контактном режиме с использованием метода постоянной высоты. Выявлено, что дистиллированный гадолиний имеет сложную структуру, состоящую из кристаллов, удлиненных 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. Рисунки 3.1б и 3.1в показывают АСМ-изображения морфологии поверхности дистиллированного Gd со схематическими набросками структуры обоих типов образцов.

Исследование морфологии поверхности образца 3 дистиллированного Gd в форме иглы проводилось в полуконтактном режиме на участках с шероховатостью, не превышающей 20 нм. Обнаружено, что структура образца состоит из кристаллитов со средним размером зерна 200 нм, образующих столбчатую структуру, которая показана на рисунке 3.3а. Высота столбиков варьируется от 0.5 до 1 мкм. С целью выявления деталей рельефа поверхности, также

представлено трехмерное изображение поверхности образца 3 на рисунке 3.3б и изображение поперечного сечения поверхности образца вдоль линии S1 (см. рисунок 3.3в).

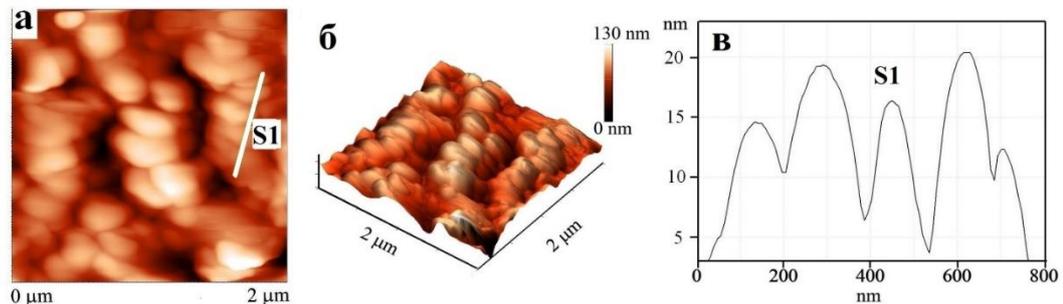


Рисунок 3.3 – АСМ-изображение морфологии поверхности образца 3 (сканирование 2×2 мкм) (а), трехмерное изображение поверхности (б), профиль поперечного сечения поверхности образца, выполненного вдоль линии S1 (0.773 мкм) (в).

Исследование твердых растворов α -GdH_x методом АСМ выявило наличие аналогичной структуры по сравнению с исходными образцами 1-3 дистиллированного Gd. Установлено, что размер зерен в твердых растворах увеличился до 400-500 нм в результате нагрева во время проведения процедуры гидрирования.

Исследования поверхности с использованием метода фазового контраста позволили установить, что на укрупнённых зёрнах твердого раствора α -GdH_{0.35} хорошо видно выделение второй фазы GdH₂, возвышающейся над поверхностью зерна на высоту примерно 10 нм (риунок 3.4). Более светлый оттенок фазы дигидрида указывал на её большую жесткость по сравнению с основной фазой. Факт присутствия второй фазы подтверждается также на трехмерном изображении поверхности образца (рисунок 3.4б) и на изображении профиля поперечного сечения поверхности образца вдоль линии S1 (см. рисунок 3.4в).

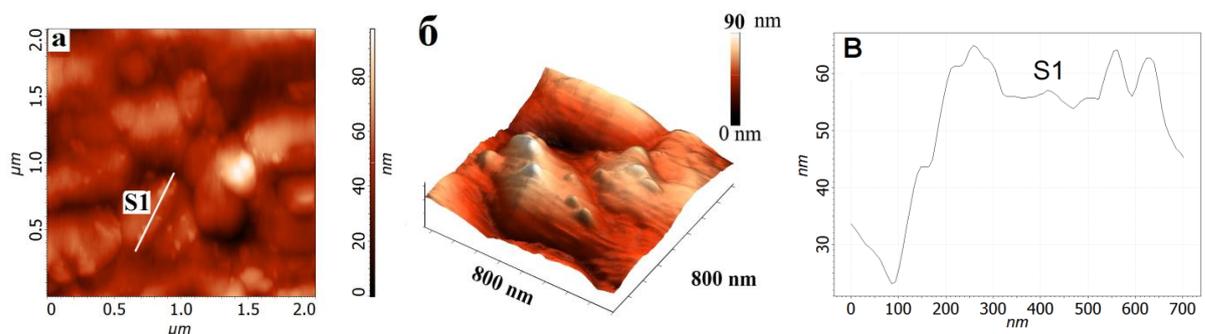


Рисунок 3.4 – АСМ-изображение морфологии поверхности образца α -GdH_{0.35} (сканирование 2×2 мкм) (а), трехмерное изображение поверхности (б), профиль поперечного сечения поверхности образца, выполненного вдоль линии S1 (0.706 мкм) (в).

3.2 Магнитные свойства гадолиния и твердых растворов α -GdH_x

Температуры магнитных фазовых переходов дистиллированного гадолиния и твердых растворов α -GdH_x были определены при проведении термомагнитного анализа по пику производной кривой намагниченности $dM(T)/dT$. Было обнаружено, что ниже температуры Кюри твердые растворы водорода в гадолинии α -GdH_x сохраняют свои ферромагнитные свойства. На рисунке 3.5 представлены температурные зависимости намагниченности для Gd (рисунок 3.5а) и α -GdH_{0.1} (рисунок 3.5б). В случае гадолиния и α -GdH_{0.1} было обнаружено два выраженных экстремума (см. вставки к рисунку 3.5а,б), один из которых связан с переходом из ферро- в парамагнитное состояние, а другой – со спин переориентационным переходом, при котором, как известно [89], упорядоченные вдоль оси с магнитные моменты гадолиния отклоняются от неё на некоторый угол, достигая значения 70 градусов при 170 К, затем угол уменьшается до примерно 30 градусов при более низких температурах. Полученные температуры переходов для дистиллированного гадолиния равны $T_C=292$ К и $T_{SR}=223$ К, для твердого раствора α -GdH_{0.1} наблюдается повышение температур переходов, и они составляют $T_C=294$ К и $T_{SR}=234$ К.

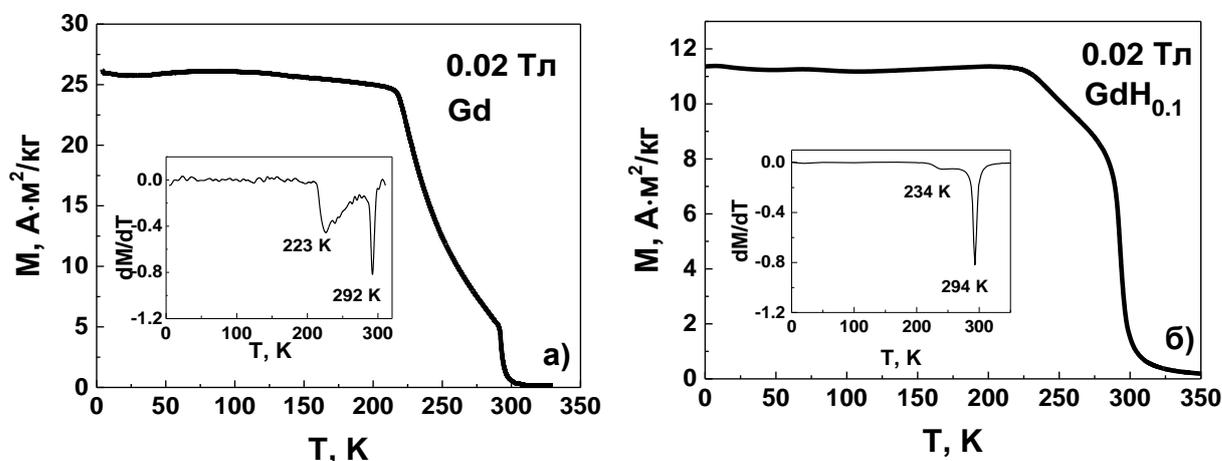


Рисунок 3.5 – Температурная зависимость намагниченности Gd (а) и α -GdH_{0.1} (б). На вставке: температурные зависимости производных dM/dT .

Экспериментальные значения температур фазовых переходов могут изменяться в зависимости от степени чистоты исследуемого материала и метода, используемого для их определения. Использование методик с применением магнитного поля во время измерения дает завышенные значения температур магнитных фазовых переходов. В связи с этим, температуры Кюри Gd и α -GdH_x были уточнены по методу Белова-Арротта. Кривые Белова-Арротта, используемые для определения T_C из данных по намагниченности $M(H)$ (см. рисунок

3.6а,б), позволяют однозначно определить увеличение T_C на гидрированных образцах дистиллированного Gd в результате исключения влияния нежелательных эффектов от магнитного поля, а также других эффектов [190]. В качестве примера на рисунке 3.6в,г приведены такие кривые для Gd и α -GdH_{0.2}. Температура Кюри дистиллированного Gd составила 290.8 К и 296.1 К у образца α -GdH_{0.2}.

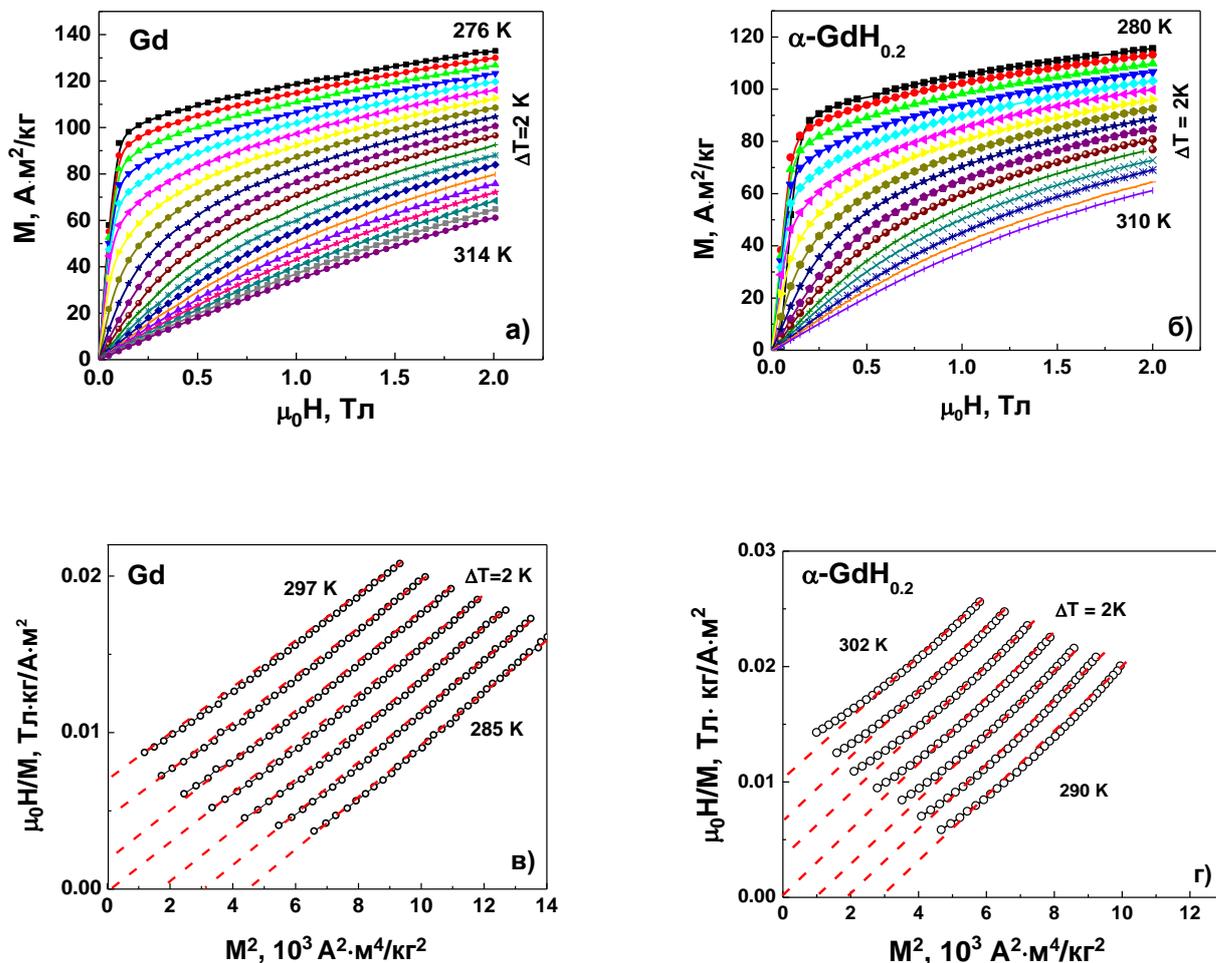


Рисунок 3.6 – Полевые зависимости намагниченности в непосредственной близости от T_C Gd (а), α -GdH_{0.2} (б), кривые Белова-Арротта для Gd (в) и α -GdH_{0.2} (г).

Влияние добавки водорода на T_C образцов α -GdH_x показано на рисунке 3.7. Как видно на зависимости $T_C(x)$, температура Кюри возрастает примерно на 5 К при увеличении x от 0 до 0.2 H/Gd.

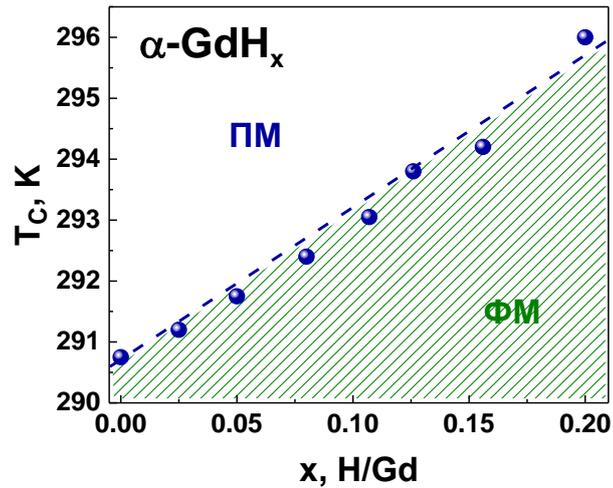


Рисунок 3.7 – Концентрационная зависимость температуры Кюри от содержания водорода (x) в α -GdH $_x$.

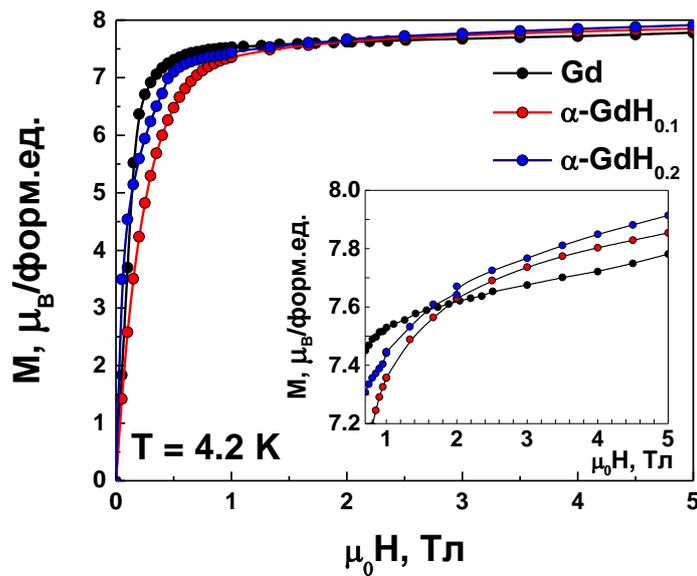


Рисунок 3.8 – Полевые зависимости намагниченности Gd, α -GdH $_{0.1}$ и α -GdH $_{0.2}$ при 4.2 К. На вставке: увеличенный фрагмент зависимости $M(H)$.

На рисунке 3.8 показаны кривые зависимости намагниченности от температуры $M(H)$ для Gd и α -GdH $_x$ в полях до 5 Тл при 4.2 К. Видно, что наблюдается небольшое увеличение намагниченности в α -GdH $_x$ с увеличением содержания водорода в магнитных полях, превышающих 1.6 Тл (см. вставку к рисунку 3.8). Рассмотрим далее влияние гидрирования на электросопротивление Gd.

3.3 Электрические свойства гадолиния и твердых растворов α -GdH_x

Как уже было отмечено, поведение водорода в РЗМ и его влияние на электросопротивление всесторонне изучалось П. Вайдой и другими авторами [120,123,124,129,135] для α -, β -, и γ -RH_x фаз. Тем не менее, изучение температурных зависимостей электрического сопротивления иногда может являться крайне информативным по сравнению, например, со стандартными методами магнитометрии, а также может быть использовано для дополнительной аттестации образцов.

Полученные температурные зависимости электросопротивления для образцов 1 и 2 дистиллированного гадолиния показаны на рисунке 3.9а. Общие черты поведения кривой $\rho(T)$ вблизи температуры Кюри образцов хорошо коррелируют с данными зависимостей электросопротивления вдоль разных кристаллографических направлений для монокристалла Gd [62,89]. Коэффициенты остаточного сопротивления для образцов 1 и 2, взятые как $\rho(300\text{K})/\rho(5\text{K})$, равны 11.7 и 10.7 соответственно. Эти значения являются довольно низкими по сравнению со значениями для монокристалла Gd, которые составляют 46.8 и 31.4 при измерении вдоль кристаллографической оси c и a соответственно [89], и близки к значениям наблюдаемым для Gd с наноразмерными зёрнами (от 11.0 до 2.64 для различной зернистости [107]). Добавление водорода приводит к небольшому росту сопротивления и повышению значения остаточного сопротивления (см. рисунок 3.9б). Обнаружено пятипроцентное увеличение сопротивления в образце с водородом α -GdH_{0.2} по сравнению с основным материалом. Значение коэффициента остаточного сопротивления образца 2 с водородом α -GdH_{0.2} составило $\rho(300\text{K})/\rho(5\text{K})=6.6$. В работе [106] в нанокристаллическом гадолинии методом нейтронографии было обнаружено наличие сложных магнитных структур как внутри отдельных кристаллитов, так и на границах зёрен, которые могут снижать значение коэффициента остаточного сопротивления. Таким образом, величина значения коэффициента остаточного сопротивления в дистиллированном Gd связана с наличием мелкозернистой матрицы и ее вкладом в общие физические свойства образцов.

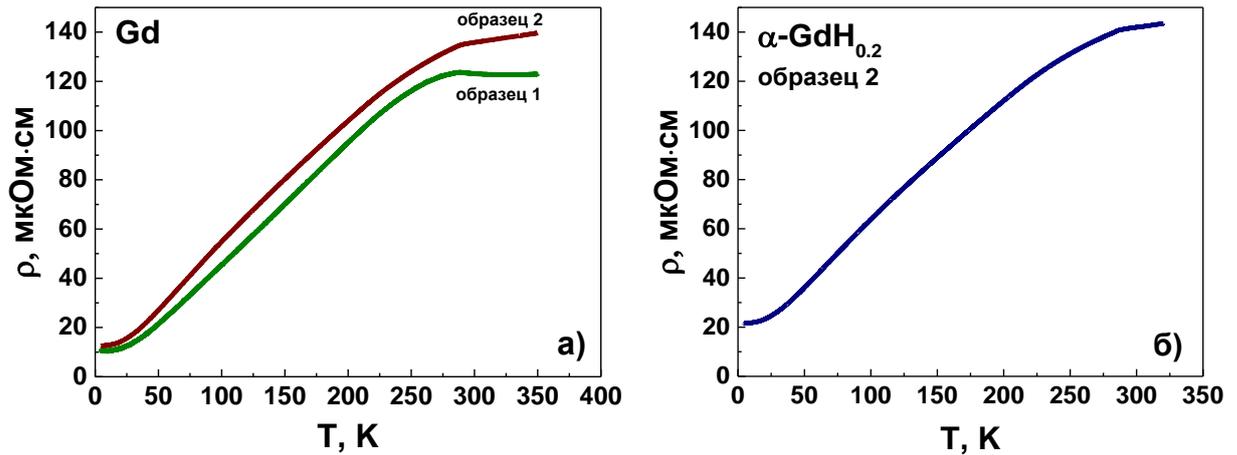


Рисунок 3.9 – Температурная зависимость электросопротивления образцов 1 и 2 Gd (а) и $\alpha\text{-GdH}_{0.2}$ (б).

На рисунке 3.10 приведены температурные зависимости производной сопротивления $d\rho/dT(T)$ образцов 1 и 2 без водорода и образца $\alpha\text{-GdH}_{0.2}$ (на рисунке обозначен как образец 2+H) в непосредственной близости от точки Кюри.

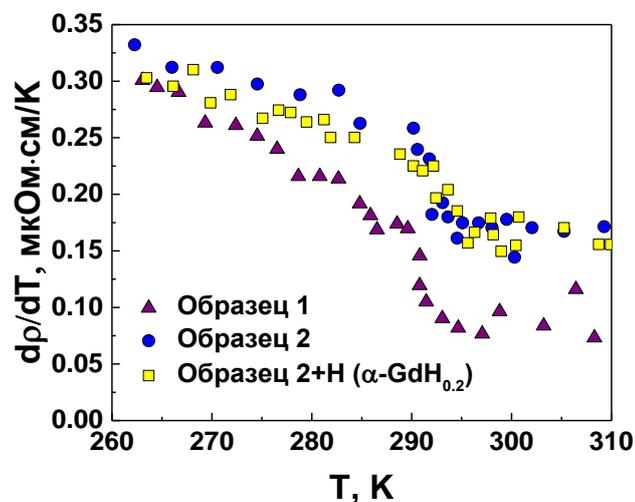


Рисунок 3.10 – Температурная зависимость производной электросопротивления $d\rho/dT$ образцов 1 и 2 Gd, и $\alpha\text{-GdH}_{0.2}$.

Данные $d\rho/dT(T)$ для образцов 1 и 2 хорошо согласуются с данными производных ρ по температуре вдоль кристаллографических осей c и a монокристалла Gd, полученными авторами в работе [190]. Ниже T_c производная $d\rho/dT(T)$ для $\alpha\text{-GdH}_{0.2}$ занимает промежуточное положение между зависимостями $d\rho/dT(T)$ образцов 1 и 2 без водорода, что, возможно, указывает на изменение магнитной структуры после процедуры гидрирования.

3.4 Магнитокалорические свойства гадолиния и твердых растворов $\alpha\text{-GdH}_x$

МКЭ в гадолинии и твердых растворах $\alpha\text{-GdH}_x$ был изучен прямым и косвенным методом. На рисунке 3.11а показаны магнитокалорические данные ΔT_{ad} , полученные прямым методом, для образцов 1 и 2. Для образца 1 максимальный эффект составляет $\Delta T_{\text{ad}} = 4.9$ К при изменении поля от нуля до 1.8 Тл. Образец 2 при тех же условиях показывает эффект на 0.5 К меньше. Влияние размагничивающего поля на МКЭ двух различных типов образцов можно исключить, поскольку исследование было выполнено на образцах одинакового размера и формы (пластины размером $2 \times 4 \times 8$ мм). Следует также отметить, что положение максимума ΔT_{ad} для обоих образцов и, следовательно, их T_C совпадают.

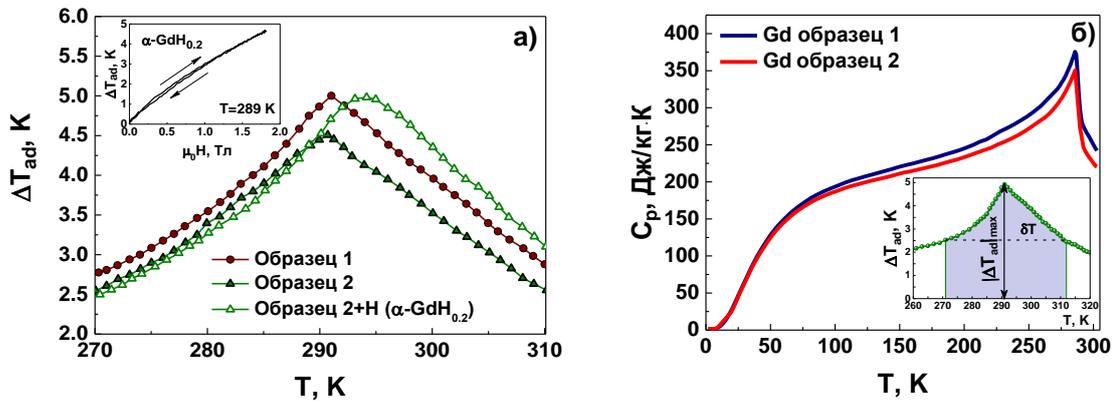


Рисунок 3.11 – Температурная зависимость МКЭ дистиллированного гадолиния для образцов 1, 2 и твердого раствора $\alpha\text{-GdH}_{0.2}$ в поле 1.8 Тл. На вставке: полевая зависимость МКЭ $\alpha\text{-GdH}_{0.2}$ при 289 К (а). Температурная зависимость теплоемкости Gd. На вставке: температурная зависимость МКЭ гадолиния (образец 1) в поле 1.8 Тл (б).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что МКЭ дистиллированного Gd зависит от структурных особенностей материала, а именно от кристаллов, ориентированных по отношению к приложенному магнитному полю, при прочих равных условиях. Эти кристаллы и направление легкого намагничивания в образце 2 перпендикулярны приложенному магнитному полю (см. рисунок 3.1в). В образце 1 направление легкого намагничивания лежит в плоскости образца и совпадает с направлением магнитного поля. Разница в эффекте ΔT_{ad} образцов 1 и 2 может быть связана с эффектом, который обсуждался в работе [110]. Авторы установили, что в образцах анизотропной формы, например, в виде игольчатых кристаллов, увеличивается энергия анизотропии формы и, как следствие, уменьшается МКЭ в материале. Была

произведена оценка энергии анизотропии образцов 1 и 2 путем использования изотерм намагниченности, полученных для обоих образцов при $T = 4.2$ К. Для образца 1 расчеты дают величину, близкую к значениям для монокристаллического Gd $E=0.175$ МДж/м³ [191,192]. Для образца 2 энергия анизотропии на 10 % выше. Повышение энергии магнитной анизотропии может быть основной причиной более низкого значения МКЭ в образце 2. Анизотропия свойств дистиллированного Gd также отражается и на поведении теплоемкости, где для образцов 1 и 2 разница в величине теплоемкости вблизи температуры Кюри составляет 25 Дж/кг·К (см. рисунок 3.11б).

В твердых растворах α -GdH_x после проведения процедуры гидрирования наблюдается расширение области фазового перехода ферромагнетизм-парамагнетизм. Этот вывод был подтвержден при исследовании ряда других образцов 2. Небольшие количества водорода в образце, вырезанном перпендикулярно к направлению роста кристаллитов, может восстановить МКЭ до его максимального значения, наблюдаемого в Gd (образец 1). Образец 1, содержащий водород $x \leq 0.2$ H/Gd, демонстрирует некоторое снижение значений магнитокалорического эффекта по сравнению с материалом без водорода. Температура Кюри исследуемых образцов 1 и 2 была также найдена по максимуму на кривой температурной зависимости МКЭ и составила в Gd и α -GdH_{0.2} $T_C=291$ и $T_C=295$ К соответственно. Эти значения согласуются с данными, полученными по методу Белова-Арротта.

Расширение пика $\Delta T_{ad}(T)$ в области T_C отражается на хладоемкости материала (RCP), которая описывается выражением (15). На вставке к рисунку 3.11б показаны соответствующие величины для расчета хладоемкости. Для гидрированного образца 2 (α -GdH_{0.2}) 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 α -GdH_x, в которой две основные характеристики магнитокалорического материала T_C и ΔT_{ad} могут быть настроены одновременно. Кроме того, гадолиний как материал, претерпевающий фазовый переход второго рода при T_C , имеет минимальный гистерезис по температуре (см. вставку к рисунку 3.11а).

Для образца 3 (в виде иголки) МКЭ был рассчитан косвенным методом по уравнению Максвелла (см. выражение (1.9)) из данных полевых зависимостей намагниченности, измеренных вблизи температуры Кюри (см. рисунок 3.12). Величина эффекта составила $-\Delta S_M=5.8$ Дж/кг·К, введение 0.2 H/Gd не снижало эффект и также приводит к повышению температуры Кюри. Следует отметить, что значение $-\Delta S_M$ образца 3 сопоставимо со значением для монокристалла Gd [193].

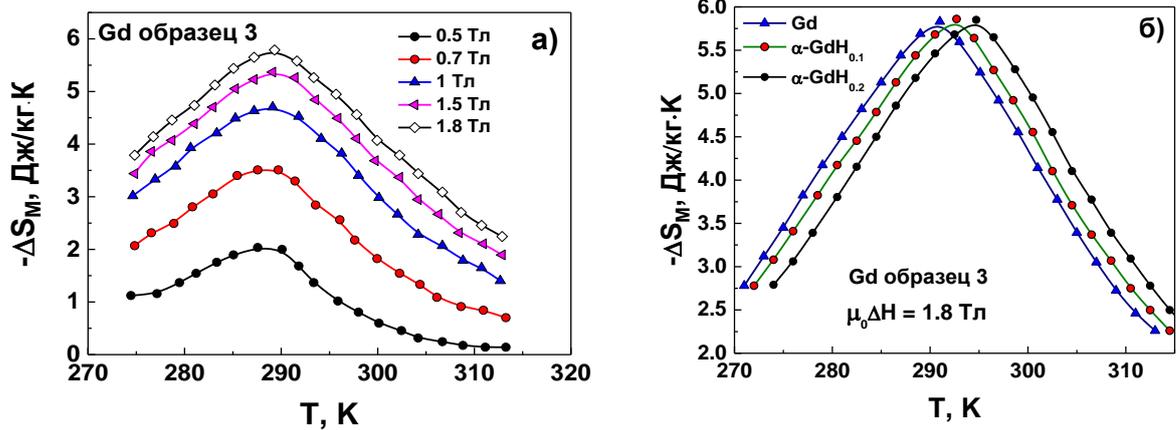


Рисунок 3.12 – Температурные зависимости изменения магнитной части энтропии для образца 3 Gd в различных магнитных полях (а) и твердых растворов $\alpha\text{-GdH}_x$ в поле 1.8 Тл (б).

3.5 Анализ механизмов повышения температуры Кюри гадолиния после гидрирования

Для того, чтобы исследовать физические механизмы, ответственные за повышение температуры Кюри, индуцированные водородом в Gd, были проведены расчеты из первых принципов. Два из наиболее сильных взаимодействий в парах Gd-Gd, характеризующиеся величинами обменных интегралов J_1 («межплоскостной») и J_2 («плоскостной»), показаны на рисунке 3.13, тогда как остальные обменные интегралы J_{NM} на порядок меньше.

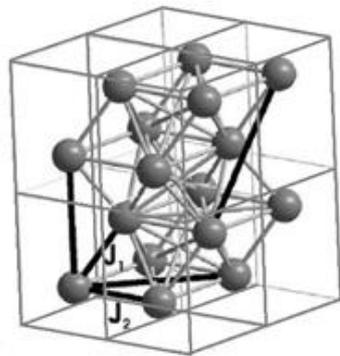


Рисунок 3.13 – Гексагональная кристаллическая структура Gd и обменные интегралы взаимодействий J_1 и J_2 двух первых ближайших соседей.

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, аналогичных работе [194], были использованы экспериментально полученные значения отношения c/a ГПУ структуры для Gd и $\text{GdH}_{0.2}$ (см. таблицу 1). Обменные интегралы

гайзенберговского типа были найдены с помощью магнитной теоремы силы с применением метода зонной структуры Корринги-Кона-Ростоккера (ККР) в рамках функционала локальной спиновой плотности. Для моделирования электронной структуры в парамагнитном состоянии было использовано приближение разупорядоченных локальных моментов, основанное на методе когерентного потенциала.

Абсолютное значение T_C было получено в приближении молекулярного поля из уравнения $k_B \cdot T_C = 3/2 \cdot J_0$, где полный эффективный обменный интеграл J_0 представляет собой сумму $J_0 = \sum_i J_{oi}$. 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 (см. таблицу 3.2). Два значения обменных интегралов J_1 и J_2 показаны в таблице 3.2. Установлено, что разница в величине T_C чистого Gd и GdH_{0.2} составляет 4.5 К. Такой рост температуры Кюри хорошо согласуется с экспериментально полученными данными (см. рисунок 3.7 и таблицу 3.2). Повышение температуры Кюри при наводороживании является чисто электронным эффектом, связанным с расширением кристаллической решетки Gd. Последнее также отвечает за небольшое увеличение спонтанной намагниченности в α -GdH_x (см. рисунок 3.8).

Таблица 3.2. Магнитные характеристики Gd и α -GdH_{0.2}. M – магнитный момент на атом гадолия, J_1 и J_2 обменные интегралы, ΔT_C (рассчитанная) является вычисленным изменением температуры Кюри, ΔT_C – изменения температур Кюри, определенные с использованием кривых Белова-Арротта и из измерений МКЭ при $\mu_0 \Delta H = 2$ Тл

Материал	M , μВ/Gd	J_1 , мэВ	J_2 , мэВ	ΔT_C , К (рассчитанное)	ΔT_C , К (метод Белова-Арротта)	ΔT_C , К (из МКЭ)
Gd	7.459	2.49	2.70	4.5	5.3	4
α -GdH _{0.2}	7.461	2.50	2.72			

3.6 Структурное состояние тербия, диспрозия и их образцов после гидрирования

Следующий этап работы связан с исследованием структуры и магнитных свойств дистиллированного Tb и Dy, а также образцов DyH_x ($x=0.1, 0.2, 0.5, 0.7, 0.9, 1.2$) и TbH_x ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.2$) после процедуры гидрирования.

Рентгеноструктурный анализ показал, что тербий и диспрозий имеют кристаллическую структуру ГПУ, которая описывается в рамках пространственной группы $R\bar{3}m$.

Построенные при комнатной температуре дифрактограммы тербия и диспрозия представлены на рисунке 3.14а,б.

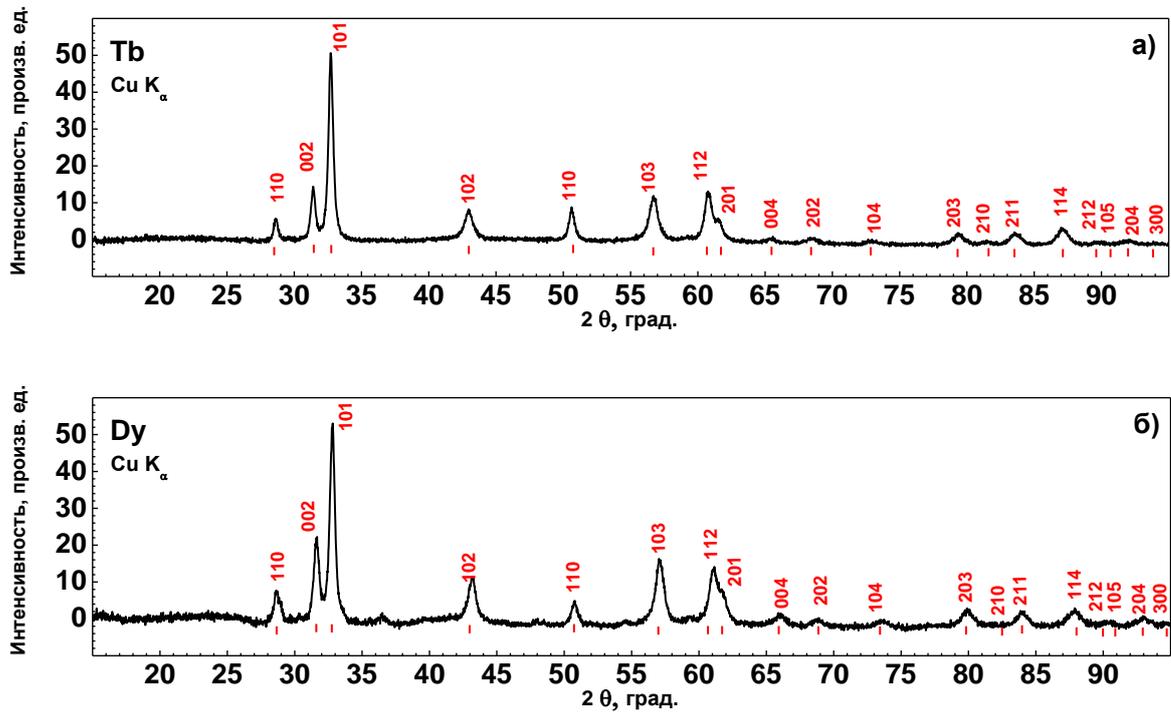


Рисунок 3.14 – Дифрактограмма тербия (а) и диспрозия (б).

Установлено, что все полученные образцы TbH_x и DyH_x являются двухфазными. Помимо основной фазы твердого раствора $\alpha-RH_x$ была обнаружена кубическая фаза $\beta-RH_2$, что подкрепляется информацией полученной из диаграммы состояния R-H [121]. Количественное содержание фазы дигидрида $\beta-RH_2$ в образцах согласуется с данными из диаграммы состояния R-H. Количество второй фазы возрастает с увеличением содержания водорода. Например, для образца $DyH_{1.2}$ содержание фазы $\beta-DyH_2$ составляет 66 %. Данные о предельной концентрации водорода в твердых растворах тербия и диспрозия при комнатной температуре отсутствуют в литературе. Обнаружено, что повышение концентрации водорода (x) в образцах до $x=0.5-0.6$ приводит к увеличению объема элементарной ячейки на величину $\Delta V/V \sim 0.2\%$, после чего объем практически не меняется.

Поверхность исходных образцов тербия, диспрозия и их гидрированных образцов исследована методом атомно-силовой микроскопии подобно тому, как это было сделано для Gd. Образцы для исследования вырезались из центральных частей дистиллятов Tb и Dy, однако для исследуемых образцов анизотропия свойств не наблюдалась. Действительно, исследование морфологии поверхности Tb и Dy методом АСМ не выявило наличие таких особенностей структуры, как в гадолинии. На рисунке 3.15 представлены АСМ-изображения морфологии

поверхности образцов Tb (а) и Dy (б). Данные РЗМ состоят из зерен размером 200-300 нм, образующих столбчатую структуру с ориентацией вдоль направления роста дистиллята.

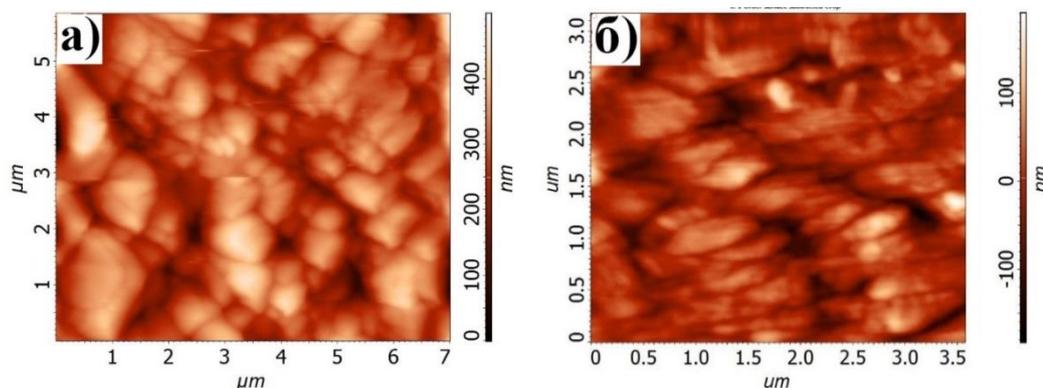


Рисунок 3.15 – АСМ-изображение морфологии поверхности образца Tb (сканирование 7 x 6 мкм) (а) и Dy (сканирование 3.5 x 3 мкм) (б).

Исследование образцов TbH_x и DyH_x после гидрирования методом АСМ выявило наличие аналогичной структуры по сравнению с исходными образцами, при этом размер зерен в допированных водородом образцах составлял около 700 нм. Исследования с использованием метода фазового контраста не выявили факт присутствия второй фазы на поверхности гидрированных образцов.

3.7 Магнитные свойства тербия и диспрозия после гидрирования

В тербии и диспрозии, в отличие от гадолиния, наблюдаются магнитные фазовые переходы из ПМ в АФМ состояние и из АФМ в ФМ. Однако у диспрозия область существования антиферромагнитной фазы значительно шире (~90 К), чем в тербии (~10 К). Для Tb, Dy и их гидрированных образцов DyH_x и TbH_x были определены температуры магнитных фазовых переходов из данных термомагнитного анализа в слабом магнитном поле $\mu_0H = 0.02$ Тл. Присутствие антиферромагнитной фазы β -TbH₂ и β -DyH₂ не может оказывать особого влияния на характер зависимости $M(T)$ из-за их низких температур упорядочения ($T_N=17$ К, $T_N=3.5$ К соответственно [42]). На рисунке 3.16 в качестве примера представлены кривые для Tb (а), Dy (б), TbH_{1.2} (в) и DyH_{1.2} (г). Из кривой $M(T)$ видно, что при температуре θ происходит резкое уменьшение величины намагниченности, соответствующее переходу из ФМ в АФМ состояние. Согласно данным работы [41], значение θ зависит, в частности, от величины внешнего магнитного поля. Дальнейшее повышение температуры приводит к появлению максимума на кривой температурной зависимости намагниченности в области температуры

Нееля (T_N), соответствующей фазовому переходу из АФМ состояния в ПМ. Установлено, что поглощение водорода Tb и Dy сохраняет присутствие двух магнитных фазовых переходов и приводит к понижению температур T_N и θ .

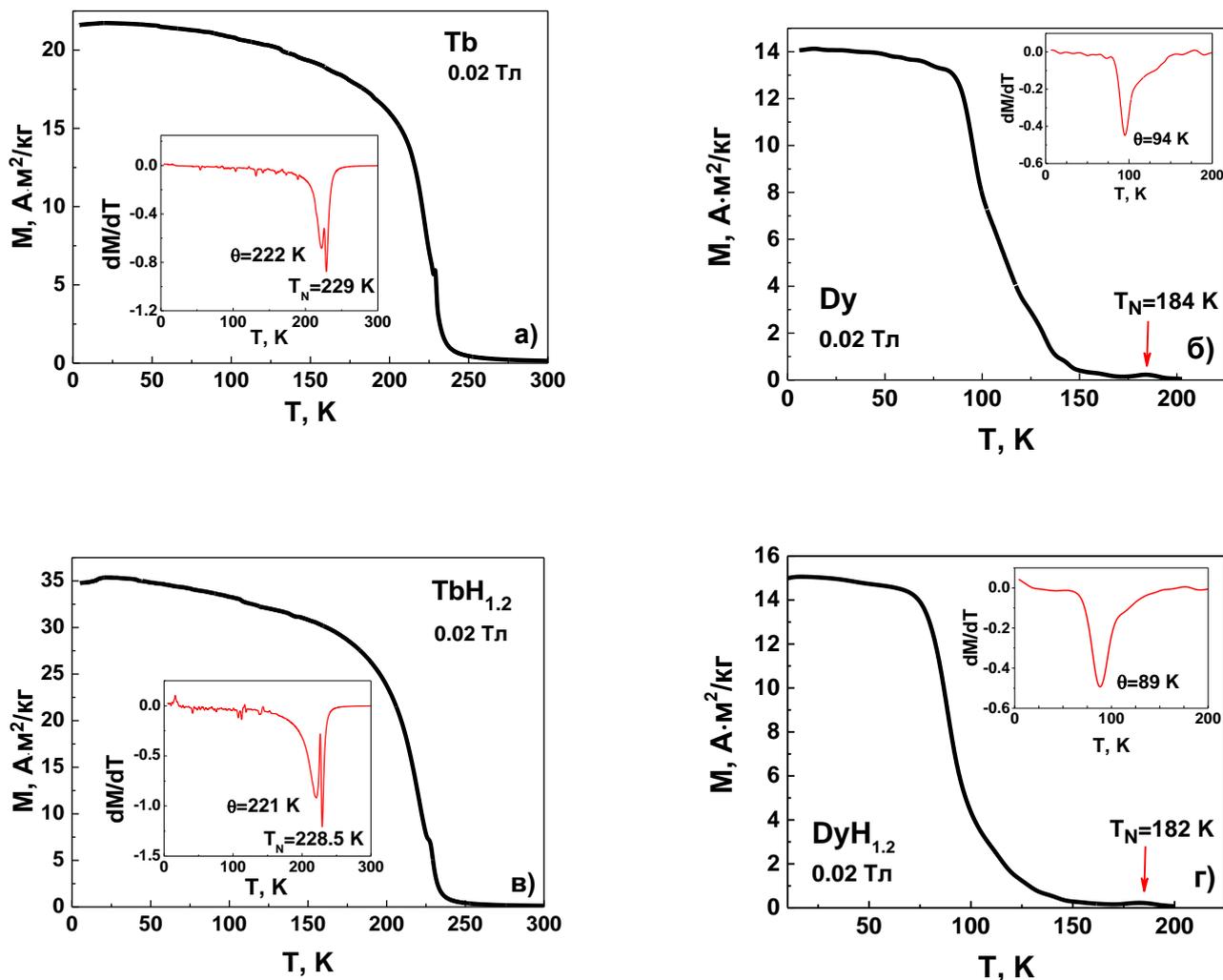


Рисунок 3.16 – Температурная зависимость намагниченности для Tb (а), Dy (б), TbH_{1.2} (в) и DyH_{1.2} (г). На вставке: температурные зависимости производных dM/dT .

На основе данных терромагнитного анализа построены магнитные фазовые диаграммы образцов TbH_x и DyH_x. На рисунке 3.17 приведены концентрационные зависимости температуры Нееля и температуры перехода из АФМ в ФМ состояние (θ) от содержания водорода (x) в TbH_x (а) и DyH_x (б).

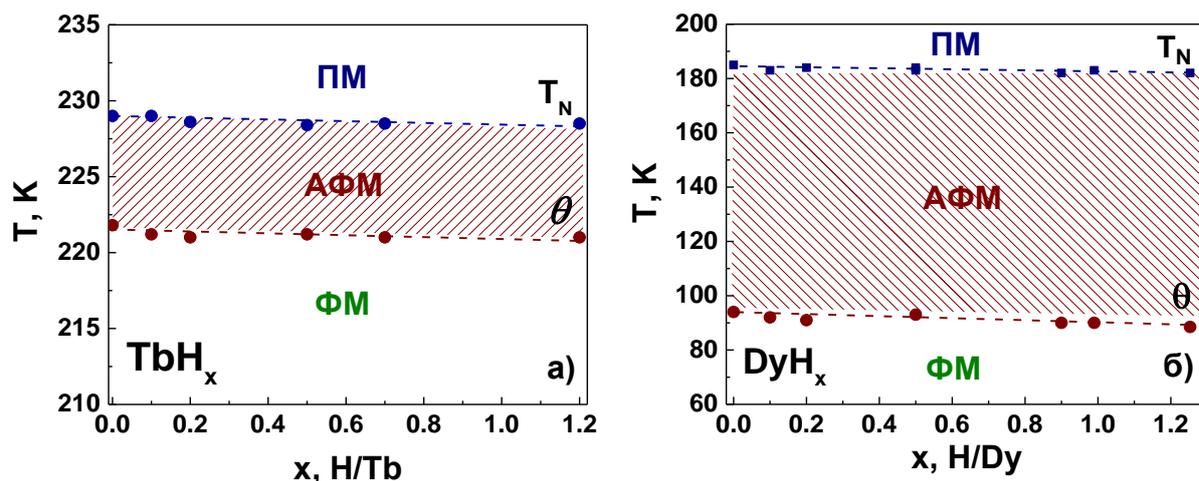


Рисунок 3.17 – Концентрационные зависимости температуры Нееля (T_N) и температуры θ от содержания водорода (x) в TbH_x (а) и DyH_x (б), полученные в поле 0.02 Тл.

Изменение температур фазовых переходов в TbH_x находится в пределах 1 К при изменении концентрации водорода (x) от 0 до 1.2 Н/Тб. Температура Нееля образцов DyH_x уменьшалась со 184 до 182 К, а температура θ – с 94 до 89 К при изменении x от 0 до 1.2 Н/Ду. Вариации температур фазовых переходов РЗМ в интервале от 1 до 5 градусов приводились ранее в литературе и объяснялись различной чистотой металла. Таким образом, видно, что в Тб и Ду после гидрирования наблюдается два магнитных фазовых перехода, как и в исходных металлах, а введение водорода не приводит к повышению температур магнитного упорядочения, как в гадолинии.

Кроме того, были получены полевые зависимости намагниченности $M(H)$ при различных температурах, которые приведены на рисунке 3.18 для Ду (а) и $DyH_{1.2}$ (б).

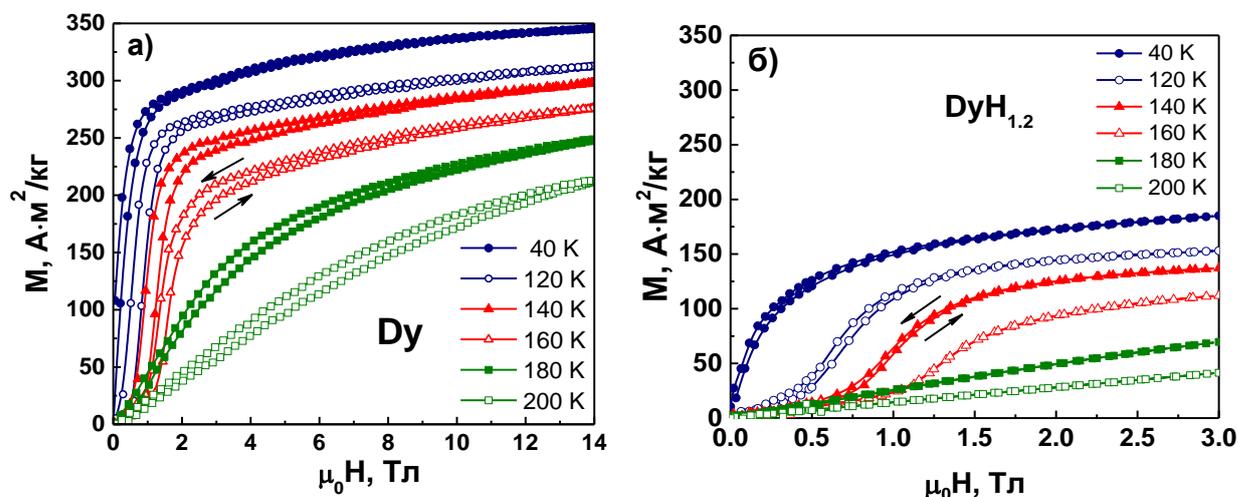


Рисунок 3.18 – Полевые зависимости намагниченности Ду (а) и $DyH_{1.2}$ (б) при температурах 40, 120, 140, 160, 180 и 200 К.

В диспрозии и его гидрированных образцах с различным содержанием водорода, области температур $\theta < T < T_N$, где реализуется АФМ состояние с геликоидальной магнитной структурой, воздействие магнитного поля $H < H_{кр}$ приводит к линейному росту намагниченности. Такой рост $M(H)$ может быть вызван деформацией геликоидальной магнитной структуры, состоящей в повороте магнитных моментов отдельных слоев гексагональной структуры на небольшой угол по направлению к полю. При достижении критического магнитного поля ($H = H_{кр}$) наблюдается скачкообразный рост намагниченности, связанный с переходом геликоидальной АФМ структуры к веерной магнитной структуре, близкой к ферромагнитной. Величина критического поля ($H_{кр}$) зависит от температуры и увеличивается при ее росте. Наличие гистерезиса подтверждает тот факт, что этот переход является фазовым переходом первого рода в соответствии с классификацией Эренфеста.

Введение водорода в диспрозий приводит к значительному снижению намагниченности при увеличении содержания водорода от 0 до 1.2 H/Dy и уменьшению магнитного гистерезиса при температурах близких к T_N . Величина спонтанной намагниченности в образце DyH_{1.2} составила 4.2 мВ/форм.ед.

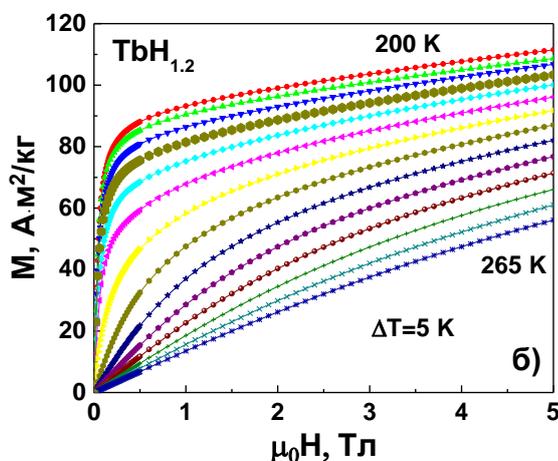


Рисунок 3.19 – Полевые зависимости намагниченности $\text{TbH}_{1.2}$.

Подробно поведение намагниченности и магнитотепловые свойства высокочистого монокристаллического тербия изучены в работе [97]. В данной работе исследовано поведение намагниченности образцов тербия после гидрирования в магнитных полях до 5 Тл. На рисунке 3.19 показаны кривые $M(H)$ для образца $\text{TbH}_{1.2}$ (см.). Установлено, что добавление водорода в любых количествах, так же, как и в Dy, значительно снижает намагниченность насыщения образца по сравнению с исходным Tb.

3.8 Магнитокалорические свойства тербия и диспрозия после гидрирования

Магнитокалорический эффект исследовался двумя методами: прямым и косвенным. Установлено, что в Dy значительный магнитокалорический эффект наблюдается не только около температуры Нееля (переход типа порядок-беспорядок) при T_N , но и при переходе типа порядок-порядок вблизи температуры θ . На рисунке 3.20 представлены температурные зависимости $\Delta T_{ad}(T)$ для некоторых образцов DyH_x . Поведение температурной зависимости МКЭ в области температур 100-150 К является типичным для материалов с фазовым переходом первого рода, и приложение внешнего поля, превосходящего критическое значение, приводит к расширению температурной области, в которой наблюдается максимальное значение МКЭ (см. рисунок 3.20а). Прямые измерения МКЭ диспрозия и его образцов с водородом в магнитных полях до 1.8 Тл показали, что величина МКЭ уменьшается вблизи температуры Нееля от $\Delta T_{ad}=1.5$ К до $\Delta T_{ad}=0.9$ К при изменении состава x от 0 до 1.2 H/Dy соответственно (см. рисунок 3.20б и рисунок 3.21).

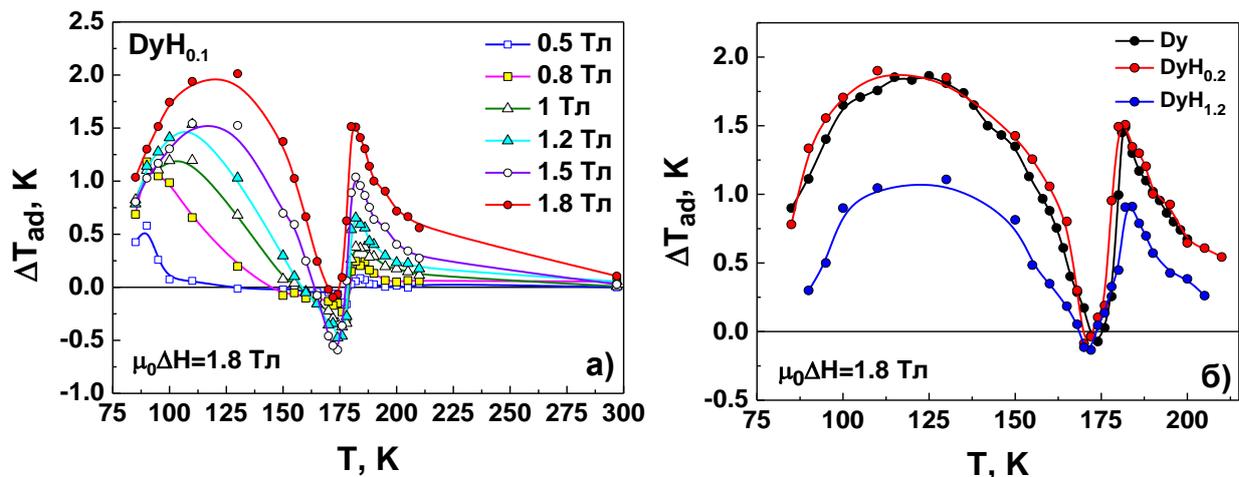


Рисунок – 3.20 Температурные зависимости МКЭ для $DyH_{0.1}$ в различных магнитных полях (а) и для Dy, $DyH_{0.2}$ и $DyH_{1.2}$ в поле 1.8 Тл (б).

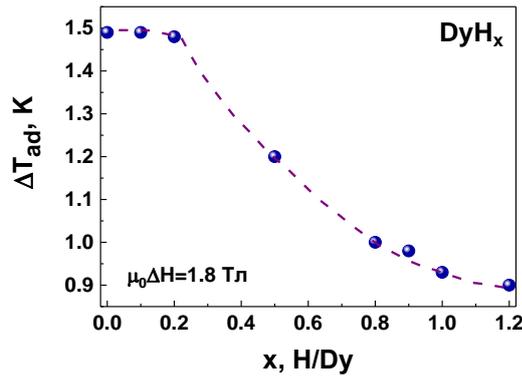


Рисунок 3.21 – Концентрационная зависимость $\Delta T_{ad}(x)$ в DyH_x вблизи температуры Нееля в поле 1.8 Тл.

Из экспериментальных данных полевых зависимостей намагниченности $M(H)$, полученных при различных температурах, для образцов DyH_x была оценена величина МКЭ косвенным методом путем расчета изменения магнитной части энтропии ΔS_M , используя соотношение Максвелла. На рисунке 3.22 приведены зависимости изменения энтропии от температуры для Dy (а) и гидрированных образцов $DyH_{0.5}$ (б) и $DyH_{1.2}$ (в), 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, максимум в области T_N небольшой и практически совпадает по величине у исходного и гидрированного образца. В магнитных полях $\mu_0 H > 2$ Тл на зависимостях $\Delta S_M(T)$ наблюдается увеличение пика в области температуры Нееля, и различие в величине МКЭ Dy , $DyH_{0.5}$ и $DyH_{1.2}$ 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 до 5 Тл плато постепенно исчезает и появляется дополнительный максимум МКЭ при $T=155-170$ К, обусловленный разрушением геликоидальной АФМ структуры, что хорошо согласуется с известными литературными данными [41]. Магнитное поле в 10 Тл не меняет вид кривой $-\Delta S_M(T)$, а следовательно, не приводит к изменению магнитной структуры. Похожая картина поведения $-\Delta S_M(T)$ наблюдается и в гидрированном образце $DyH_{0.5}$. Во внешнем магнитном поле равном 10 Тл кривая $-\Delta S_M$ не выходит на насыщение для образцов Dy и $DyH_{0.5}$ (см. рисунок 3.22г,д), и величина пика составляет $-\Delta S_M=35.7$ Дж/кг·К для Dy и $-\Delta S_M=20.1$ Дж/кг·К для $DyH_{0.5}$.

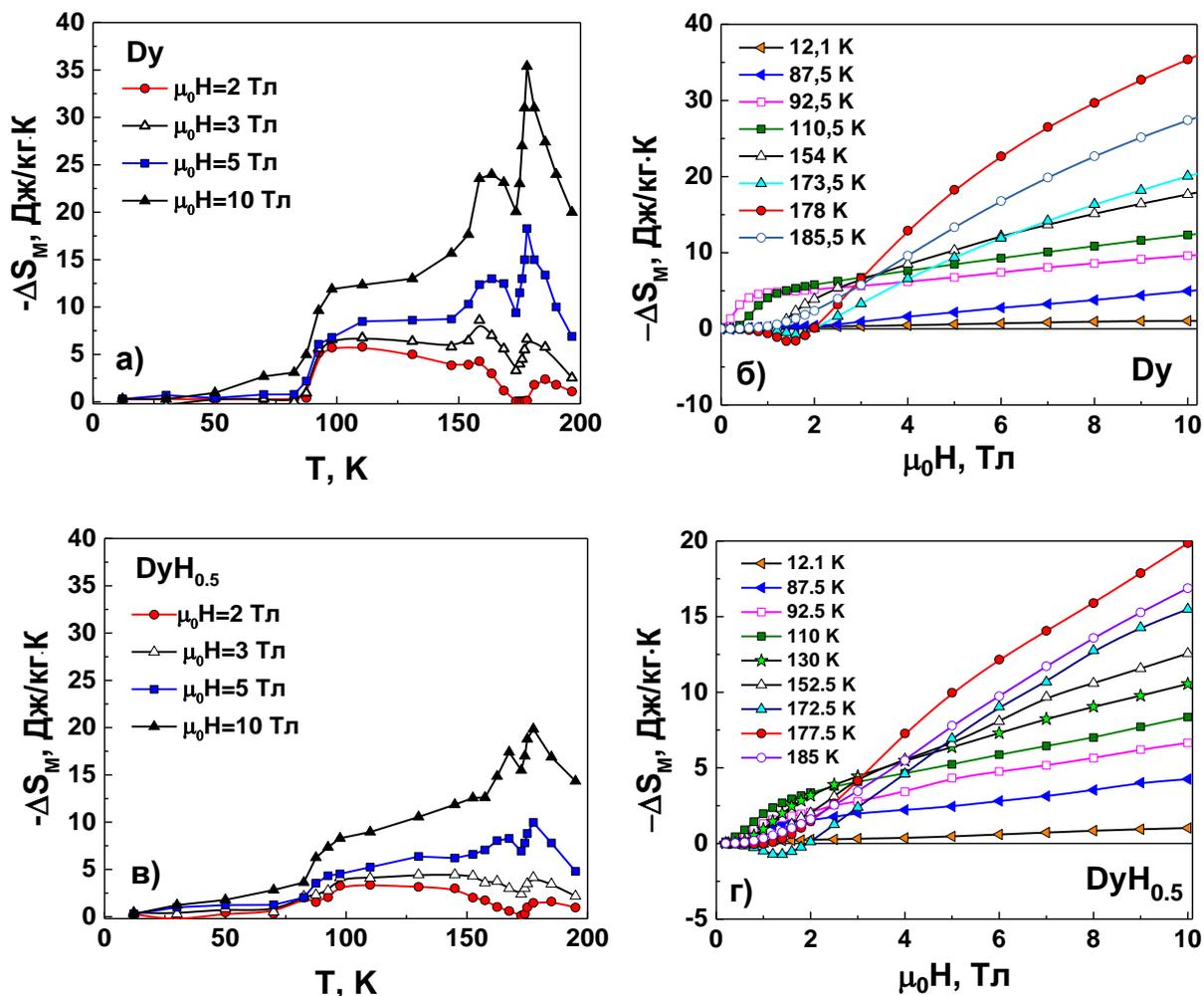


Рисунок 3.22 – Температурная зависимость магнитной части энтропии Dy (а), $DyH_{0.5}$ (б) в различных магнитных полях. Полевые зависимости МКЭ Dy (в), $DyH_{0.5}$ (г).

Образец с наибольшим содержанием водорода $DyH_{1.2}$ на кривой температурной зависимости МКЭ не имеет ни области плато, ни дополнительного максимума при 155-170 К. МКЭ в $DyH_{1.2}$ достигает значения $-\Delta S_M = 3.8$ Дж/кг·К в магнитном поле 3 Тл вблизи температуры Нееля (см. рисунок 3.23а). Сложная магнитная структура как в исходном металле, так и в его гидридах проявляется на полевых зависимостях намагниченности и МКЭ в области температур 130-165 К и в магнитных полях, не превышающих критическое значение. В температурном интервале 165-180 характер кривых $-\Delta S_M(T)$ меняется, и в слабых магнитных полях наблюдается отрицательный МКЭ (см. рисунок 3.22б,г и рисунок 3.23б).

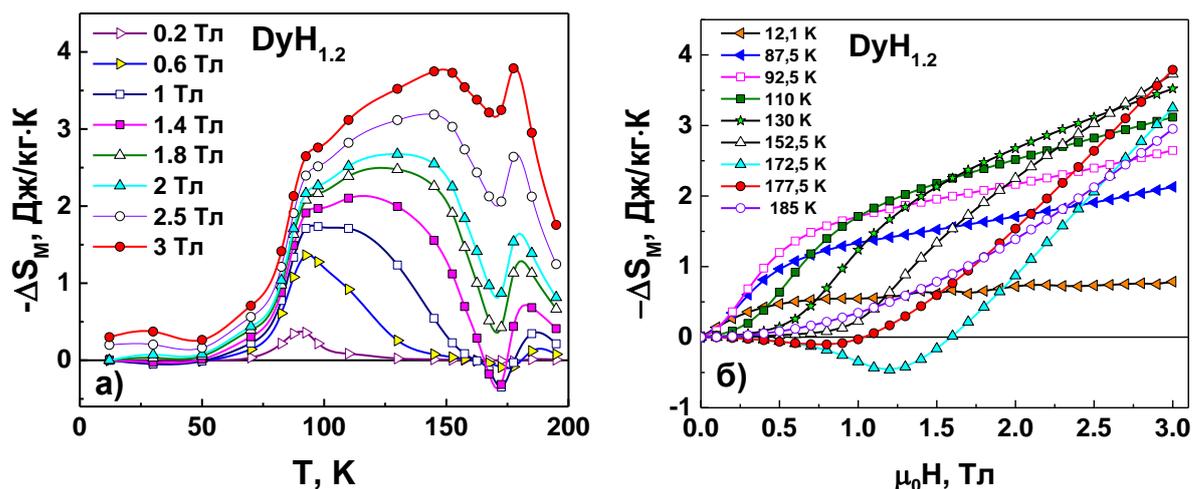


Рисунок 3.23 – Температурная зависимость МКЭ DyH_{1.2} (а) в различных магнитных полях. Полевые зависимости МКЭ DyH_{1.2} (б)

На рисунке 3.24а,б,в приведены зависимости $\Delta T_{ad}(T)$, полученные прямым методом, при изменении магнитного поля от 0 до 1.8 Тл для дистиллированного тербия и его гидрированных образцов TbH_{0.3} и TbH_{0.9}. Исследования показали, что в слабых магнитных полях $\mu_0 H < 0.03$ Тл МКЭ в тербии и гидрированных образцах TbH_x отрицателен в области температур от 225 К до 227 К (см. вставку к рисунку 3.24в). 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 ферромагнитного в парамагнитное состояние. На рисунке 3.24г показано, что увеличение содержания водорода (x) в образцах TbH_x приводит к линейному уменьшению величины ΔT_{ad} . Факт снижения МКЭ также подтверждается данными косвенного расчета магнитной части энтропии из измерений намагниченности. На рисунке 3.25 приведена температурная зависимость МКЭ гидрированного образца с содержанием водорода $x=1.2$, в котором $-\Delta S_M=7.8$ Дж/кгК в магнитном поле 5 Тл.

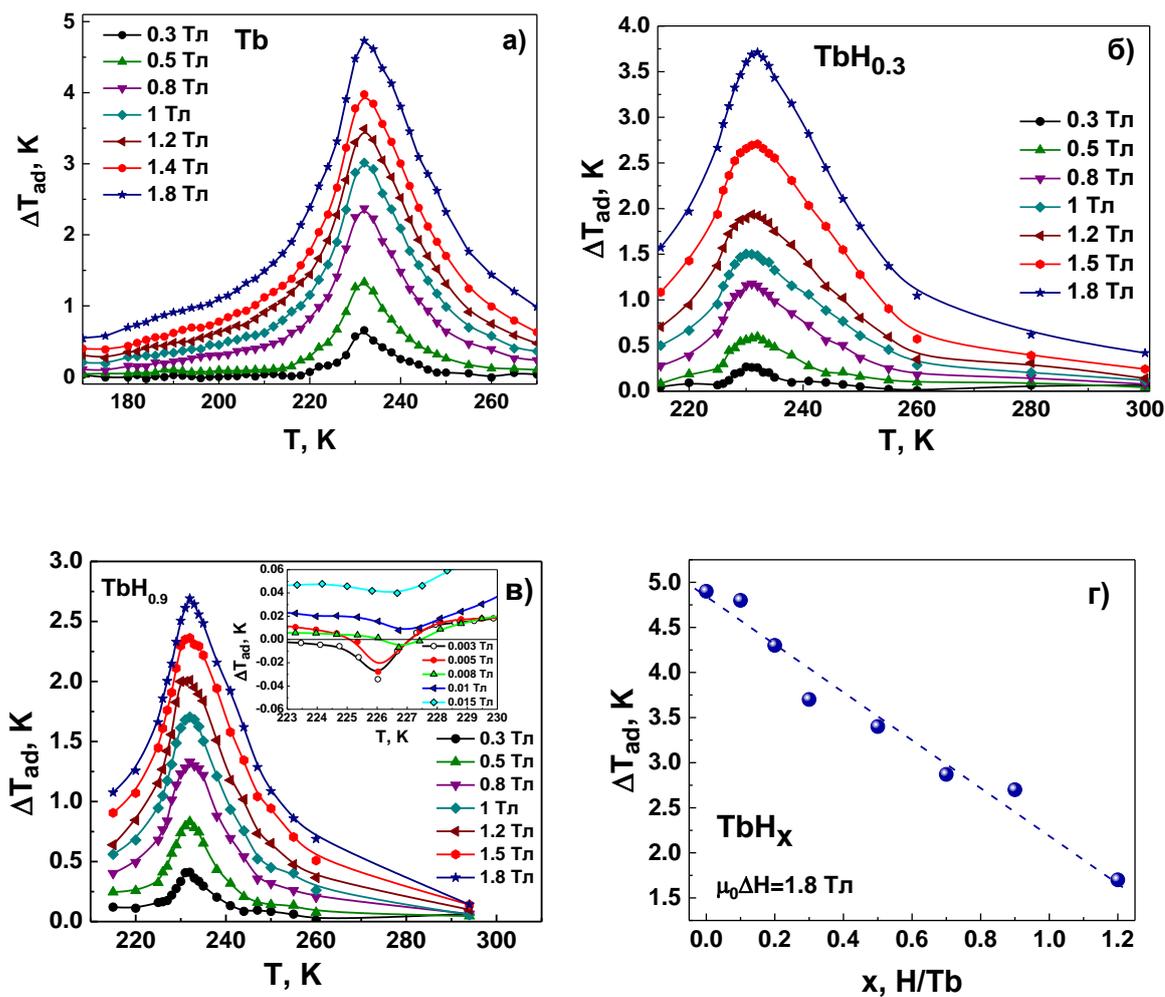


Рисунок 3.24 – Температурные зависимости МКЭ Tb (а), TbH_{0.3} (б), TbH_{0.9} (в) в различных магнитных полях. На вставке: МКЭ TbH_{0.9} в интервале температур 223-230 К и полях до 0.0015 Тл. Концентрационная зависимость $\Delta T_{ad}(x)$ в TbH_x в поле 1.8 Тл (г).

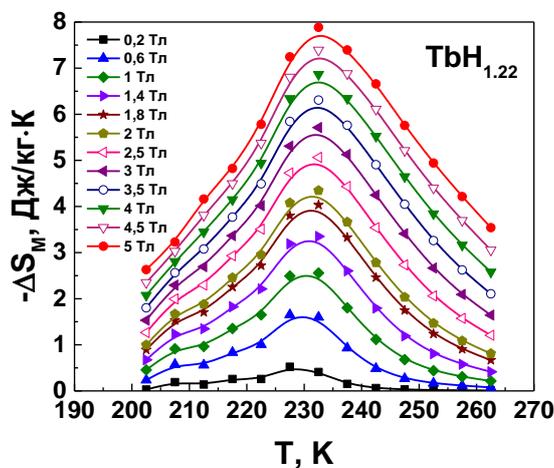


Рисунок 3.25 – Температурная зависимость магнитной части энтропии TbH_{1.22}.

3.9 Выводы по главе 3

Исследовано влияние гидрирования как на величину МКЭ, так и на температуры магнитных фазовых переходов для трех РЗМ (Gd, Tb, Dy) с наиболее высокими температурами магнитного упорядочения.

1. Рентгенографические исследования и исследования методом атомно-силовой микроскопии образцов дистиллированных Gd, Tb и Dy после гидрирования показали, что введение водорода приводит к увеличению объема элементарной ячейки и размеру зерна. Установлено, что все изученные редкоземельные металлы и их гидрированные образцы RH_x имеют направленную микроструктуру.

2. Обнаружено увеличение сопротивления в образцах Gd, допированных водородом, по сравнению с исходным материалом, а также анизотропия электрического сопротивления.

3. В образцах гадолиния с увеличением содержания водорода обнаружено увеличение температуры Кюри, небольшое увеличение намагниченности в магнитных полях, превышающих 1.6 Тл, а также усиление обменных взаимодействий в парах Gd-Gd.

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

5. Показано, что в Tb и Dy значительный по величине магнитокалорический эффект наблюдается в широком интервале температур, включающем переходы типа порядок-беспорядок и порядок-порядок.

6. Величина МКЭ и температура магнитных фазовых переходов в Tb и Dy после гидрирования снижается с увеличением содержания водорода, что связано с присутствием второй фазы дигидрида в исследуемых образцах.

Глава 4. Структура и магнитные свойства сплавов $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$

Соединения со структурой типа фаз Лавеса RCO_2 в области низких температур обладают высоким МКЭ [176]. Кроме того, эти материалы наряду с большим МКЭ обладают гигантской магнитострикцией в сравнительно невысоких магнитных полях. Другими словами, прикладывая небольшое по величине магнитное поле в 1-2 Тл мы можем получить сразу два эффекта – магнитострикционный и МКЭ. Возможность проведения сложных замещений в редкоземельной подрешетке позволяет создавать материалы со скомпенсированной магнитной анизотропией и высокой магнитной восприимчивостью.

Данная глава посвящена комплексному исследованию магнитных, магнитострикционных и магнитотепловых свойств многокомпонентных сплавов $RR'R''Co_2$ ($R = Tb, Dy, Ho$), установлению связи состава многокомпонентных сплавов с их магнитными свойствами, включая магнитокалорические.

4.1. Кристаллическая структура сплавов $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$

Для данного исследования была синтезирована и изучена серия многокомпонентных сплавов $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$ ($x = 0, 0.15, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1$). Рентгеноструктурный анализ на порошковых образцах показал, что все полученные отожженные сплавы, кроме состава с $x = 0.8$, являются однофазными. Пики примесных фаз не были обнаружены в пределах погрешности метода порошковой дифракции. Установлено, что при комнатной температуре соединения кристаллизуются в кубическую структуру фаз Лавеса типа $MgCu_2$ (пространственная группа $Fd\bar{3}m$). В качестве примера на рисунке 4.1 приведена дифрактограмма сплава $Tb_{0.3}Dy_{0.35}Ho_{0.35}Co_2$.

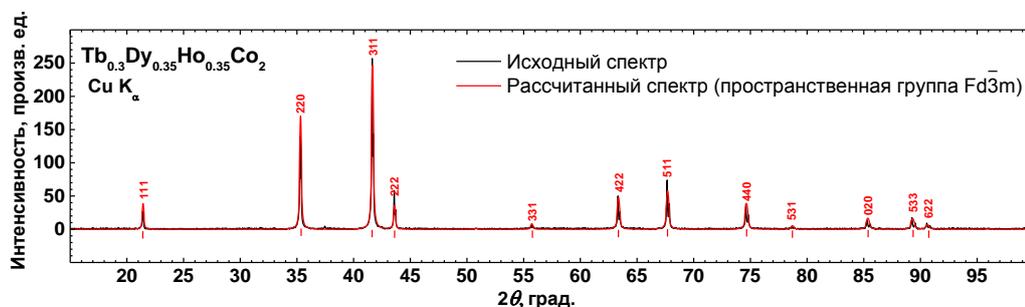


Рисунок 4.1 – Дифрактограмма сплава $Tb_{0.3}Dy_{0.35}Ho_{0.35}Co_2$, полученная при комнатной температуре.

Параметр кристаллической решетки (a) сплавов $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$, полученный по результатам расшифровки дифрактограмм образцов, приведен в таблице 4.1. Установлено, параметр решетки растет с увеличением содержания тербия (x) в образцах. Рентгенофлуоресцентный энергодисперсионный анализ показал, что составы сплавов отклоняются от номинального значения менее чем на 3%. Данный анализ осуществлялся на воздухе при напряжении источника питания рентгеновской трубки 20 кВ с использованием фильтров Ti-10 и Cu-40 (анализатор РЕАН, ЗАО «Научные приборы»).

Таблица 4.1. Параметр кристаллической решетки (a) системы сплавов $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$

Содержание Tb, x	$x=1$	$x=0.6$	$x=0.5$	$x=0.4$	$x=0.3$	$x=0.15$	$x=0$
a , нм	0.7206	0.7200	0.7193	0.7191	0.7190	0.7183	0.7182

На рисунке 4.2 показана зависимость объема элементарной ячейки V от концентрации Tb (x) в сплавах $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$ при комнатной температуре. Зависимость $V(x)$ для $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$ линейна для всех x в диапазоне от нуля до 1.

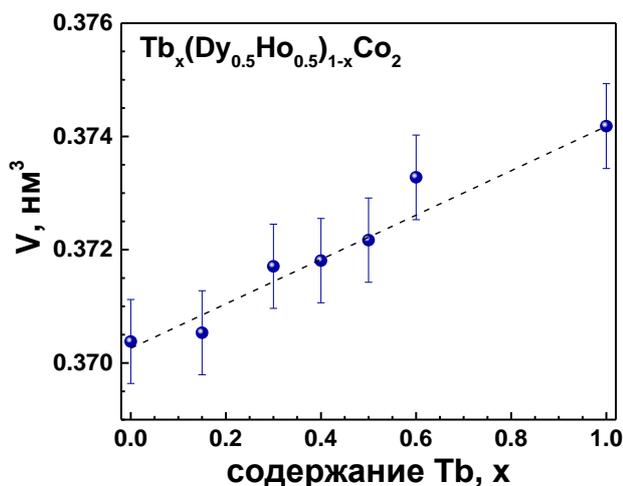


Рисунок 4.2 – Концентрационная зависимость объема элементарной ячейки $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$ от содержания Tb (x).

С целью выявления структурных изменений (искажений элементарной ячейки), возникающих в исследуемых сплавах с кубической структурой, были получены дифрактограммы в широком интервале температур. Как сообщалось ранее, кубическая структура сплавов RCO_2 может меняться в зависимости от ориентации магнитных моментов и становится тетрагональной ($M \parallel \langle 100 \rangle$), ромбической ($M \parallel \langle 110 \rangle$) или ромбоэдрической ($M \parallel \langle 111 \rangle$) при понижении температуры [168-170]. На первом этапе обработка всех дифрактограмм проводилась в рамках кубической элементарной ячейки (пространственной группы $Fd\bar{3}m$),

относящейся к высокотемпературной парамагнитной фазе. Все дифрактограммы, полученные при температурах ниже температуры перехода, обрабатывались в рамках пространственной группы $R3m$. Кроме того, для определения типа дисторсионного фазового перехода, была изучена температурная зависимость ширины дифракционных максимумов (222) и (422). Температурные изменения параметров кристаллической решетки и объема элементарной ячейки (V) для $Tb_{0.3}Dy_{0.35}Ho_{0.35}Co_2$ в диапазоне температур 110-250 К, представлены на рисунке 4.3 (a_c – параметр решетки кубической структуры типа фаз Лавеса, a_R и c_R – ромбоэдрической структуры). Установлено, что ниже 150 К наблюдаются ромбоэдрические искажения кристаллической решетки, сопровождающиеся резким увеличением объема элементарной ячейки от 0.370 до 0.373 nm^3 . Аналогичные искажения кристаллической решетки наблюдались и в других сплавах системы Tb-Dy-R-Co ($R = Ho, Gd$). В таблице 4.2 приведены значения параметров кристаллической решетки исследованного сплава в высокотемпературной и низкотемпературной фазах (температуры указаны в скобках) в сравнении с параметрами кристаллической решетки соединения $TbCo_2$ [172]. Из таблицы видно, что полученные параметры хорошо коррелируют с известными литературными данными для соединений близких по составу.

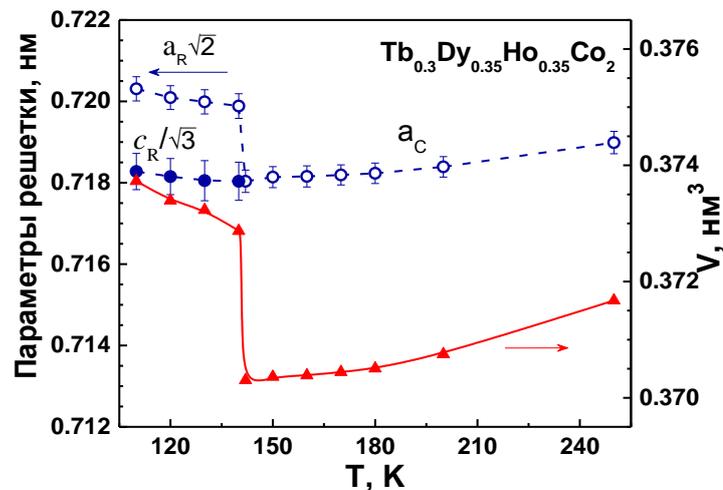


Рисунок 4.3 – Температурная зависимость параметров решетки (a_c – параметр решетки кубической структуры типа фаз Лавеса, a_R и c_R – ромбоэдрической структуры) и объема элементарной ячейки (V) для сплава $Tb_{0.3}Dy_{0.35}Ho_{0.35}Co_2$.

Таблица 4.2. Температуры Кюри (T_C) и значения параметров кристаллической решетки интерметаллидов $Tb_{0.3}Dy_{0.35}Ho_{0.35}Co_2$ и $TbCo_2$ [172]

Сплав	T_C , К	a_0 , нм ($T > T_C$)	$T < T_C$	
			a , нм	c , нм
$TbCo_2$	240	0.7209 (300 К)	0.509 (150 К)	1.2514 (150 К)
$Tb_{0.3}Dy_{0.35}Ho_{0.35}Co_2$	146	0.7189 (250 К)	0.5091 (130 К)	1.2437 (130 К)

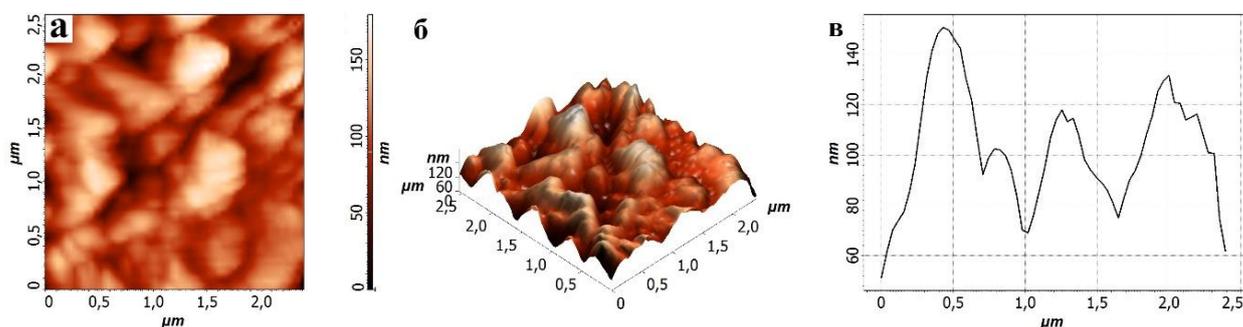


Рисунок 4.4 – Морфология поверхности на наноуровне (а), трехмерное изображение поверхности (б), профиль сечения поверхности (в) сплава $Tb_{0.3}Dy_{0.35}Ho_{0.35}Co_2$.

Исследование морфологии поверхности полученных сплавов $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$ методом АСМ позволило проанализировать их структурные особенности. Исследования проводились в микронном масштабе (при размере скана более 50×50 мкм и более) и наноразмерном (размер исследуемой области составлял порядка 2×2 мкм). Результаты полученных особенностей рельефа поверхности образцов представлены на рисунке 4.4. На поверхности образца $Tb_{0.3}Dy_{0.35}Ho_{0.35}Co_2$ на микроуровне наблюдается неоднородная направленная структура (здесь не приведена), тогда как на поверхности исследуемого образца на наноуровне (рисунок 4.4а) наблюдается зернистая структура. Зерна на поверхности образца со средним размером 320 нм собраны в коагломераты. На рисунке 4.4б и 4.4в также представлено трехмерное изображение поверхности и профиль поперечного сечения поверхности образца соответственно.

4.2 Температура Кюри и тип фазового перехода сплавов $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$

Для определения температур магнитных фазовых переходов были получены температурные зависимости намагниченности в слабых магнитных полях. Измерение намагниченности $M(T)$ проводилось на нагрев, после предварительного охлаждения образца в

отсутствии магнитного поля (в режиме ZFC), а также при охлаждении образца во внешнем магнитном поле (режим FC). На рисунке 4.5 представлены температурные зависимости намагниченности $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$ вблизи T_C измеренные в поле 30 мТл при охлаждении образца в режиме FC.

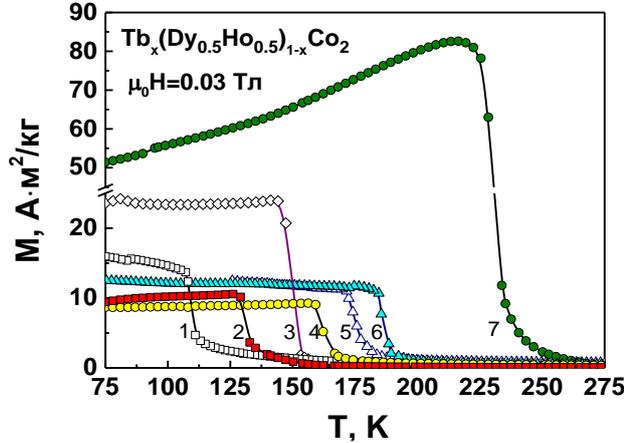


Рисунок 4.5 – Температурная зависимость намагниченности сплавов $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$. Цифрами обозначено содержание Tb (x): 1 – $x=0$; 2 – $x=0.15$; 3 – $x=0.3$; 4 – $x=0.4$; 5 – $x=0.5$; 6 – $x=0.6$; 7 – $x=1$.

Для определения значений температур Кюри (перехода типа порядок-беспорядок) использовался метод дифференцирования кривых $M(T)$. По пику производной dM/dT были определены значения T_C . Данные о температурах Кюри приведены на рисунке 4.6, на котором видно, что повышение содержания Tb (x) в сплавах приводит к росту T_C .

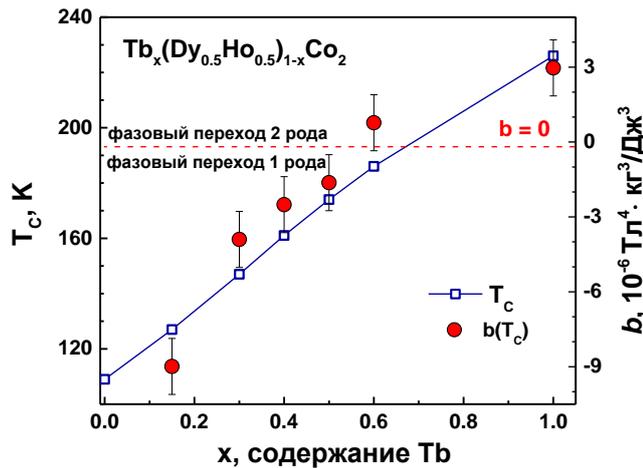


Рисунок 4.6 – Концентрационные зависимости температуры Кюри и коэффициента Ландау $b(T_C)$ от содержания Tb (x) в системе сплавов $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$.

С целью определения типа магнитного фазового перехода в системах сплавов $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$ были измерены полевые зависимости намагниченности $M(H)$ в окрестности

температуры Кюри (рисунок 4.7). Из представленных данных видно, что поведение кривых намагниченности для сплавов $Dy_{0.5}Ho_{0.5}Co_2$, $Tb_{0.5}Dy_{0.25}Ho_{0.25}Co_2$, $Tb_{0.6}Dy_{0.2}Ho_{0.2}Co_2$ и $TbCo_2$ различно, что указывает на разный род фазового перехода в сплавах системы $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$. Так образец $Dy_{0.5}Ho_{0.5}Co_2$ вблизи T_C имеет S-образную форму кривой $M(H)$, указывающую на фазовый переход первого рода в материале. Этот вывод был подтвержден более точным расчетом. В результате применения термодинамической теории Ландау к экспериментальным данным намагниченности $M(H)$, из уравнения 1.20 были получены температурные зависимости термодинамических коэффициентов $a(T)$, $b(T)$ и $c(T)$ и определен тип фазового перехода.

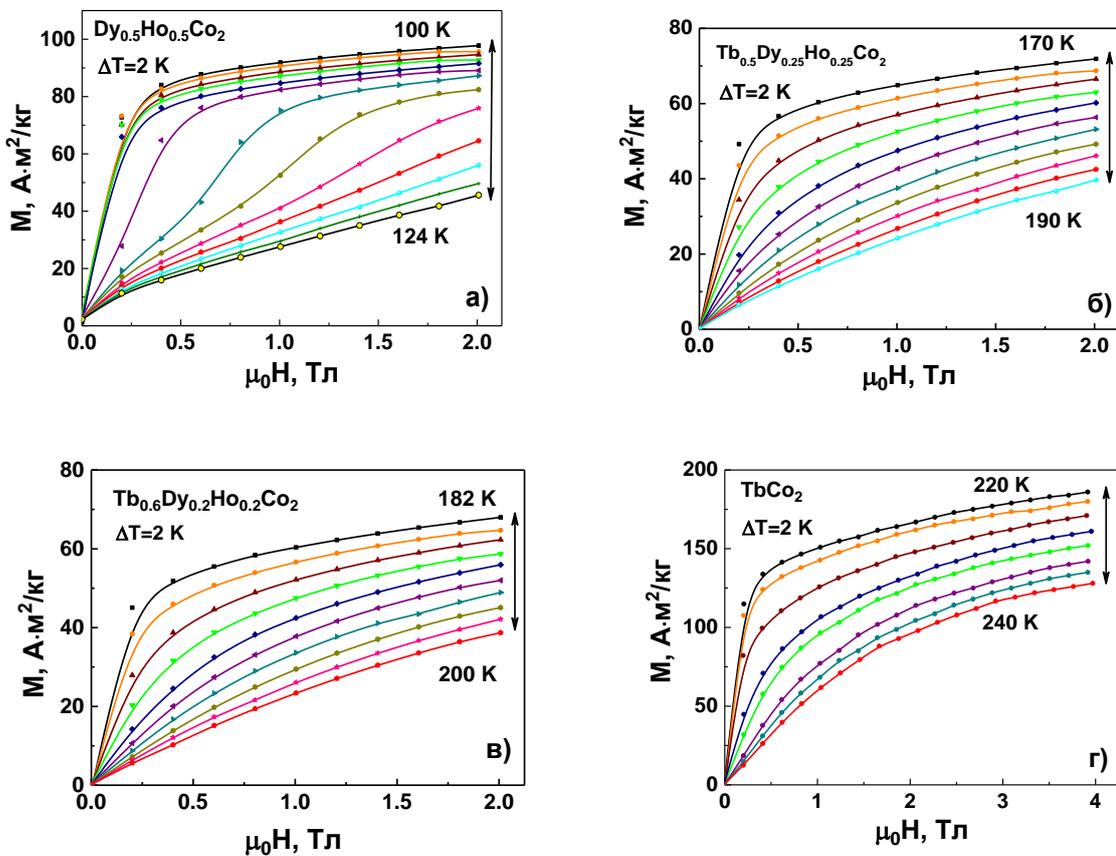


Рисунок 4.7 – Изотермы намагниченности сплавов $Dy_{0.5}Ho_{0.5}Co_2$ (а), $Tb_{0.5}Dy_{0.25}Ho_{0.25}Co_2$ (б), $Tb_{0.6}Dy_{0.2}Ho_{0.2}Co_2$ (в) и $TbCo_2$ (г) при различных температурах, измеренные с шагом 2 К.

Температура перехода (T_C) определялась как температура, при которой коэффициент $a(T)$ имеет минимум. Термодинамическая теория [164] 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 4.6 приведена концентрационная зависимость значений 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 x 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. На рисунке 4.8 показаны температурные зависимости всех коэффициентов Ландау $a(T)$, $b(T)$ и $c(T)$ для сплавов как с фазовым переходом первого рода $Tb_{0.3}Dy_{0.35}Ho_{0.35}Co_2$ (а), так и второго рода $Tb_{0.6}Dy_{0.2}Ho_{0.2}Co_2$ (б).

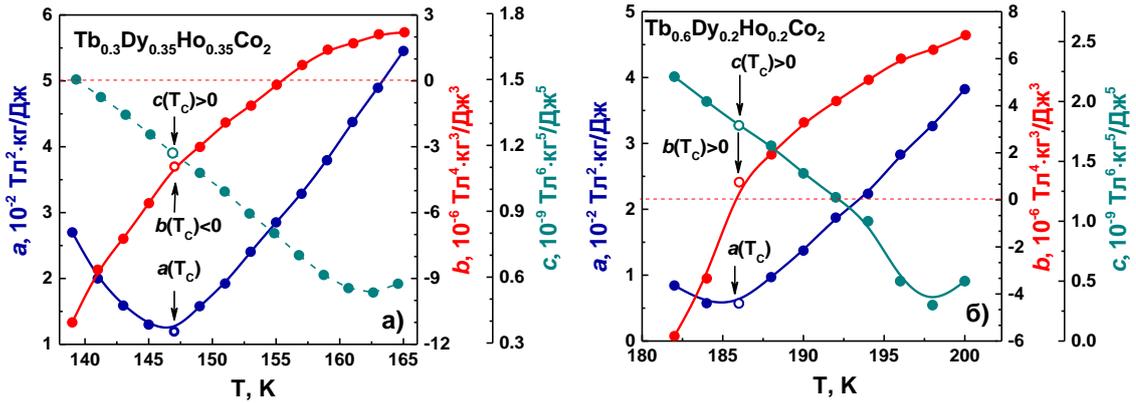


Рисунок 4.8 – Температурные зависимости коэффициентов Ландау $a(T)$, $b(T)$ и $c(T)$ сплава $Tb_{0.3}Dy_{0.35}Ho_{0.35}Co_2$ (а) и $Tb_{0.6}Dy_{0.2}Ho_{0.2}Co_2$ (б).

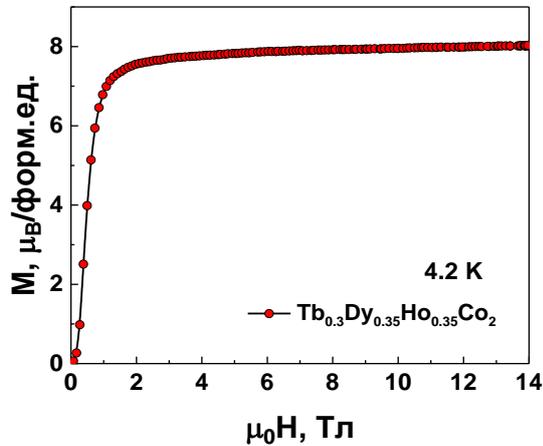


Рисунок 4.9–Полевая зависимость намагниченности сплава $Tb_{0.3}Dy_{0.35}Ho_{0.35}Co_2$ при 4.2 К.

Низкотемпературные измерения полевых зависимостей намагниченности были выполнены для всех исследуемых образцов. Для примера на рисунке 4.9 показана зависимость $M(H)$ для $Tb_{0.3}Dy_{0.35}Ho_{0.35}Co_2$ при $T = 4.2$ К. Величина спонтанной намагниченности сплавов $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$ колеблется в интервале 7.5 - 7.9 $\mu_B/\text{форм.ед.}$ Принимая во внимание тот факт, что значения магнитного момента свободных ионов Tb^{3+} - 9 μ_B , а Dy^{3+} и Ho^{3+} - 10 μ_B , заниженные экспериментальные значения спонтанной намагниченности для

$Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$ подтверждают антипараллельное упорядочение моментов редкоземельных металлов и Co. Оценочное значение индуцированного магнитного момента на Co (M_{Co}) в сплавах $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$ составляет $\sim 1 \mu_B$. Это значение хорошо согласуется с M_{Co} , найденном в двойных соединениях [163]. Для сплава $Tb_{0.3}Dy_{0.35}Ho_{0.35}Co_2$ величина спонтанной намагниченности составляет $7.8 \mu_B/\text{форм.ед.}$ при $M_{Co}=0.97 \mu_B$.

4.3 Спонтанная и индуцированная магнитным полем магнитострикция сплавов

$Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$

Кривая зависимости теплового расширения от температуры $\Delta l/l(T)$ отражает все особенности, связанные как со структурными, так и с магнитными фазовыми переходами. Температуры этих переходов могут быть получены с помощью анализа коэффициента $\alpha(T) = \frac{1}{l} \frac{\Delta l}{\Delta T}$, где α - коэффициент линейного теплового расширения, Δl и ΔT изменения длины и температуры между последовательными точками данных. Зависимости $\Delta l/l(T)$ были получены для всех исследуемых составов $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$. Поведение теплового расширения сплавов $Tb_{0.3}Dy_{0.35}Ho_{0.35}Co_2$ и $Tb_{0.6}Dy_{0.2}Ho_{0.2}Co_2$ с фазовым переходом первого и второго рода, соответственно, были сравнены с поведением теплового расширения парамагнетика YCo_2 (рисунок 4.10а). Переход из парамагнитного в ферромагнитное состояние в сплавах $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$ ($x < 0.6$) характеризуется ступенчатым изменением $\Delta l/l(T)$, что указывает на фазовый переход первого рода. Используя данные $\Delta l/l(T)$ интерметаллида YCo_2 , которые в первом приближении описывают дебаевский тип расширения кристаллической решетки, можно оценить величину спонтанной объемной магнитострикции ω_S в соединениях типа RCO_2 с магнитными редкоземельными металлами. Для кубических соединений объемная спонтанная магнитострикция равна $\omega_S = \Delta V/V = 3 \cdot (\Delta l/l)$ [163] и в образцах $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$ составляет примерно $4.5 \cdot 10^{-3}$ при низких температурах. Из температурной зависимости ω_S , описываемой квадратом спонтанной намагниченности $\omega_S = kM_S^2$ (здесь k - изотермическая сжимаемость и C - константа магнитоупругой связи), можно получить значение произведения kC , которое для сплава $Tb_{0.3}Dy_{0.35}Ho_{0.35}Co_2$ равно $kC = 6 \cdot 10^{-3} \mu_B^{-2}/Co$.

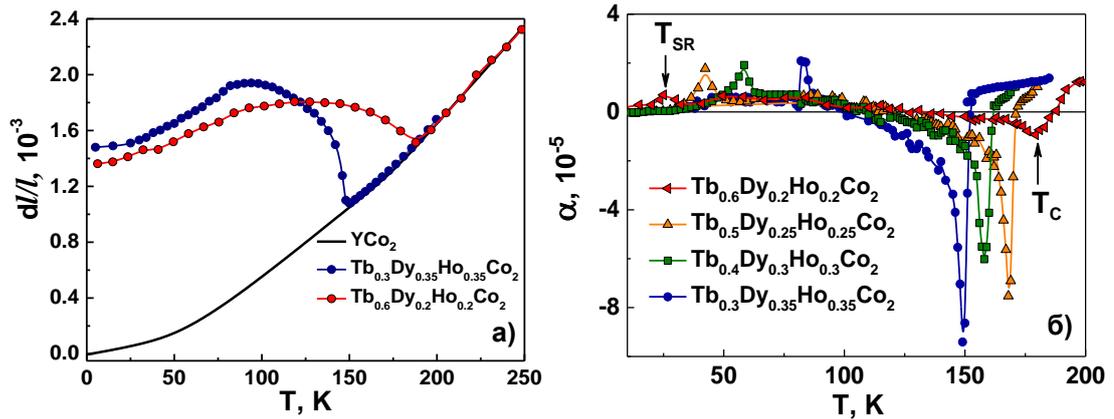


Рисунок 4.10 – Тепловое расширение сплавов $Tb_{0.3}Dy_{0.35}Ho_{0.35}Co_2$ и $Tb_{0.6}Dy_{0.2}Ho_{0.2}Co_2$.

Также показаны данные для эталонного соединения YCo_2 (а). Температурные зависимости коэффициента линейного теплового расширения для $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$ ($x = 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$).

На рисунке 4.10б показаны температурные зависимости $\alpha(T)$ некоторых сплавов $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$. Обнаружено, что сплавы $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co$ с содержанием Tb (x) $0.3 \leq x \leq 0.6$ имеют два фазовых перехода. Первый переход происходит в точке Кюри (T_C), второй переход – спин-переориентационный переход (СПП) при температуре T_{SR} . При увеличении концентрации Tb от $x = 0.3$ до $x = 0.6$, T_C возрастает от 148 до 186 К в $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$, в то время как температура СПП уменьшается от 79 до 28 К. Это может быть связано с увеличением объема элементарной ячейки (объемный эффект) в $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$, так как ионы Tb^{3+} имеют больший радиус по сравнению с радиусом диспрозия и гольмия, в результате лантаноидного сжатия.

В данной работе наряду со спонтанной магнитострикцией также изучено изменение величины магнитострикции сплавов $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$, индуцированное внешним магнитным полем. Для этого были проведены измерения полевых зависимостей продольной ($\lambda_{||}$) и поперечной (λ_{\perp}) магнитострикции при температурах от 4.2 К до 200 К и в магнитных полях до 10 Тл, а также рассчитана объемная (λ_v) и анизотропная (λ_{aniz}) магнитострикция по соотношениям 1.26 (рисунок 4.11). Все указанные зависимости демонстрируют максимумы при температуре Кюри, за исключением анизотропной магнитострикции, которая не имеет ярко выраженного пика при T_C . Температурные зависимости продольной и поперечной магнитострикции соединения $Tb_{0.15}Dy_{0.425}Ho_{0.425}Co_2$ имеют вид типичный для всех поликристаллических образцов системы сплавов $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$. В отсутствие текстуры продольная магнитострикция (рисунок 4.11а) является положительной на всем температурном интервале. Поперечная магнитострикция отрицательная в области низких температур и при $T = 4.2$ К примерно составляет половину (по абсолютной величине) от значения продольной

магнитоэлектрики (рисунок 4.11б). При дальнейшем увеличении температуры λ_{\perp} меняет свой знак и в области температуры Кюри также демонстрирует положительные значения.

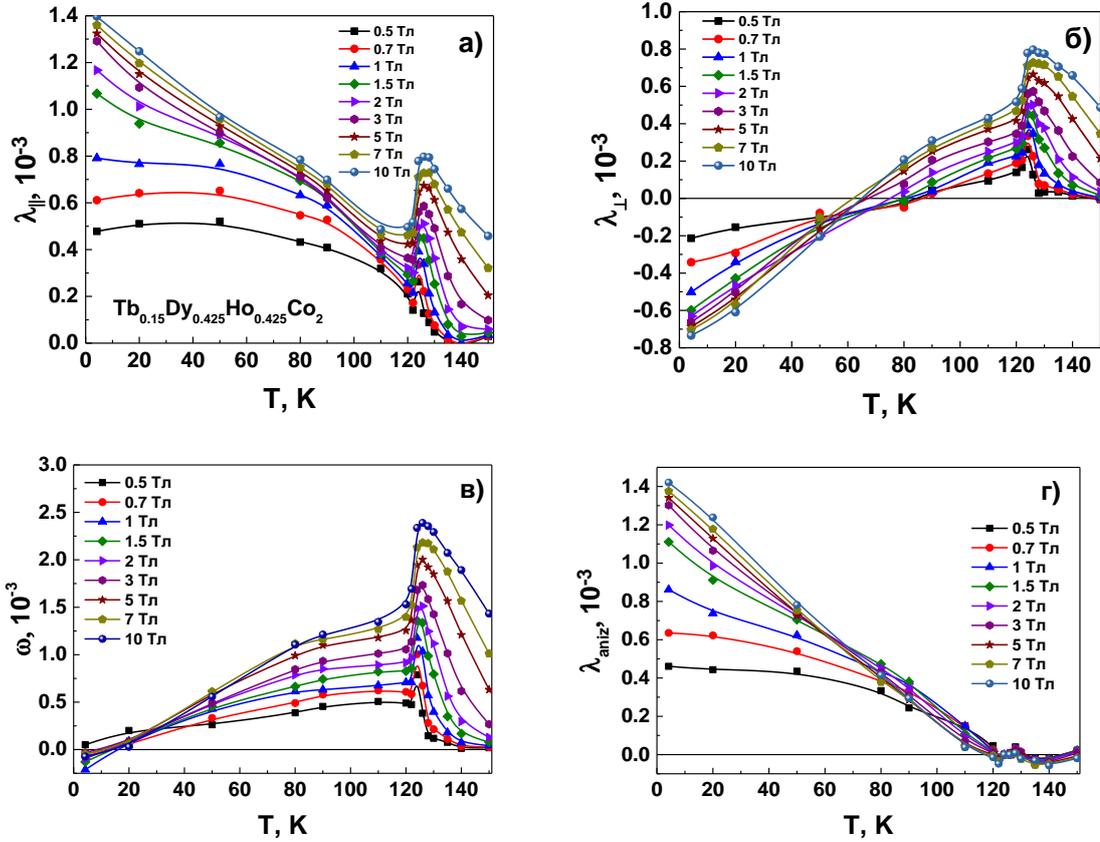


Рисунок 4.11 – Температурные зависимости продольной (а), поперечной (б), объемной (в) и анизотропной (г) магнитоэлектрики соединения $Tb_{0.15}Dy_{0.425}Ho_{0.425}Co_2$.

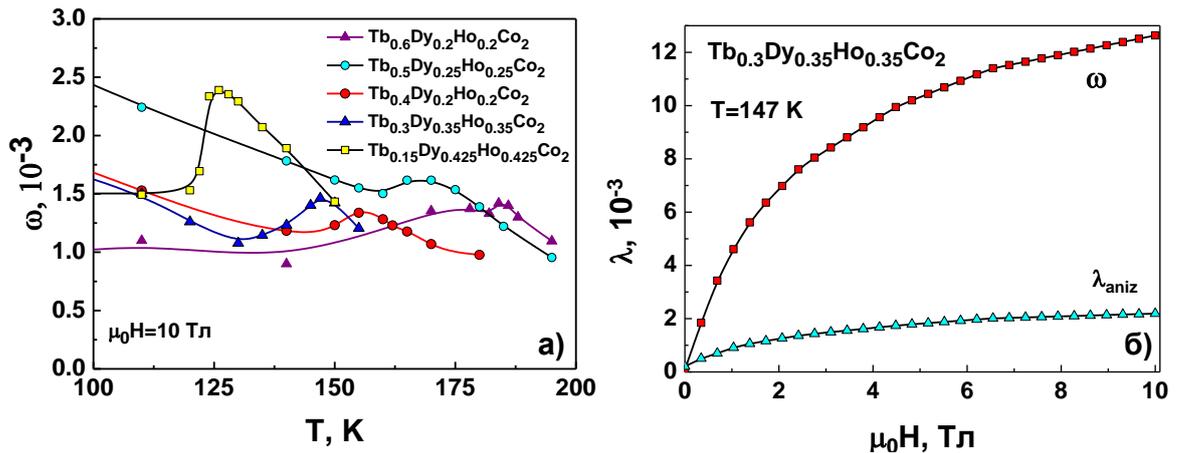


Рисунок 4.12 – Температурные зависимости объемной магнитоэлектрики сплавов $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$ (а). Полевые зависимости объемной и анизотропной магнитоэлектрики сплава $Tb_{0.3}Dy_{0.35}Ho_{0.35}Co_2$ при 147 К (близкой к T_c) (б).

Гигантская анизотропная магнитострикция наблюдается в соединениях типа $R\text{Co}_2$ при низких температурах вследствие не только локализации $4f$ -магнитного момента редкоземельных атомов, а также благодаря наличию у атомов кобальта локализованной части спиновой плотности $3d$ -электронов [174]. (Величина объемной магнитострикции при этом близка к 0). В связи с вышеизложенным, особый интерес представляет провести сравнение величин анизотропной и объемной магнитострикции в области температуры Кюри. Установлено, что величина объемной магнитострикции для сплавов $\text{Tb}_x(\text{Dy}_{0.5}\text{Ho}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_2$ имеет порядок 10^{-3} в магнитном поле 10 Тл. Максимальное значение $\omega=2.4 \cdot 10^{-3}$ наблюдается для состава с содержанием тербия $x=0.15$ (рисунок 4.12а). Вблизи температуры Кюри соотношение объемной к анизотропной магнитострикции составляет 10:1 (см. рисунок 4.12б, сплав $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.35}\text{Ho}_{0.35}\text{Co}_2$, $T = 147$ К) в широкой области магнитных полей. Таким образом, в области T_C величина объемной магнитострикции на порядок превосходит величину анизотропной магнитострикции.

4.4 Теплоемкость сплавов $\text{Tb}_x(\text{Dy}_{0.5}\text{Ho}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_2$

Данные о теплоемкости исследуемых образцов $\text{Tb}_x(\text{Dy}_{0.5}\text{Ho}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_2$ были получены в широком интервале температур, включая парамагнитную область. На всех температурных зависимостях теплоемкости $C_p(T)$ установлено наличие ярко выраженных максимумов, соответствующих температурам Кюри сплавов (рисунок 4.13а). Присутствие СПП, обнаруженного при измерении теплового расширения, также подтверждается данными теплоемкости для образцов $\text{Tb}_x(\text{Dy}_{0.5}\text{Ho}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_2$ с содержанием тербия $x=0.3, 0.4, 0.5, 0.6$ (рисунок 4.13б).

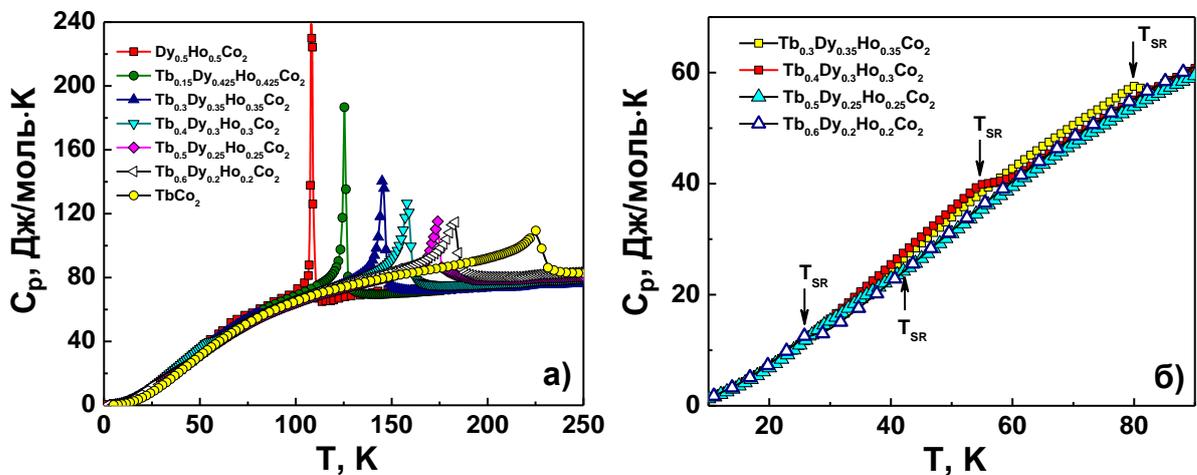


Рисунок 4.13 – Температурные зависимости теплоемкости сплавов $\text{Tb}_x(\text{Dy}_{0.5}\text{Ho}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_2$ (а) и увеличенный фрагмент зависимостей $C_p(T)$ в области температур СПП.

Была сделана оценка величины магнитного вклада в теплоемкость (C_{mag}), используя выражение (1.18). В качестве примера на рисунке 4.14а показаны вклады в теплоемкость для $Tb_{0.3}Dy_{0.35}Ho_{0.35}Co_2$. Штриховая линия показывает сумму электронного (C_{el}) и фононного вклада (C_{ph}), сплошная линия показывает магнитный вклад в теплоемкость. Аппроксимация экспериментальных данных теплоемкости выражением $C_p/T = \gamma + \beta T^2$ позволила оценить температуру Дебая (θ_D) и коэффициент γ в $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$, используя соотношение $\beta = 12\pi^4 R / (5\theta_D^3)$. Установлено, что в сплавах $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$ с увеличением содержания тербия (x) коэффициент γ увеличивается от 15 мДж/моль·К² до 38 мДж/моль·К². Температура Дебая для состава $Dy_{0.5}Ho_{0.5}Co_2$ $\theta_D=245$ К, для остальных составов θ_D возрастает от 220 до 240 К с увеличением содержания тербия в образцах.

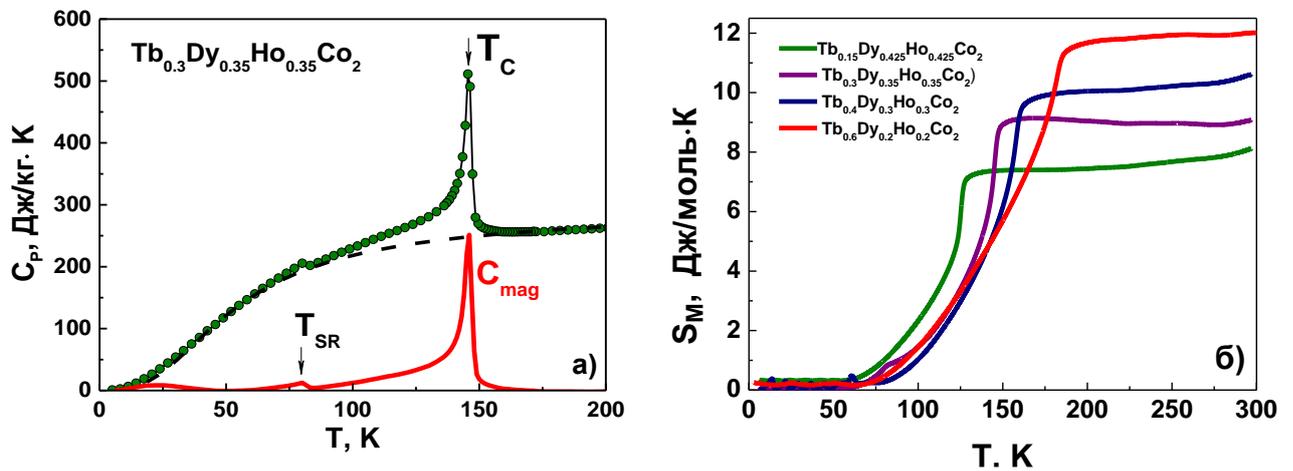


Рисунок 4.14 – Температурная зависимость теплоемкости сплава $Tb_{0.3}Dy_{0.35}Ho_{0.35}Co_2$, пунктиром указан суммарный вклад $C_{el} + C_{ph}$, сплошной линией - C_{mag} (а). Температурные зависимости магнитной энтропии сплавов $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$

Наличие магнитного вклада в теплоемкость позволяет рассчитать магнитную энтропию системы $S_M = \int_0^T \frac{C_{mag}}{T} dT$. На рисунке 4.14б показаны температурные зависимости $S_M(T)$ сплавов $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$. Обнаружено, что наблюдается увеличение энтропии с увеличением содержания тербия в образцах. Эти данные указывают на то, что магнитная энтропия определяется, главным образом, магнитными моментами РЗМ и тем фактом, что моменты Со вносят небольшой вклад в общую величину S_M . Повышение энтропии при повышении температуры наблюдается в результате того, что полный порядок в магнитной системе может быть достигнут лишь при абсолютном нуле. Рост беспорядка в магнитной системе обусловлен увеличением отношения тепловой энергии к энергии магнитного взаимодействия с ростом температуры.

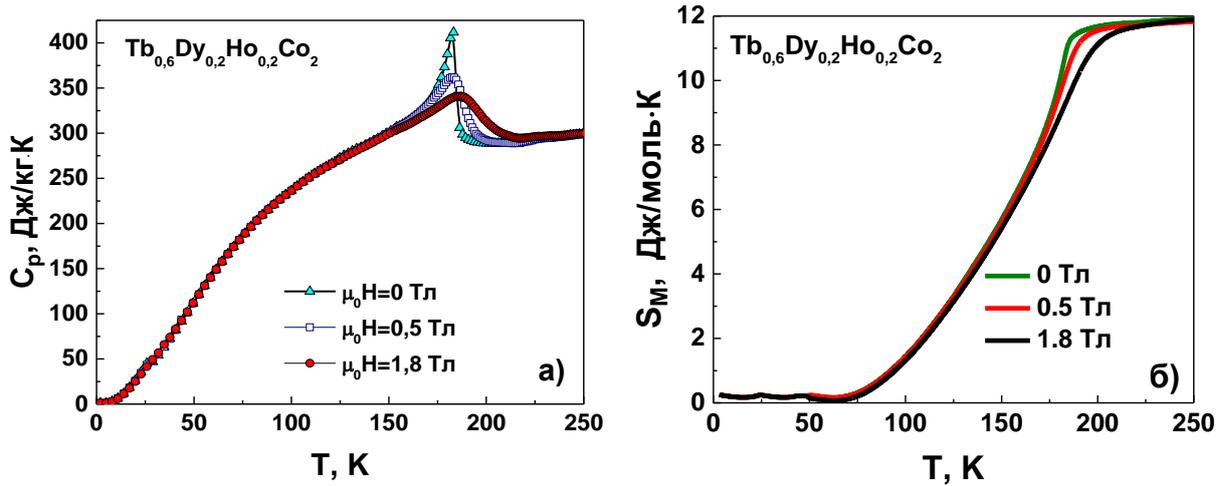


Рисунок 4.15 – Температурные зависимости теплоемкости (а) и магнитной энтропии (б) сплава $Tb_{0.6}Dy_{0.2}Ho_{0.2}Co_2$ в магнитном поле 0, 0.5 Т и 1.8 Тл.

Кроме того, было проведено измерение теплоемкости сплавов в магнитном поле. На рисунке 4.15а приведены кривые температурной зависимости теплоемкости, измеренные в различных магнитных полях. Видно, что под действием внешнего магнитного поля, приложенного к образцу, пик на кривых температурной зависимости теплоемкости становится более размытым. Анализ подобных кривых позволяет определить величину МКЭ. Данный метод является одним из хорошо известных косвенных методов расчета [45]. Рисунок 4.15б отражает изменения магнитной энтропии для $Tb_{0.6}Dy_{0.2}Ho_{0.2}Co_2$ в нулевом магнитном поле, а также в поле 0.5 и 1.8 Тл. Наблюдается также увеличение магнитной энтропии с повышением температуры и приложенное внешнее магнитное поле приводит к уменьшению S_M в окрестности T_C . Для $Tb_{0.6}Dy_{0.2}Ho_{0.2}Co_2$ магнитная энтропия достигает максимального значения $S_M=12$ Дж/моль·К при 300 К.

4.4 Магнитокалорический эффект сплавов $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$

Для всех синтезированных образцов $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$ магнитокалорический эффект (МКЭ) был измерен в адиабатических условиях путем записи начальной и конечной температуры (ΔT_{ad}) образцов, помещенных в магнитное поле. На рисунке 4.16 показаны зависимости МКЭ от температуры для двух сплавов, имеющих фазовый переход первого рода (а) и второго рода (б) в различных магнитных полях до 1.8 Тл. Наличие в материале фазового перехода первого или второго рода отражается на характере температурного поведения МКЭ. В случае перехода первого рода температурная зависимость МКЭ характеризуется высоким и

узким пиком, тогда как материал, испытывающий фазовый переход второго рода, имеет широкий симметричный пик. Следует отметить, что для образцов с переходом первого рода наблюдается лишь небольшой по полю магнитный гистерезис (см. вставку к рисунку 4.16а), величина которого не превышает 10 % от наблюдаемых величин МКЭ.

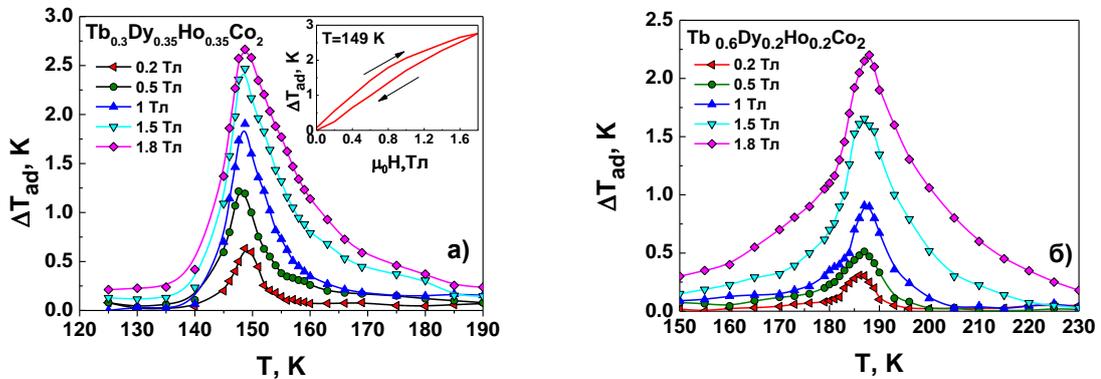


Рисунок 4.16 – Температурная зависимость МКЭ в $Tb_{0.3}Dy_{0.35}Ho_{0.35}Co_2$. На вставке: полевая зависимость МКЭ в $Tb_{0.3}Dy_{0.35}Ho_{0.35}Co_2$ при температуре Кюри (а) и $Tb_{0.6}Dy_{0.2}Ho_{0.2}Co_2$ (б).

Для сплавов системы $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$ было проведено сравнение магнитокалорических свойств, измеренных прямым методом в непосредственной близости от соответствующих температур Кюри (рисунок 4.17). Установлено, что 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 ΔT_{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 она остается постоянной. 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 МКЭ в соединении $TbCo_2$. Таким образом, близкие значения МКЭ у данных составов и перекрытие кривых температурных зависимостей $\Delta T_{ad}(T)$ в данных образцах, начиная с концентрации $x=0.3$ и заканчивая $x=1$, обеспечивают постоянство МКЭ в широком температурном интервале. Использование сплавов $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$ в качестве хладагентов может значительно повысить эффективность работы магнитного рефрижератора за счет увеличения области рабочих температур на 70 К.

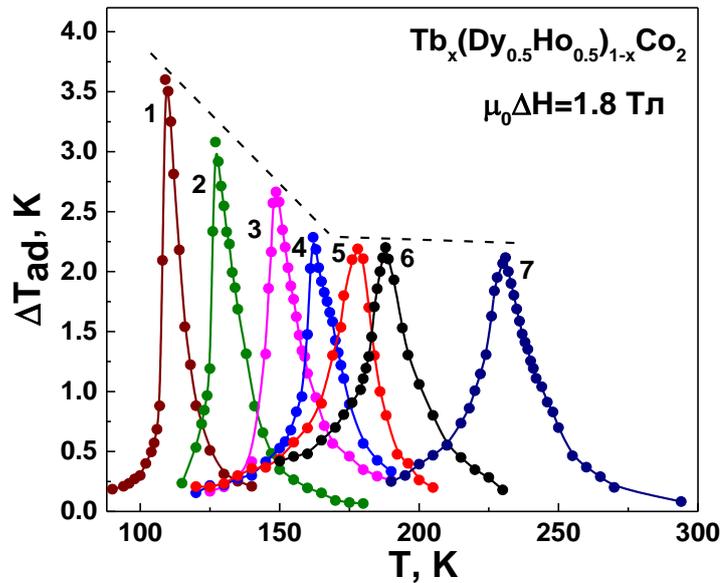


Рисунок 4.17 – Температурная зависимость МКЭ для $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$: 1 – $x=0$,
2 – $x=0.15$, 3 – $x=0.3$, 4 – $x=0.4$, 5 – $x=0.5$, 6 – $x=0.6$, 7 – $x=1$.

Несмотря на возможность измерения МКЭ прямым методом, в других научных группах, занимающихся изучением МКЭ, наиболее распространенным подходом для определения МКЭ является расчет косвенным путем величины ΔS_M по уравнению (1.9) с использованием изотерм намагниченности, измеренных в непосредственной близости от перехода. В этом случае, как было отмечено ранее, для материалов с фазовым переходом первого рода, могут возникать ошибки в расчетах, так как такой переход на самом деле не является непрерывным. Важно сравнить результаты, полученные данным методом, с результатами прямых измерений МКЭ. Более надежным можно считать косвенный метод расчета величины ΔS_M по уравнению (1.11), используя измерения температурных зависимостей теплоемкости в магнитном поле. Поэтому, именно температурные зависимости теплоемкости C_p для сплава $Tb_{0.6}Dy_{0.2}Ho_{0.2}Co_2$, измеренные в магнитном поле (рисунок 4.18), были использованы для расчета ΔS_M (рисунок 4.18а) и ΔT_{ad} (рисунок 4.18б). Обе кривые имеют два пика, один из которых наблюдается при 186 К (переход порядок-беспорядок), а другой находится при 29 К (переход порядок-порядок). В непосредственной близости от первого перехода при температуре Кюри, $-\Delta S_M$ составляет 4.2 Дж/кг·К и 1.8 Дж/кг·К, при этом ΔT_{ad} составляет 2.3 К и 0.95 К в магнитном поле 1.8 и 0.5 Тл соответственно. При втором низкотемпературном переходе (СПП), $\Delta S_M = 1.2$ Дж/кг·К и $\Delta T_{ad} = 0.7$ К в поле 1.8 Тл и $-\Delta S_M = 0.4$ Дж/кг·К и $\Delta T_{ad} = 0.2$ К в поле 0.5 Тл.

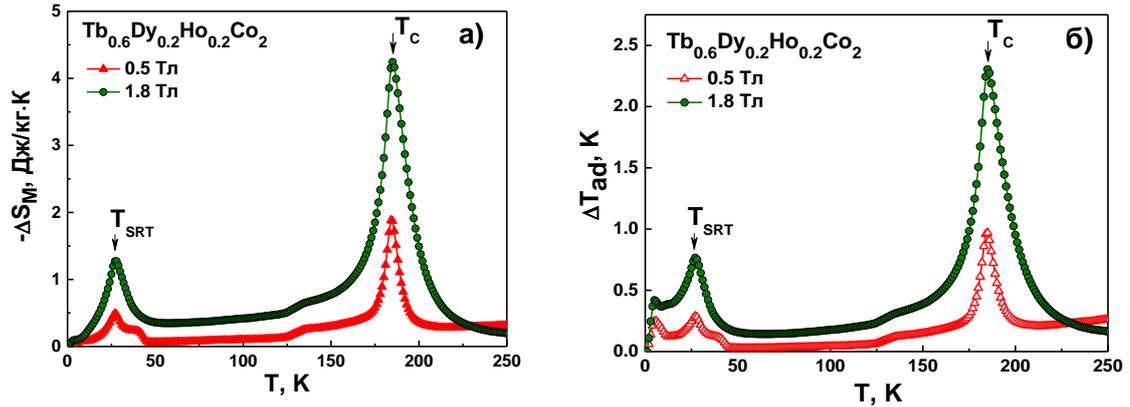


Рисунок 4.18 – Температурные зависимости ΔS_M (а) и ΔT_{ad} (б) для сплава $Tb_{0.6}Dy_{0.2}Ho_{0.2}Co_2$, рассчитанные по данным теплоемкости в магнитном поле 0.5 и 1.8 Тл.

Было проведено сравнение значений МКЭ, полученных с помощью прямого и косвенных методов для сплава $Tb_{0.3}Dy_{0.35}Ho_{0.35}Co_2$, претерпевающего магнитоструктурный переход первого рода при T_C . Для оценки достоверности значений МКЭ, полученных с помощью косвенных методов, были рассчитаны абсолютные погрешности измерений в процессе численного интегрирования [45]. Рисунок 4.19а сравнивает адиабатическое изменение температуры ΔT_{ad} , измеренное прямым методом в $Tb_{0.3}Dy_{0.35}Ho_{0.35}Co_2$ с рассчитанным значение МКЭ, используя данных по теплоемкости. Результаты комбинированного метода расчёта с использованием намагниченности (уравнение Максвелла) и данных C_p показаны на рисунке 4.19б. Все расчетные значения ΔT_{ad} находятся в пределах ошибки в хорошем согласии с адиабатическим изменением температуры, измеренном непосредственно в $Tb_{0.3}Dy_{0.35}Ho_{0.35}Co_2$. Однако лучшее соответствие показывает расчет из данных по теплоемкости, тогда как расчет по уравнению Максвелла завышает значения ΔT_{ad} . Хорошее согласие между прямым и косвенным методами является следствием того, что в соединениях $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$, демонстрирующих фазовые переходы первого рода, мы не наблюдаем значительных по величине полевых и температурных магнитных гистерезисов.

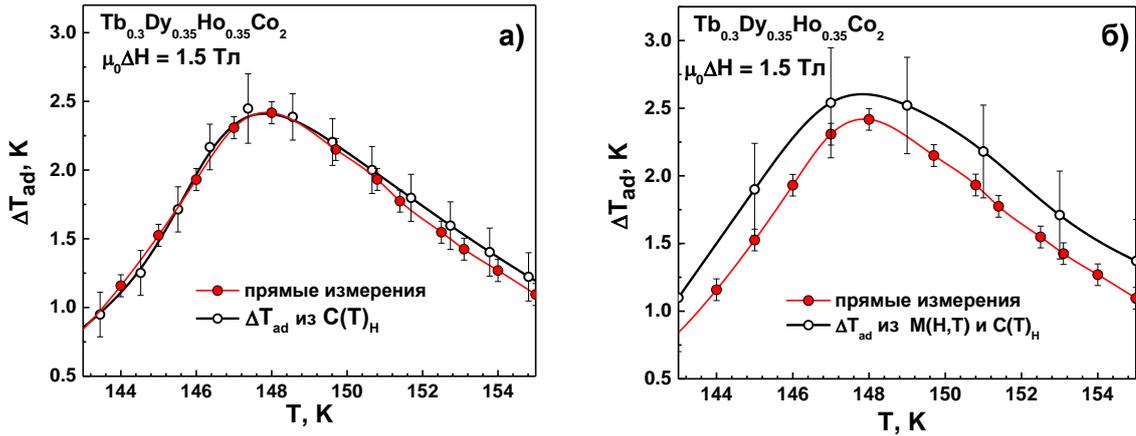


Рисунок 4.19 – Сравнение адиабатического изменения температуры и соответствующие абсолютные погрешности для $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.35}\text{Ho}_{0.35}\text{Co}_2$, рассчитанные на основе данных по теплоемкости (а) и используя комбинированные измерения намагниченности и теплоемкости (б).

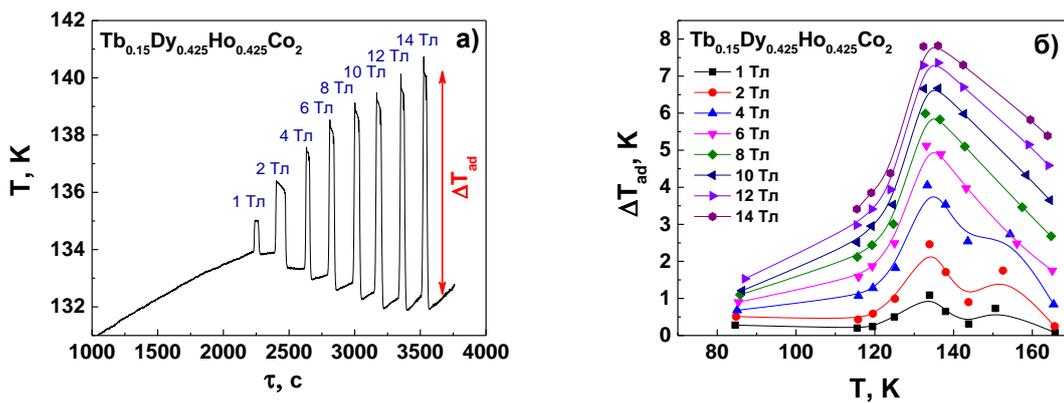


Рисунок 4.20 – Экспериментальная зависимость температурного профиля от времени и магнитного поля сплава $\text{Tb}_{0.15}\text{Dy}_{0.425}\text{Ho}_{0.425}\text{Co}_2$ (а). Температурная зависимость адиабатического изменения температуры сплава в полях до 14 Тл (б).

В данной работе также был проведен уникальный эксперимент по измерению МКЭ прямым методом в сильных магнитных полях до 14 Тл (в Международной лаборатории сильных магнитных полей и низких температур, г. Вроцлав). Для этой цели из приготовленной системы сплавов был отобран сплав $\text{Tb}_{0.15}\text{Dy}_{0.425}\text{Ho}_{0.425}\text{Co}_2$ с высокими магнитокалорическими характеристиками. Измерения проводились следующим образом: вставка с измерительной ячейкой адиабатического калориметра помещалась в биттеровский магнит, где образец охлаждался в отсутствии внешнего магнитного поля до температуры ниже T_C . Затем включение магнитного поля приводило к резкому увеличению температуры образца, что отражается на экспериментальной зависимости температурного профиля от времени (рисунок 4.20а). Выключение магнитного поля приводило к обратимому уменьшению температуры сплава.

Скачок температуры (ΔT_{ad}) увеличивался с ростом величины внешнего магнитного поля. Максимальный МКЭ наблюдался в области магнитного фазового перехода и величина адиабатического изменения температуры сплава $Tb_{0.15}Dy_{0.425}Ho_{0.425}Co_2$ составила $\Delta T_{ad}=8$ К в магнитном поле $\mu_0\Delta H=14$ Тл (рисунок 4.20б).

4.5 Температуры магнитных фазовых переходов сплавов $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$

В данной работе было использовано несколько независимых экспериментальных методик для изучения магнитоструктурных и магнитных фазовых переходов в сплавах $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$. Точное определение температур магнитных фазовых переходов (без магнитного поля и при его наличии) и теоретический анализ данных является важной частью работы при изучении таких многокомпонентных сплавов. В таблице 4.3 приведено сравнение температуры СПП (T_{SR}), полученные двумя бесполевыми методами из данных теплового расширения $\alpha(T)$ и теплоемкости $C_p(T)$, в скобках указано оценочное стандартное отклонение последней значащей цифры. Температуру перехода в последнем случае можно найти как точку перегиба на кривой или как температуру максимума теплоемкости [88]. Наилучшее соответствие между значениями, полученными двумя методами, обнаруживается для температуры перехода, определяемой как точка перегиба на кривой $C_p(T)$ (см таблицу 4.3).

Таблица 4.3. Температуры спин-переориентационного перехода сплавов $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$, определенные из различных экспериментальных данных

Сплав	T_{SR} (из данных $\alpha(T)$), К	T_{SR} (из данных $C_p(T)$), К
$TbCo_2$	-	-
$Tb_{0.6}Dy_{0.2}Ho_{0.2}Co_2$	30(2)	29(3)
$Tb_{0.5}Dy_{0.25}Ho_{0.25}Co_2$	42(2)	43(3)
$Tb_{0.4}Dy_{0.3}Ho_{0.3}Co_2$	58(2)	54(3)
$Tb_{0.3}Dy_{0.35}Ho_{0.35}Co_2$	79(2)	80(3)
$Tb_{0.15}Dy_{0.425}Ho_{0.425}Co_2$	-	-

В таблице 4.4 показаны обобщающие данные о полученных различными методами значениях температуры Кюри сплавов $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$.

Таблица 4.4. Температура Кюри сплавов $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$, определенная из различных экспериментальных данных

Сплав	T_C , К M (Т) $\mu_0H = 0.03$ Тл	T_C , К $\alpha(T)$ $\mu_0H = 0$ Тл	T_C , К $C_p(T)$ $\mu_0H = 0$ Тл	T_C , К $\Delta T_{ad(max)}$ $\mu_0\Delta H = 1.8$ Тл
$TbCo_2$	231(1)	229(2)	230(2)	230(1)
$Tb_{0.6}Dy_{0.2}Ho_{0.2}Co_2$	186(1)	185(2)	184(2)	187(1)
$Tb_{0.5}Dy_{0.25}Ho_{0.25}Co_2$	172(1)	169(2)	170(2)	173(1)
$Tb_{0.4}Dy_{0.3}Ho_{0.3}Co_2$	162(1)	158(2)	158(2)	162(1)
$Tb_{0.3}Dy_{0.35}Ho_{0.35}Co_2$	148(1)	146(2)	146(2)	149(1)
$Tb_{0.15}Dy_{0.425}Ho_{0.425}Co_2$	130(1)	125(2)	127(2)	128(1)

Поскольку температуры магнитных фазовых переходов зависят от величины приложенного магнитного поля, при терромагнитном анализе и измерениях МКЭ наблюдается сдвиг температур переходов в сторону более высоких значений. Видно, что для более точного определения T_C и T_{SR} необходимо выбирать бесpoleвые методики.

4.6 Выводы по главе 4

Впервые для многокомпонентных сплавов $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$, полученных с использованием высокочистых редкоземельных металлов, проведены комплексные исследования структуры, теплового расширения, теплоемкости, намагниченности, магнитострикции и МКЭ.

1. Обнаружено, что в исследованных сплавах наблюдаются ромбоэдрические искажения кристаллической структуры при понижении температуры ниже точки Кюри, сопровождающиеся значительными магнитострикционными деформациями порядка 10^{-3} .
2. Установлено, что сплавы $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$ с содержанием тербия $0.3 \leq x \leq 0.6$ демонстрируют спин-переориентационный переход, температура которого уменьшается от 80 до 29 К с увеличением содержания Tb.
3. В зависимости от содержания тербия (x) в исследованных сплавах наблюдаются переходы первого или второго рода. Установлено, что граница между переходом первого и второго рода находится при $x=0.6$.

4. Магнитокалорический эффект был изучен прямым и косвенными методами (из теплоемкости и из комбинированных данных намагниченности/теплоемкости). Установлено, что косвенные методы определения МКЭ показывают значения близкие (в пределах погрешности эксперимента) к данным, полученным для МКЭ прямым методом для материалов с переходом как первого, так и второго рода, вследствие отсутствия заметного по величине магнитного гистерезиса.
5. Значение МКЭ и температуры Кюри зависит от концентрации Tb (x) в $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$: увеличение x приводит к уменьшению МКЭ, в то время как температура Кюри возрастает от 109 до 231 К при изменении x от 0 до 1.
6. В системе сплавов $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$ найдены составы с постоянным по величине МКЭ в 2.2 К, что обеспечивает постоянство эффекта в широком температурном интервале (162-231 К).
7. Измерение МКЭ прямым методом в сильных магнитных полях показало, что в сплаве $Tb_{0.15}Dy_{0.425}Ho_{0.425}Co_2$ величина адиабатического изменения температуры равна 8 К в магнитном поле $\mu_0\Delta H=14$ Тл.

Глава 5 Структура и магнитные свойства сплавов $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_{1.75}T_{0.25}$ ($T = Al, Fe$)

Магнитные свойства соединений определяются электронной структурой входящих в их состав атомов. В общем случае, магнитные свойства соединений типа RCO_2 складываются из магнитных свойств редкоземельной подрешетки и подрешетки переходного металла (кобальта). В зависимости от состава соединения или химической природы металлов, образующих их, температуры Кюри интерметаллидов могут меняться в широком интервале температур. Возможность проведения сложных замещений в редкоземельной подрешетке, а также в подрешетке $3d$ - переходного металла на магнитные и слабо магнитные элементы позволяет создавать материалы с уникальной зависимостью МКЭ от температуры, у которых максимум МКЭ вблизи магнитного фазового перехода будет узким или, наоборот, достаточно широким.

Данная глава посвящена комплексному исследованию магнитных, и магнитотепловых свойств многокомпонентных сплавов $RR'R''(Co,T)_2$ ($R = Tb, Dy, Ho; T = Al, Fe$), установлению связи состава многокомпонентных сплавов с их магнитными свойствами, включая магнитокалорические. А также исследованию физических механизмов, ответственных за повышение температуры Кюри. Выбор элементов замещения в подрешетке кобальта был обусловлен способностью атомов Al и Fe повышать температуру Кюри в сплавах типа RCO_2 [180].

5.1. Кристаллическая структура сплавов $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_{1.75}T_{0.25}$ ($T = Al, Fe$)

Учитывая тот факт, что при исследовании системы $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$ наблюдалась стабилизация величины МКЭ в области концентраций $x > 0.3$, были синтезированы две системы сплавов $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_{1.75}Al_{0.25}$ и $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_{1.75}Fe_{0.25}$ с $x = 0.3, 0.4$ и 0.5 методом дуговой плавки. Рентгеноструктурный анализ на порошковых образцах показал, что полученные сплавы при комнатной температуре кристаллизуются в кубическую структуру фаз Лавеса типа $MgCu_2$ (рисунок 5.1). На дифрактограммах сплавов системы $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_{1.75}Al_{0.25}$ не были обнаружены пики примесных фаз в пределах погрешности метода порошковой дифракции. Сплавы с железом $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_{1.75}Fe_{0.25}$ помимо основной фазы типа $MgCu_2$ содержат примесь гексагональной фазы стехиометрии RCO_3 в следующем количестве: для состава с $x = 0.3 - 3\%$, $x = 0.4 - 6\%$, $x = 0.5 - 7\%$. Частичное замещение атомов Co 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 ($R_{Co} = 0.125$ нм), а также за счет изменения электронной структуры. Значения параметров решетки основной фазы (a) сплавов $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_{1.75}T_{0.25}$ ($T=Al, Fe$) приведены в таблице 5.1. Рентгенофлуоресцентный энергодисперсионный анализ показал, что составы сплавов отклоняются от состава по шихте менее чем на 3%.

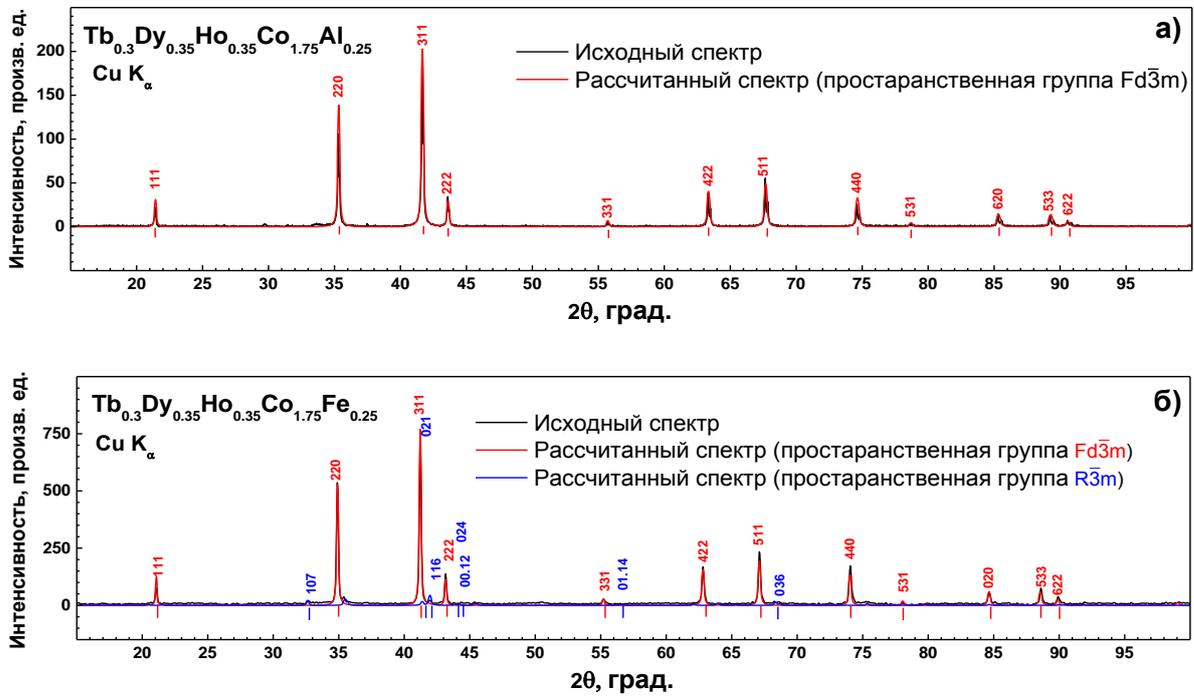


Рисунок 5.1 – Дифрактограммы сплавов $Tb_{0.3}Dy_{0.35}Ho_{0.35}Co_{1.75}Al_{0.25}$ (а) и $Tb_{0.3}Dy_{0.35}Ho_{0.35}Co_{1.75}Fe_{0.25}$ (б) при комнатной температуре.

Таблица 5.1. Параметр кристаллической решетки (a) системы сплавов $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_{1.75}T_{0.25}$ ($T = Al, Fe$).

T	a , нм		
	$x=0.3$	$x=0.4$	$x=0.5$
Al	0.7194	0.7196	0.7193
Fe	0.7211	0.7221	0.7231

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 5.2 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 для данных соединений ниже температуры Кюри наблюдаются ромбоэдрические искажения кристаллической решетки, как и в исходных образцах без алюминия (см. рисунок 4.3).

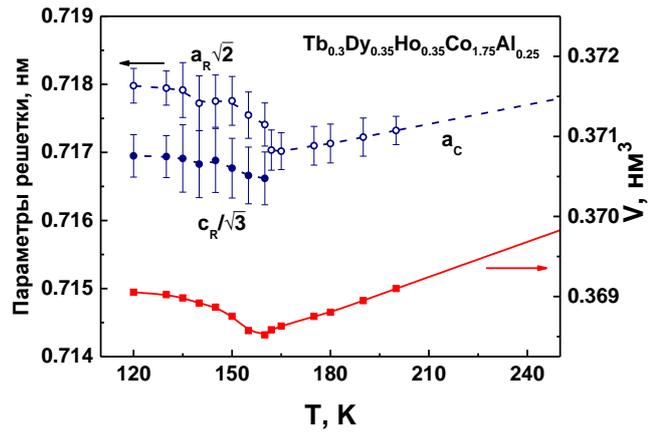


Рисунок 5.2 – Температурная зависимость параметров решетки (a_c – параметр решетки кубической структуры типа фаз Лавеса, a_R и c_R – ромбоэдрической структуры) и объема элементарной ячейки (V) для сплава $Tb_{0.3}Dy_{0.35}Ho_{0.35}Co_{1.75}Al_{0.25}$.

Исследование морфологии поверхности полученных сплавов $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_{1.75}Al_{0.25}$ и $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_{1.75}Fe_{0.25}$ методом АСМ позволило проанализировать их структурные особенности. Результаты полученных особенностей рельефа поверхности образцов представлены на рисунках 5.3 и 5.4.

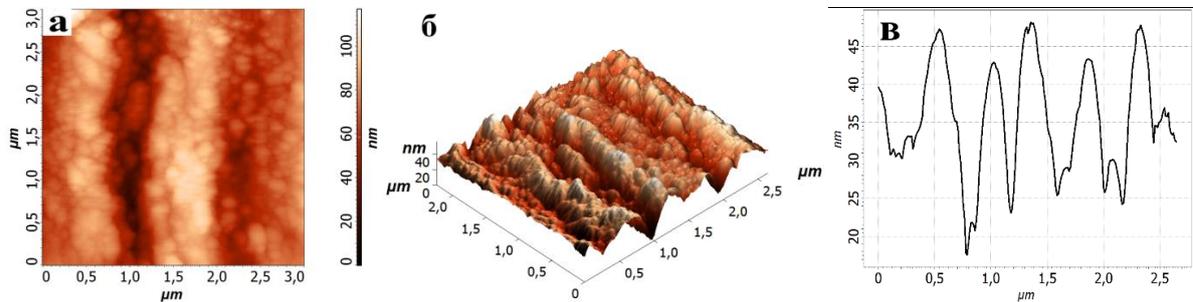


Рисунок 5.3 – Морфология поверхности (сканирование 3×3 мкм) (а), трехмерное изображение поверхности (б), профиль сечения поверхности (в) сплава $Tb_{0.3}Dy_{0.35}Ho_{0.35}Co_{1.75}Al_{0.25}$.

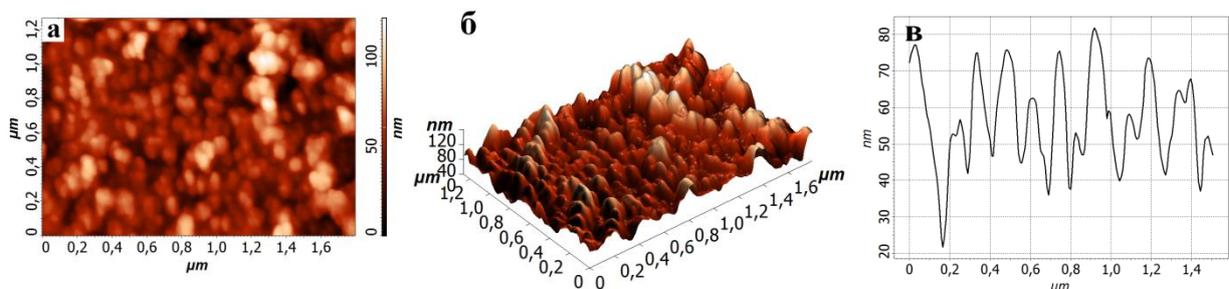


Рисунок 5.4 – Морфология поверхности (сканирование 1.7×1.2 мкм) (а), трехмерное изображение поверхности (б), профиль сечения поверхности образца (в) сплава $Tb_{0.3}Dy_{0.35}Ho_{0.35}Co_{1.75}Fe_{0.25}$.

На поверхности образца $Tb_{0.3}Dy_{0.35}Ho_{0.35}Co_{1.75}Al_{0.25}$ на микроуровне наблюдается неоднородная направленная структура, на наноуровне (рисунок 5.3а) поверхность исследуемого образца демонстрирует зернистую структуру. Зёрна исследуемого сплава имеют эллипсоидальную форму со средним размером 110 нм. В образце $Tb_{0.3}Dy_{0.35}Ho_{0.35}Co_{1.75}Fe_{0.25}$ с частичным замещением кобальта на железо зерна приобретают более правильную округлую форму, их средний размер уменьшается и составляет около 80 нм. Исследования с использованием метода фазового контраста не выявили наличия второй фазы на поверхности данного образца. В обоих случаях, в Fe- и Al-содержащих сплавах, зерна, как и в образцах исходной системы сплавов, образуют конгломераты. Наблюдение объемного рельефа поверхности позволило получить дополнительную информацию о зернистости синтезируемых фаз. На рисунке 5.3б, 5.3в, 5.4б и 5.4в представлено трехмерное изображение поверхности образцов и профиль поперечного сечения поверхности. Анализ поверхности исследования образцов методом АСМ показали, что размер и форма зерен, изученных образцов из трех систем сплавов, значительно отличаются друг от друга.

5.2 Температуры магнитных фазовых переходов сплавов $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_{1.75}T_{0.25}$ (T = Al, Fe)

Для определения температур магнитных фазовых переходов сплавов $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_{1.75}Al_{0.25}$ и $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_{1.75}Fe_{0.25}$ был проведен термомагнитный анализ (ТМА). Измерение намагниченности $M(T)$ проводилось на нагрев, после предварительного охлаждения образца в отсутствие магнитного поля (в режиме ZFC), а также при охлаждении образца во внешнем магнитном поле (режим FC). Данные проведенного анализа в режиме ZFC показаны на рисунке 5.5. На вставке к рисунку 5.5а представлено сравнение температурных зависимостей намагниченности сплава $Tb_{0.5}Dy_{0.25}Ho_{0.25}Co_{1.75}Al_{0.25}$, полученных в двух режимах измерения. Значительная разница в характере поведения кривых намагниченности, известная как термомагнитная необратимость, обусловлена сложным поведением доменных стенок [195]. В случае проведения измерений намагниченности на нагрев, после предварительного охлаждения образца в отсутствие магнитного поля, в области низких температур происходит закрепление доменных стенок. С увеличением температуры намагниченность возрастает практически от нуля и достигает своего максимального значения, которое сохраняется вплоть до температуры T_C . При охлаждении образца в магнитном поле доменные стенки сохраняют

свою позицию при более высоких температурах, где закрепление стенок преодолевается тепловым возбуждением. Это и приводит к изменению поведения зависимости $M(T)$.

С помощью ТМА установлено, что в исследуемых системах сплавов наблюдается два магнитных фазовых перехода (см. вставки к рисункам 5.5а и 5.5б) при T_C и T_{SRT} . Замещение атомов Co атомами Al и Fe приводит к увеличению температуры Кюри и уменьшению температуры спин-переориентационного перехода (СПП) по сравнению с исходными сплавами. В таблице 5.2 приведены полученные значения T_C и T_{SRT} . Видно, что введение Al повышает T_C в среднем на 20 К, тогда как Fe смещает температуру перехода в область высоких температур в среднем на 200 К.

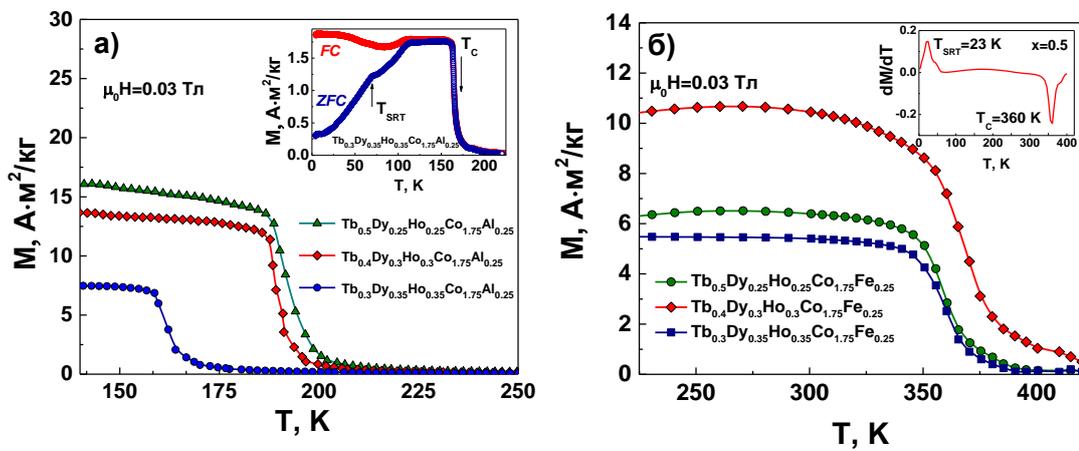
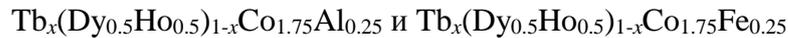


Рисунок 5.5 – Температурная зависимость намагниченности сплавов



Температуры Кюри данных соединений определяются величинами обменных взаимодействий между $4f$ и $3d$ -элементами. Известно, что в Fe - содержащих соединениях типа RFe_2 преобладает вклад в температуру Кюри от $3d$ - $3d$ обменных взаимодействий, в то время как в Co - содержащих соединениях типа RCO_2 основным является вклад от $4f$ - $3d$. Конкуренцией этих двух вкладов и изменением электронной структуры и объясняется наблюдаемый рост температуры Кюри при замещениях в $3d$ подрешетке.

Таблица 5.2. Температуры магнитных фазовых переходов сплавов $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_{1.75}T_{0.25}$ ($T = Al, Fe$)

T	T_C, K			T_{SR}, K		
	$x=0.3$	$x=0.4$	$x=0.5$	$x=0.3$	$x=0.4$	$x=0.5$
Al	155	180	182	68	48	41
Fe	358	370	360	55	38	23

Для сплавов $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_{1.75}Al_{0.25}$ наличие СПП подтверждается также измерениями теплоемкости $C_p(T)$ и теплового расширения $\Delta l/l(T)$ (рисунок 5.6 и 5.7). На всех температурных зависимостях теплоемкости $C_p(T)$ установлено наличие ярко выраженных максимумов, соответствующих температурам Кюри сплавов (рисунок 5.6). Наблюдается уменьшение и расширение пика при T_C по сравнению с исходными сплавами $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$. Представленная на вставке к рисунку 5.6, температурная зависимость C_p/T демонстрирует и сравнивает теплоемкость исследуемых сплавов в области СПП. Несмотря на тот факт, что температуры Кюри $Tb_{0.4}Dy_{0.3}Ho_{0.3}Co_{1.75}Al_{0.25}$ и $Tb_{0.5}Dy_{0.25}Ho_{0.25}Co_{1.75}Al_{0.25}$ близки друг к другу, их температуры СПП заметно различаются. Для Al-содержащих сплавов была оценена величина вкладов в теплоёмкость и определена температура Дебая (θ_D) и коэффициента γ . Температуры Дебая легированных Al сплавов мало отличаются от образцов без Al и составляют $\theta_D = 220-235$ К. Коэффициент γ в сплавах $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_{1.75}Al_{0.25}$ практически не зависит от содержания Tb и составляет 45 мДж/моль·К².

Измерения линейного теплового расширения в сплавах с алюминием показывают тенденцию уменьшения спонтанной магнестрикции (ω_S) по сравнению с исходными сплавами, что может быть связано с меньшим наведенным магнитным моментом на Co. Из температурной зависимости $\omega_S(T)$, описываемой квадратом спонтанной намагниченности $\omega_S = kCM_S^2$ (здесь k - изотермическая сжимаемость, C - константа магнитоупругой связи), получено соотношение $kC = 4.8 \times 10^{-3} \mu_B^{-2}/Co$ для сплава $Tb_{0.3}Dy_{0.35}Ho_{0.35}Co_{1.75}Al_{0.25}$, меньшее по сравнению со значением для исходного сплава. Полученные зависимости коэффициента линейного теплового расширения $\alpha(T)$ также отражают все особенности, связанные с магнитными фазовыми переходами в сплавах $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_{1.75}Al_{0.25}$ (рисунок 5.76).

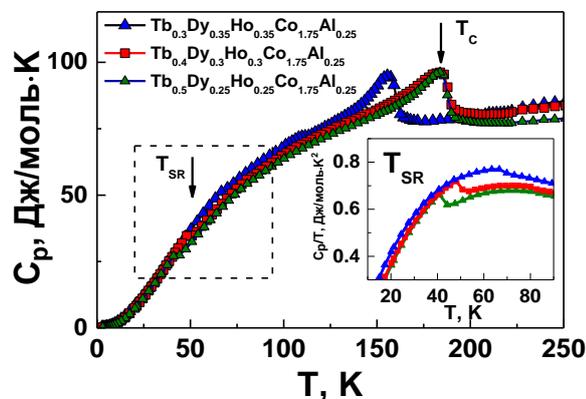


Рисунок 5.6 – Температурные зависимости теплоемкости сплавов $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_{1.75}Al_{0.25}$.

На вставке: температурная зависимость C_p/T вблизи T_{SRT} .

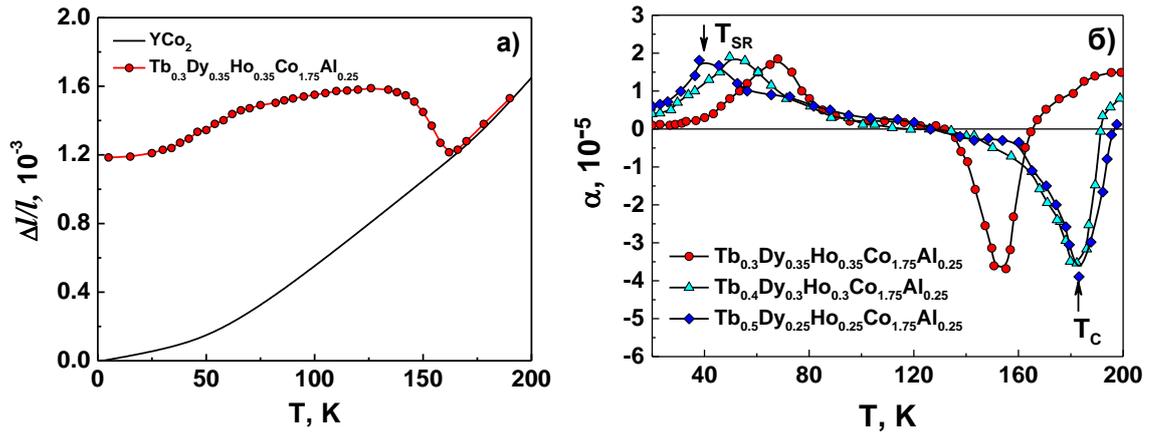


Рисунок 5.7 – Тепловое расширение сплава $Tb_{0.3}Dy_{0.35}Ho_{0.35}Co_{1.75}Al_{0.25}$, для сравнения показаны данные для соединения YCo_2 (а). Температурные зависимости коэффициента линейного теплового расширения для сплавов $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_{1.75}Al_{0.25}$ (б).

Для всех сплавов систем $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_{1.75}Al_{0.25}$ и $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_{1.75}Fe_{0.25}$ методом термодинамических коэффициентов [164] был определен род фазового перехода из магнитоупорядоченного в магниторазупорядоченное состояние. На рисунке 5.8 показаны полевые зависимости намагниченности $M(H)$ некоторых сплавов с железом и алюминием, измеренные вблизи температуры Кюри с шагом 2 К.

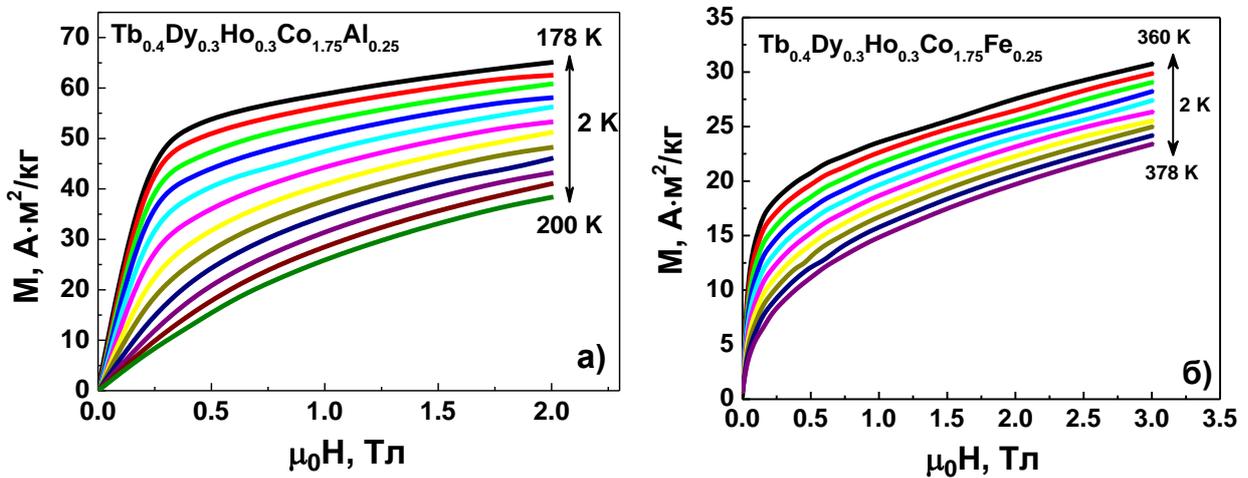


Рисунок 5.8 – Изотермы намагниченности сплавов $Tb_{0.4}Dy_{0.3}Ho_{0.3}Co_{1.75}Al_{0.25}$ (а), $Tb_{0.4}Dy_{0.3}Ho_{0.3}Co_{1.75}Fe_{0.25}$ (б) при различных температурах, измеренные с шагом 2 К.

В результате применения термодинамической теории Ландау к экспериментальным данным намагниченности $M(H)$, из уравнения (1.20) были получены температурные зависимости термодинамических коэффициентов $a(T)$, $b(T)$ и $c(T)$ (рисунок 5.9). Наблюдается смена рода фазового перехода с первого на второй, по сравнению с исходными соединениями,

при частичном замещении кобальта на алюминий и железо, что подтверждается положительными значениями коэффициента $b(T)$ при T_c .

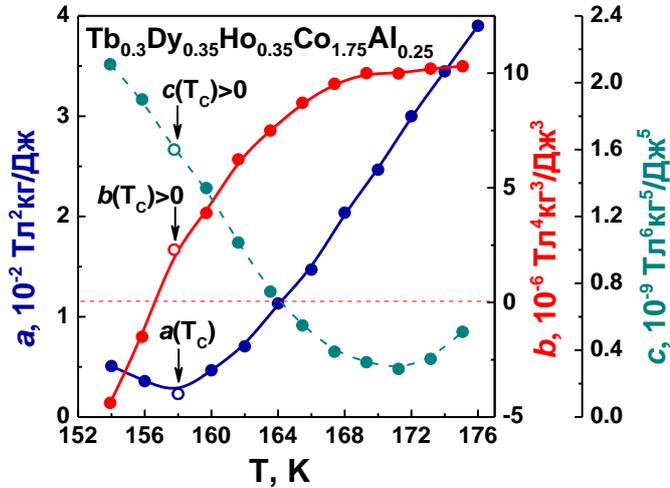


Рисунок 5.9 – Температурные зависимости коэффициентов Ландау $a(T)$, $b(T)$ и $c(T)$ сплава $Tb_{0.3}Dy_{0.35}Ho_{0.35}Co_{1.75}Al_{0.25}$.

Низкотемпературные измерения полевых зависимостей намагниченности сплавов $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_{1.75}Al_{0.25}$ позволили установить величину спонтанной намагниченности и сравнить ее значение с исходными образцами. На рисунке 5.10 показаны зависимости $M(H)$ при 4.2 К для $Tb_{0.3}Dy_{0.35}Ho_{0.35}Co_{1.75}Al_{0.25}$, $Tb_{0.5}Dy_{0.25}Ho_{0.25}Co_{1.75}Al_{0.25}$ и $Tb_{0.3}Dy_{0.35}Ho_{0.35}Co_2$ в магнитных полях до 14 Тл.

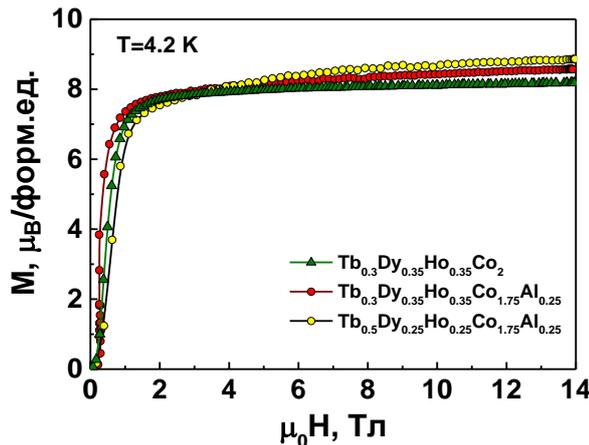


Рисунок 5.10 – Полевые зависимости намагниченности сплавов $Tb_{0.3}Dy_{0.35}Ho_{0.35}Co_{1.75}Al_{0.25}$, $Tb_{0.5}Dy_{0.25}Ho_{0.25}Co_{1.75}Al_{0.25}$ и $Tb_{0.3}Dy_{0.35}Ho_{0.35}Co_2$ при 4.2 К.

Наблюдается небольшое увеличение намагниченности в образцах $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_{1.75}Al_{0.25}$ с увеличением содержания тербия, в магнитных полях, превышающих 3 Тл. Частичное замещение Co на Al приводит к повышению спонтанной намагниченности от 7.9 до

8.3 $\mu\text{B}/\text{форм.ед.}$ по сравнению со сплавами $\text{Tb}_x(\text{Dy}_{0.5}\text{Ho}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_2$. Магнитный момент на Co (M_{Co}) в Al-содержащих сплавах составляет 0.8 μB , что ниже чем в исходных соединениях.

5.3 Магнитокалорический эффект сплавов $\text{Tb}_x(\text{Dy}_{0.5}\text{Ho}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_{1.75}\text{T}_{0.25}$ ($\text{T} = \text{Al}, \text{Fe}$)

МКЭ в сплавах $\text{Tb}_x(\text{Dy}_{0.5}\text{Ho}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_{1.75}\text{Fe}_{0.25}$ и $\text{Tb}_x(\text{Dy}_{0.5}\text{Ho}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_{1.75}\text{Al}_{0.25}$ ($x=0.3, 0.4, 0.5$) был измерен прямым методом в адиабатических условиях в магнитных полях до 1.8 Тл. На рисунке 5.11 показаны температурные зависимости $\Delta T_{\text{ad}}(T)$ сплавов $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.35}\text{Ho}_{0.35}\text{Co}_{1.75}\text{Al}_{0.25}$ (а) и $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.35}\text{Ho}_{0.35}\text{Co}_{1.75}\text{Fe}_{0.25}$ (б) в различных магнитных полях. Замещение атомов Co на атомы Al и Fe в исходных сплавах $\text{Tb}_x(\text{Dy}_{0.5}\text{Ho}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_2$ приводит к уменьшению величины МКЭ. Кроме того, в системах $\text{Tb}_x(\text{Dy}_{0.5}\text{Ho}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_{1.75}\text{Al}_{0.25}$ и $\text{Tb}_x(\text{Dy}_{0.5}\text{Ho}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_{1.75}\text{Fe}_{0.25}$ МКЭ не имеет полевого гистерезиса в области магнитного фазового перехода (см. вставка к рисунку 5.11а).

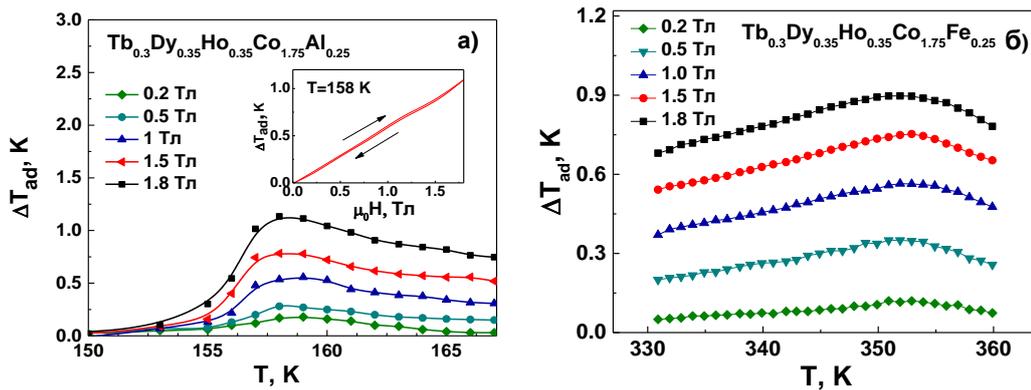


Рисунок 5.11 - Магнитокалорический эффект сплавов $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.35}\text{Ho}_{0.35}\text{Co}_{1.75}\text{Al}_{0.25}$ (а) и $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.35}\text{Ho}_{0.35}\text{Co}_{1.75}\text{Fe}_{0.25}$ (б) в различных магнитных полях. На вставке: полевая зависимость $\Delta T_{\text{ad}}(T)$ при $T=158$ К.

Характер кривых $\Delta T_{\text{ad}}(T)$ 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 $\Delta T_{\text{ad}} \approx 1$ К при изменении магнитного поля от 0 до 1.8 Тл (см. рисунок 5.12а). На рисунке 5.12б показаны температурные зависимости МКЭ для $\text{Tb}_x(\text{Dy}_{0.5}\text{Ho}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_{1.75}\text{Al}_{0.25}$ в непосредственной близости от соответствующих температур Кюри. Величина МКЭ в максимальном магнитном поле 1.8 Тл для образца с содержанием тербия $x=0.3$ составила 0.9 К, а для образцов с $x=0.4$ и 0.5 величина МКЭ уменьшается в 2 раза.

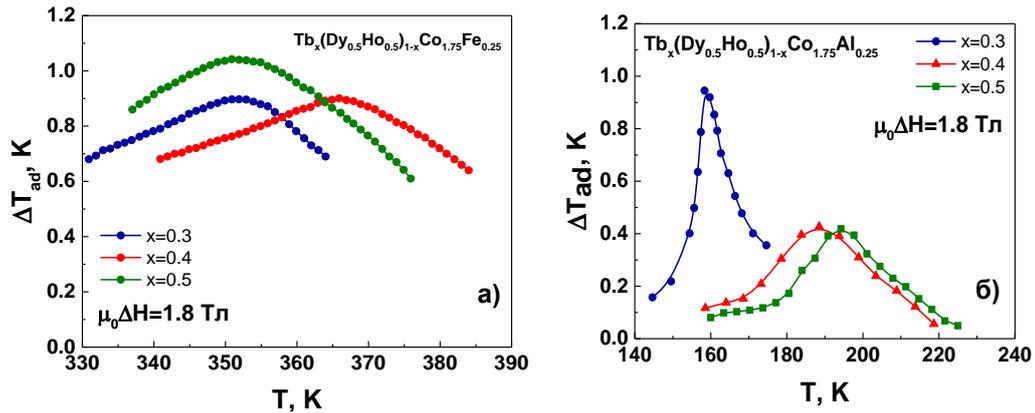


Рисунок 5.12 – Магнитокалорический эффект сплавов $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_{1.75}Fe_{0.25}$ (а) и $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_{1.75}Al_{0.25}$ (б) в поле 1.8 Тл.

Преимуществом сплавов $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_{1.75}Al_{0.25}$ и $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_{1.75}Fe_{0.25}$, несмотря на снижение величины МКЭ при проведении замещений в подрешетке Co, является наличие широкого и одинакового по величине пика МКЭ, что обеспечивает постоянство эффекта в диапазонах температур 180-200 К и 350-370 К (так называемый в англоязычной литературе «table-like» эффект [58-60]).

5.4 Анализ механизмов повышения температуры Кюри сплавов $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_{1.75}Al_{0.25}$

Экспериментально полученные данные параметров решетки сплавов $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$ и $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_{1.75}Al_{0.25}$ ($x=0.3, 0.4, 0.5$) были использованы для расчетов в рамках теории Иноуэ и Шимицу [196]. 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 в рамках функционала локальной спиновой плотности [197] методом расчета зонной структуры ККР [198]. Известно, что замещение атомов Co атомами Al существенно усиливает магнетизм в соединении YCo_2 . Происхождение этого явления связывают с эффектом химического беспорядка в подрешетке Co-Al, приводящим к увеличению плотности электронных состояний (ПЭС) на уровне Ферми при повышении концентрации Al в сплавах. При выполнении расчета были учтены эффекты химического и магнитного беспорядка, используя приближение когерентного потенциала, аналогично проведенным исследованиям сплавов $Y(Co_{1-x}Al_x)$ [199]. Расчеты были выполнены с учетом парамагнитного беспорядка магнитных моментов РЗМ с использованием обычного формализма разупорядоченных локальных моментов [200].

На рисунке 5.13 приведено сравнение рассчитанных величин плотности состояний (пересчитанные на атом Co) для сплавов $Tb_{0.5}Dy_{0.25}Ho_{0.25}Co_2$ и $Tb_{0.5}Dy_{0.25}Ho_{0.25}Co_{1.75}Al_{0.25}$ в

парамагнитном состоянии с разупорядоченными $4f$ -моментами. Видно, что замещение Al приводит к существенному увеличению ПЭС на уровне Ферми по сравнению с исходным сплавом. Это увеличение связано с чисто электронными эффектами из-за химического беспорядка. Наблюдаемая картина очень похожа на те, что были получены для случая немагнитного сплава YCo_2 [199]. Атомы Al резко усиливают восприимчивость Co подрешетки, что приводит к заметному увеличению температуры магнитного перехода.

Аналогичная ситуация наблюдается в сплавах с разным содержанием Tb. Рассчитанные значения плотности электронных состояний $N_{Co}(E_F)$, пересчитанные на Co-подсистему, показаны в таблице 5.3 для сплавов $Tb_x(Ho_{0.5}Dy_{0.5})_{1-x}Co_{2-y}Al_y$ ($y=0, 0.25$) с различным содержанием Tb (x). Видно, что изменение концентрации Tb как в исходном, так и в Al-содержащих сплавах практически не влияет на величину $N_{Co}(E_F)$, и, таким образом, на восприимчивость Co.

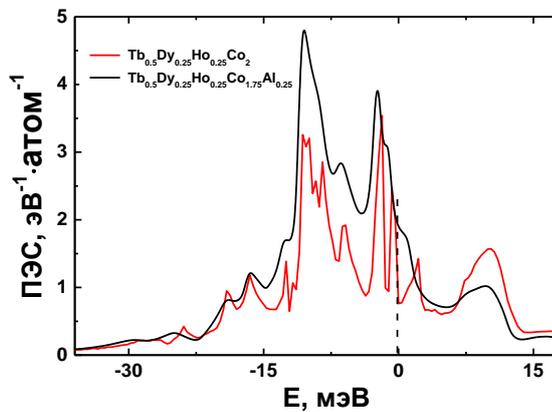


Рисунок 5.13 – Плотность электронных состояний (ПЭС) сплавов $Tb_{0.5}Dy_{0.25}Ho_{0.25}Co_2$ и $Tb_{0.5}Dy_{0.25}Ho_{0.25}Co_{1.75}Al_{0.25}$ в парамагнитном состоянии.

Таблица 5.3. Плотность электронных состояний на уровне Ферми $N_{Co}(E_F)$ на атом Co сплавов $Tb_x(Ho_{0.5}Dy_{0.5})_{1-x}Co_{2-y}Al_y$ ($y=0, 0.25$)

y	$N_{Co}(E_F)$ ($x=0.3$), состояний/эВ·атом	$N_{Co}(E_F)$ ($x=0.4$), состояний/эВ·атом	$N_{Co}(E_F)$ ($x=0.5$), состояний/эВ·атом
0	1.242	1.241	1.239
0.25	1.911	1.903	1.826

Установлено, что электронная зонная структура Co не меняется при изменении содержания тяжелых РЗМ в случае увеличения содержания Tb в соединениях $Tb_x(Ho_{0.5}Dy_{0.5})_{1-x}Co_{2-y}Al_y$. Наблюдаемое небольшое изменение значений можно отнести к тому, что косвенный $4f-4f$ магнитный обмен зависит от химического беспорядка в зоне

проводимости. 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. Данные расчета также показывают, что при добавлении Al температуры Кюри увеличиваются примерно на одну и ту же величину во всех сплавах.

5.5 Обобщение и анализ данных для сплавов $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$ и $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_{1.75}T_{0.25}$ ($T = Al, Fe$)

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. В таблице 5.4 обобщены полученные данные о параметре кристаллической решетки (a), температуре Кюри (T_C), температуре спин-переориентационного перехода (T_{SR}), величине МКЭ (ΔT_{ad}) и типе фазового перехода из ферромагнитного в парамагнитное состояние для сплавов $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$ и $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_{1.75}T_{0.25}$ ($T = Al, Fe$).

Таблица 5.4. Параметр кристаллической решетки (a), температура Кюри (T_C), температура СПП (T_{SR}), величина МКЭ (ΔT_{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_{SR} , К	ΔT_{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

С целью повышения T_C , наиболее эффективными замещающими компонентами является Fe для Co подрешетки, и Tb и Gd для РЗМ подрешетки. На рисунке 5.14 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 $Tb_{0.2}Dy_{0.8-x}Gd_xCo_2$. Характеристики системы сплавов $Tb_{0.2}Dy_{0.8-x}Gd_xCo_2$ были получены ранее (совместно с Г.А. Политовой) и в данное исследование не вошли. Высокие значения МКЭ наблюдались 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.

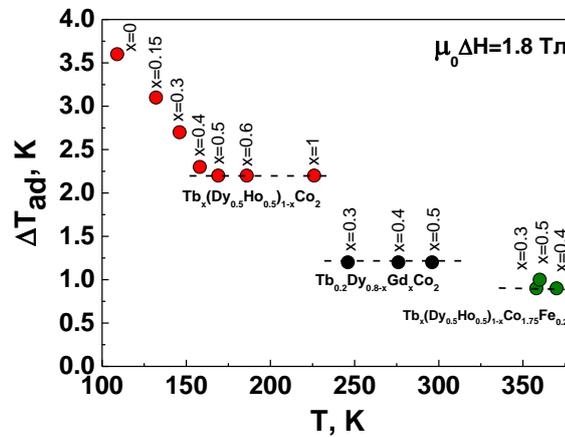


Рисунок 5.14 – МКЭ систем сплавов $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$, $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_{1.75}Fe_{0.25}$ и $Tb_{0.2}Dy_{0.8-x}Gd_xCo_2$.

Следует отметить, что для ряда сплавов помимо МКЭ измерялась величина магнестрикционных деформаций. Для примера на рисунке 5.15 показано, что существует корреляция между величиной МКЭ и объемной магнестрикцией.

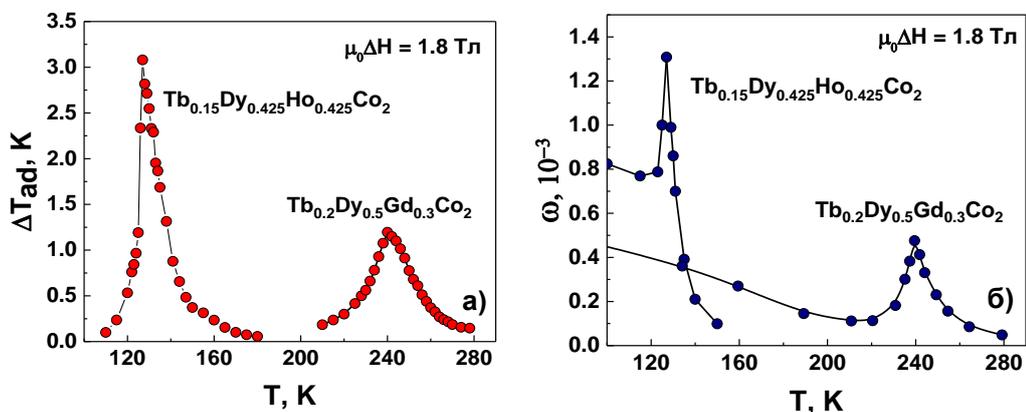


Рисунок 5.15 – Температурная зависимость МКЭ (а) и объемной магнестрикции (б).

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 магнитострикционный) делают данные многофункциональные материалы перспективными для применения в медицине, электронике и автоматике.

5.6 Выводы по главе 5

Исследовано влияние замещения атомов Co на атомы Al и Fe в сплавах $Tb_x(Ho_{0.5}Dy_{0.5})_{1-x}Co_2$ на кристаллическую и электронную структуру, тепловое расширение, теплоемкость, намагниченность и МКЭ.

1. Обнаружено, что в исследованных сплавах $Tb_x(Ho_{0.5}Dy_{0.5})_{1-x}Co_{1.75}Al_{0.25}$ наблюдаются ромбоэдрические искажения кристаллической решетки при понижении температуры ниже точки Кюри, сопровождающиеся значительными магнитострикционными деформациями порядка 10^{-3} .
2. Установлено, что в исследуемых системах сплавов $Tb_x(Ho_{0.5}Dy_{0.5})_{1-x}Co_{1.75}Al_{0.25}$ и $Tb_x(Ho_{0.5}Dy_{0.5})_{1-x}Co_{1.75}Fe_{0.25}$ наблюдается спин-переориентационный переход и переход из ферромагнитного в парамагнитное состояние. Замещение атомов Co атомами Fe и Al приводит к увеличению температуры Кюри и уменьшению температуры спин-переориентационного перехода по сравнению с исходными сплавами. Введение алюминия повышает T_C в среднем на 20 К, железо смещает температуру перехода в среднем на 200 К в область высоких температур.
3. Замещения атомов Co на атомы Al и Fe приводят к изменению рода фазового перехода от первого ко второму во всех сплавах. Как следствие, величина МКЭ уменьшается. Преимуществом Al-содержащих материалов является увеличение интервала температур, в котором наблюдаются наибольшие значения МКЭ.
4. Установлено, что в системе $Tb_x(Ho_{0.5}Dy_{0.5})_{1-x}Co_{1.75}Fe_{0.25}$ варьирование концентрации тербия от 0.3 до 0.5 позволяет получить составы с температурами Кюри 340-370 К и постоянным по величине МКЭ ($\Delta T_{ad}=1$ К при $\mu_0\Delta H=1.8$ Тл).

Основные результаты и выводы

В данной диссертационной работе проведено комплексное, систематическое исследование структуры и магнитных свойств Gd, Tb и Dy после гидрирования, и интерметаллических соединений со структурой фаз Лавеса $RR'R''(Co,T)_2$ ($R=Tb, Dy, Ho$; $T=Al, Fe$). Установлены основные закономерности влияния гидрирования на структуру и магнитные свойства Gd, Tb и Dy, а также выявлена связь состава многокомпонентных сплавов $RR'R''(Co,T)_2$ с их магнитными характеристиками. В данном разделе сформулированы наиболее общие результаты и выводы диссертационной работы.

1. Выполнено исследование структурных, магнитных и магнитокалорических свойств дистиллированного Gd и твердых растворов α -GdH_x. 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 термомагнитного анализа определены температуры магнитных фазовых переходов и построены магнитные фазовые диаграммы.

3. Впервые для многокомпонентных соединений $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$ 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 $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$ 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 приводит к уменьшению МКЭ от 3.6 до 2.2 К, в то время как температура Кюри возрастает от 109 до 231 К при изменении x от 0 до 1.

5. Установлено, что наряду с МКЭ сплавы $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$ демонстрируют гигантскую магнестрикцию, индуцированную внешним магнитным полем. Экспериментально подтверждена прямая зависимость величин объемной магнестрикции 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 $Tb_x(Ho_{0.5}Dy_{0.5})_{1-x}Co_{1.75}Al_{0.25}$ на кристаллическую и электронную структуру сплавов, 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 от 0.3 до 0.5 позволяет получить составы с температурами Кюри 340-370 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 I., Cwik J., Tereshina E., Politova G., Burkhanov G., Chzhan V., Ilyushin A., Miller M., Zaleski A., Nenkov K., and Schultz L.. 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 магнитострикция в многокомпонентных сплавах на основе 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., Ilyushin 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., Терешина И.С. Многофункциональные явления в сублимированном диспрозии в сильных магнитных полях: магнитокалорический эффект и магнитострикция // 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 $Dy_{0.5}Ho_{0.5}Co_2$ // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2017. –V. 432. – P. 461-465.

9. Chzhan V.B., Politova G.A., Tereshina I.S., Burkhanov G.S., Chystyakov O.D. Direct and indirect measurements of the magnetocaloric effect in $Tb_{0.23}Dy_{0.27}Ho_{0.5}Co_2$ compound // Сборник материалов IV Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». – М.: ИМЕТ РАН, 2012. – С. 82.

10. Чжан В.Б., Политова Г.А., Терешина Е.А. Структура, магнитоупругие и магнитокалорические свойства сплавов $(Tb, Dy, Gd)Co_2$ // Сборник материалов XX Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2013». – М.: Издательство Физического Факультета МГУ, 2013. – С. 408.

11. Чжан В.Б. Влияние структурного состояния на величину магнитокалорического эффекта в соединениях $Tb_xDy_yGd_{1-x-y}Co_2$ // Сборник материалов X Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». – М.: ИМЕТ РАН, 2013. – С. 226.

12. 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.

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

14. Chzhan V.B., Politova G.A., Tereshina I.S., Burkhanov G.S., Tereshina E.A., Chistyakov O.D., Il'yushin A.S. The influence of Fe-doping on the magnetocaloric effect of $(Tb,Dy,Ho)Co_2$ compound // Book of abstracts MISM-2014. - М.: Физический факультет МГУ, 2014. - С. 490.

15. Burkhanov G.S., Chystyakov O.D., Kolchugina N.B., Politova G.A., Tereshina I.S., Chzhan V.B., Vondrackova B., Pospisil J., Tereshina E.A., Andreev A.V. Role of structural state of Gd in the formation of its magnetocaloric effect value // 10th Prague Colloquium on f-Electron System: Abstracts. – Prague: PCFES, 2012. – С. 17.

16. Tereshina I.S., Politova G.A., Tereshina E.A., Chzhan V.B., Burkhanov G.S., Chystyakov O.D., Il'yushin A.S., Cwik J., Zaleski A., Palewski T. Metamagnetism, giant magnetostriction and magnetocaloric effect in a $Tb_{0.23}Dy_{0.27}Ho_{0.5}Co_2$ compound // V Euro-Asian Symposium «Trends in MAGnetism»: Nanomagnetism (EASTMAG-2013): Abstracts. – Vladivostok, Directorate of publishing activities of Far Eastern Federal University, 2013. – P. 210.

17. Tereshina I.S., Cwik J., Tereshina E.A., Politova G., Burkhanov G., Chzhan V., Il'yushin A.S., Miller M., Nenkov K., Schultz L. Multifunctional phenomena in rare-earth metal compounds

with a Laves phase structure: Giant magnetostriction and magnetocaloric effect // INTERMAG 2014, Digest book. – Dresden: Agrimedia, 2014. – P. 3188-3189.

18. Терёшина И.С., Политова Г.А., Чжан В.Б., Бурханов Г.С., Цвик Я., Миллер М., Терёшина Е.А., Чистяков О.Д., Никитин С.А., Илюшин А.С. Мультифункциональные явления в соединениях типа RCo_2 со структурой фаз Лавеса в области температуры Кюри // Сборник материалов V Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». – М.: ИМЕТ РАН, 2014. – С. 69-70.

19. Политова Г.А., Чжан В.Б., Терёшина И.С., Кольчугина Н.Б., Бурханов Г.С., Друлис Г., Бадурски Д., Терёшина Е.А., Пауков М. А., Гавела Л. Явление анизотропии электрических и магнитных свойств дистиллированного гадолиния и твердого раствора водорода GdH_x // Сборник материалов V Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». – М.: ИМЕТ РАН, 2014. – С. 441-442.

20. Чжан В.Б., Политова Г.А., Терёшина И.С., Бурханов Г.С., Чистяков О.Д., Нижанковский В.И., Цвик Я., Миллер М. Магнитоупругие свойства сплавов $Tb_{1-x}(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_xCo_2$ // Сборник материалов V Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». - М.: ИМЕТ РАН, 2014. – С. 449-450.

21. 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.

22. Чжан В.Б., Терёшина И.С., Бурханов Г.С., Политова Г.А. Искажения кристаллической структуры и магнитоstriction многокомпонентных соединений RCo_2 // Тезисы докладов XV конференции. Под ред. академика РАН М.Ф. Чурбанова. – Нижний Новгород: РАДОНЕЖ, 2015. – С.94.

23. Чжан В.Б., Терёшина И.С., Политова Г.А., Терёшина Е.А., Бурханов Г.С., Илюшин А.С., Дудкин Д.С., Цвик Я., Миллер М. Магнитотепловые свойства $Tb-Dy-Ho-Co-Al$ сплавов со структурой фаз Лавеса // Тезисы XX международной конференции по постоянным магнитам. – М.: Издательство Перо, 2015. – С. 66-67.

24. 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.

25. Politova G.A., Korneeva Yu.V., Chzhan V.B., Kaminskaya T.P., Tereshina I.S., Kolchugina N.B., Burkhanov G.S. Features of structural and functional properties of Gd obtained by distillation purification // Third Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials: Proceedings. – Vladivostok: Dalnauka, 2015. – С. 224-225.

26. Tereshina I., Burkhanov G., Tereshina E., Politova G., Chzhan V., Chistyakov O., Kolchugina N., Drulis H., Paukov M., Havela L. Magnetocaloric properties of purified Gd: assessing structural and impurity aspects // Book of abstracts XX International Conference on Magnetism. – Barcelona: Spain, 2015. – С. Мо.L-P49.

27. Четырбоцкий В.А., Чжан В.Б. Исследование структуры высокочистого гадолиния методом атомно-силовой микроскопии // Сборник материалов XXIII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2016». – М.: Издательство Физического Факультета МГУ, 2016. – С. 252-253.

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

29. Филимонов А.В., Политова Г.А., Чжан В.Б., Терёшина И.С., Бурханов Г.С., Манаков А.А., Алексеева О.А., Илюшин А.С. Аномалии теплового расширения и магнитострикции в области магнитофазовых переходов в многокомпонентных сплавах на основе RCo_2 // Тезисы докладов VII Байкальской Международной конференции «Магнитные материалы. Новые технологии». – Иркутск: Репроцентр А1, 2016. – С.101-102.

30. Chzhan V.B., Politova G.A., Tereshina I.S., Burkhanov G.S., Cwik J., Tereshina E.A., Filimonov A.V., P'yushin A.S. Magnetic phase transitions in Tb-Dy-Но-Co-Al alloys with a Laves phase structure // VI Euro-Asian Symposium «Trends in Magnetism» EASTMAG-2016. – Krasnoyarsk: Kirensky Institute of Physics, Russian Academy of Sciences, Siberian Branch, 2016. – P. 100.

31. Политова Г.А., Терёшина И.С., Бурханов Г.С., Чжан В.Б., Миллер М., Цвик Я., Терёшина Е.А., Илюшин А.С., Корнилова А.А., Филимонов А.В., Алексеева О.А. Магнитострикционные деформации и магнитокалорический эффект в многокомпонентных соединениях Tb-Dy-Но-Co-Al // Сборник материалов VI Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». – М.: ИМЕТ РАН, 2016. – С. 38-39.

32. 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.

33. 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.

34. 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.

Благодарности

В заключении я хотела бы выразить безмерную и искреннюю признательность научному руководителю д.ф.-м.н. Терёшиной Ирине Семёновне за предложенную тему, руководство диссертационной работой, многочисленные дискуссии, очень внимательное отношение и помощь на всех этапах выполнения работы. Особая благодарность выражается научному консультанту чл.-корр. РАН, д.т.н. Бурханову Геннадию Сергеевичу за помощь и содействие в выполнении работы.

Выражаю особую признательность коллеге и соавтору Политовой Галине Александровне за незаменимую помощь в проведении ряда экспериментов, плодотворное и интересное обсуждение получаемых результатов.

За получение высокочистых редкоземельных металлов признательна сотрудниками лаборатории №12 ИМЕТ РАН Чистяковым Олегу Дмитриевичу и Кольчугиной Наталье Борисовне. За проведение гидрирования образцов благодарна сотрудникам ИНТиСИ ПАН проф. Генри Друлису и Алисе Хакимер.

Я благодарна коллективу лаборатории №12 ИМЕТ РАН за содействие в работе, а также Михайловой Александре Борисовне за помощь в проведении рентгеноструктурного анализа. Особую благодарность выражаю коллективу Международной лаборатории сильных магнитных полей и низких температур (г. Вроцлав, Польша), особенно Яцеку Цвику и Юрию Кошкидько, за содействие и помощь при проведении низкотемпературных и высокополевых экспериментов, а также плодотворное сотрудничество.

Большое спасибо моим соавторам Терёшиной Евгении Александровне (ИФ ЧАН) за помощь в написании статей и организацию проведения измерений теплоемкости, Каминской Татьяне Петровне за исследование структуры методом атомно-силовой микроскопии, Хмелевскому Сергею за помощь в проведении теоретического расчет электронной структуры исследованных образцов.

Список цитируемой литературы

1. Kitanovski, A. Magnetocaloric energy conversion from theory to applications (Green Energy and Technology / A. Kitanovski, J. Turek, U. Tomc, U. Plaznik, M. Ožbolt, A. Poredoš. – Cham: Springer International Publishing, 2015. – 456 p.
2. Giauque, W.F. Attainment of Temperatures Below 1° Absolute by Demagnetization of $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ / Giauque W. F., MacDougall D. P. // *Physical Review*. – 1933. – V. 43. – P. 768-768.
3. Zimm, C.B. Description and Performance of a Near-Room Temperature Magnetic Refrigerator / C.B. Zimm, A. Jastrab, A. Sternberg, V. Pecharsky, K. Gschneidner, Jr., M. Osborne, I. Anderson // *Advances in Cryogenic Engineering*. – 1998. – V. 43. – P. 1759-1766.
4. Андреевко, А.С. Магнитокалорические эффекты в редкоземельных магнетиках / А.С. Андреевко, К.П. Белов, С.А. Никитин, А.М. Тишин // *Успехи физических наук*. – 1989. Т. 158, В. 4. – С. 553-579.
5. Tishin, A.M. The magnetocaloric Effect and its Applications / A. M. Tishin and Y. I. Spichkin. – New York: Institute of Physics, 2003. – 480 p.
6. Ao, W. The influence of gallium on magnetocaloric effect in $Gd_{60}Tb_{40}$ alloys / W. Ao, Y. Jian, F. Liu, X. Feng, and J. Li // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2006. – V. 307. – P. 120–123.
7. Balli, M. Magnetic behaviour and experimental study of the magnetocaloric effect in the pseudobinary Laves phase $Er_{1-x}Dy_xCo_2$ / M. Balli, D. Fruchart, D. Gignoux // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2011. – V. 509. – P. 3907-3912.
8. Balli, M. A study of magnetism and magnetocaloric effect in $Ho_{1-x}Tb_xCo_2$ compounds / M. Balli, D. Fruchart, D. Gignoux // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2007. – V. 314. – P. 16-20.
9. Liu, X.B. Magnetocaloric effect in $(Er_{1-x}Gd_x)Co_2$ pseudobinary compounds / X. B. Liu, Z. Altounian // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2005. – V. 292. – P. 83-88.
10. Tereshina, I.S. Magnetocaloric effect in $(Tb,Dy,R)(Co,Fe)_2$ (R=Ho,Er) multicomponent compounds / I.S. Tereshina, G.A. Politova, E.A. Tereshina, G.S. Burkhanov, O.D. Chistyakov and S.A. Nikitin // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2011. – V. 266. – P. 012077.
11. Zhuang, Y. Phase structure and magnetocaloric effect of $(Tb_{1-x}Dy_x)Co_2$ alloys / Y. Zhuang, X. Chen, K. Zhou, K. Li, C. Ma // *Journal of Rare Earths*. – 2008. – V. 26. – P. 749-752.

12. Gomes, A.M. Magnetocaloric effect in (Er,Tb)Co₂ / A.M. Gomes, M.S. Reis, I.S. Oliveira, A.P. Guimaraes, A. Y. Takeuchi, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2002. V. 242-245. – P. 870-872.
13. Cwik, J. Magnetism and magnetocaloric effect in multicomponent Laves-phase compounds: Study and comparative analysis / J. Cwik // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2014. – V. 209. – P. 13-22.
14. Halder, M. Magnetocaloric effect and critical behavior near the paramagnetic to ferromagnetic phase transition temperature in TbCo_{2-x}Fe_x / M. Halder, S. M. Yusuf, M. D. Mukadam, K. Shashikala // *Physical Review B*. – 2010. – V. 81. – P. 174402.
15. Liu, H. The magnetocaloric effect and magnetic phase transitions in Dy(Co_{1-x}Al_x)₂ compounds / H. Liu, D. Wang, S. Tang, Q. Cao, T. Tang, B. Gu, Y. Du // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2002. – V. 346. – P. 314-319.
16. Prokleska, J. Magnetocaloric phenomena in RE(Co_{1-x}X_x)₂ compounds / J. Prokleska, J. Vejpravova, D. Vasylyev, S. Danis, V. Sechovsky // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2005. – V. 290-291. – P. 676-678.
17. Tohei, T. Change in the character of magnetocaloric effect with Ni substitution in Ho(Co_{1-x}Ni_x)₂ / T. Tohei, H. Wada // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2004. – V. 280. – P. 101-107.
18. Bjørk, R. Magnetocaloric properties of LaFe_{13-x-y}Co_xSi_y and commercial grade Gd / R. Bjørk, C.R.H. Bahl, M. Katter // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2010. – V. 322. – P. 3882–3888.
19. Fujita, A. giant volume magnetostriction due to the itinerant electron metamagnetic transition in La(Fe-Si)₁₃ compounds / A. Fujita, K. Fukamichi // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 1999. – V. 35. – P. 3796-3798.
20. Hansen, B.R. Properties of magnetocaloric La(Fe,Co,Si)₁₃ produced by powder metallurgy / B.R. Hansen, L.T. Kuhn, C.R.H. Bahl, M. Lundberg, C. Ancona-Torres, M. Katter // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2010. – V. 322. – P. 3447–3454.
21. Fujieda, S. Direct measurement of magnetocaloric effects in itinerant-electron metamagnets La(Fe_xSi_{1-x})₁₃ compounds and their hydrides/ Fujieda, Y. Hasegawa, A. Fujita, K. Fukamichi, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2004. – V. 272-276. – P. 2365-2366.
22. Lyubina, J. La(Fe,Si)₁₃-based magnetic refrigerants obtained by novel processing routes / Lyubina J., Gutfleisch O., Ku'zmin M. D., Richter M. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2009. – V. 321. – P. 3571-3577.

23. Fujita, A. Itinerant-electron metamagnetic transition and large magnetocaloric effects in $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ compounds and their hydrides / A. Fujita, S. Fujieda, Y. Hasegawa, K. Fukamichi // *Physical Review B*. – 2003. – V. 67. – P. 104416.
24. Gschneidner, K.A., Jr. Recent developments in magnetocaloric materials / K.A. Gschneidner Jr., V.K. Pecharsky, O. Tsokol // *Reports on Progress in Physics*. – 2005. – V. 68. – P. 1479-1539.
25. Wada, H. Giant magnetocaloric effect of $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ / H. Wada, Y. Tanabe // *Applied Physics Letters*. – 2010. – V. 79. – P. 3302-3304.
26. Brück, E. Magnetocaloric effects in $\text{MnFeP}_{1-x}\text{As}_x$ -based compounds / E. Brück, M. Ilyn, A. M. Tishin, O. Tegus // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2005. – V. 290-291. – P. 8–13.
27. Tegus, O. Transition-metal-based magnetic refrigerants for room-temperature applications / O. Tegus, E. Brück, K. H. J. Buschow, F.R. de Boer // *Nature*. – 2002. – V. 415. – P. 150-152.
28. Yue, M. Magnetocaloric effect and magnetic transition in bulk $\text{Mn}_{1.1}\text{Fe}_{0.9}\text{P}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ compound / M. Yue, Z. Li, X. Liu, H. Xu, D. Liu, J. Zhang // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2010. – V. 493. – P. 22–25.
29. Krenke, T. Inverse magnetocaloric effect in ferromagnetic Ni–Mn–Sn alloys / T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E.F. Wassermann, A. Moya, L. Monosa, A. Planes // *Nature Materials*. – 2005. – V. 4. – P. 450-454.
30. Stadler, S., Magnetocaloric properties of $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Ga}$ / S. Stadler, M. Khan, J. Mitchell, N. Ali, A.M. Gomes, I. Dubenko, A.Y. Takeuchi, A.P. Duimaraes // *Applied Physics Letters*. – 2006. – V. 88. – P. 192-511.
31. Liu, F.S. Magnetocaloric effect in high Ni content $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{48-x}\text{In}_x$ alloys under low field change / F.S. Liu, Q.B. Wang, W.Q. Ao, Y.J. Yu, L. C. Pan, J.Q. Li // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2012. – V. 324. – P. 514–518.
32. Tegus, O. Magnetic-phase transitions and magnetocaloric effects / O. Tegus, E. Brück, L. Zhang, Dagula, K.H.J. Buschow, F.R. de Boer // *Physica B*. – 2002. – V. 319. – P. 174–192.
33. Hadimani, R.L. $\text{Gd}_5(\text{Si},\text{Ge})_4$ thin film displaying large magnetocaloric and strain effects due to magnetostructural transition / R.L. Hadimani, J.H.B. Silva, A.M. Pereira, D.L. Schlagel, T.A. Lograsso, Y. Ren, X. Zhang, D.C. Jiles, J.P. Araújo // *Applied Physics Letters*. – 2015. – V. 106. – P. 032402.
34. Kumar, D.M.R. Microstructure and magnetocaloric effect in $\text{Gd}_5\text{Si}_2(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$ alloys / D.M.R. Kumar, M.M. Raja, R. Gopalan, R. Balamuralikrishnan, A. Singh, V. Chandrasekaran // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2008. – V. 461. – P. 14-20.

35. Pecharsky, V.K. The giant magnetocaloric effect in $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ materials for magnetic refrigeration / V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner, Jr. // *Advances in Cryogenic Engineering*. – 1998. – V. 43. – P. 1729-1736.
36. Phan, M.H. Review of the magnetocaloric effect in manganite materials / M.H. Phan, S.C. Yu // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2007. – V. 308. P. 325–340.
37. Kumaresavanji, M. Room temperature magnetocaloric effect and refrigerant capacitance in $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ nanotube arrays / M. Kumaresavanji, C. T. Sousa, A. Pires, A. M. Pereira, A. M. L. Lopes, J. P. Araujo // *Applied Physics Letters*. – 2014. – V. 308. – P. 325–340.
38. G. F. Wang, Z. R. Zhao, D. L. Wang, X. F. Zhang. Tunable Curie temperature and magnetocaloric effect in Mg-doped $(La,Sr)MnO_3$ manganites / *IEEE Transactions on Magnetics*. – V. 51 P. 2502704.
39. Hernández-González, E.L. Magnetocaloric effect near room temperature of $La_{0.67}Ca_{0.33-x}Sr_xMnO_3$ ($x=0.06, 0.07, 0.08$) manganites / E.L. Hernández-González, S.A. Palomares-Sánchez, J.T. Elizalde Galindo, M. Mirabal-Garcia // *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. – 2015. – V. 28. – P. 1635-1638.
40. Gschneidner, K.A., Jr. Thirty years of near room temperature magnetic cooling: Where we are today and future prospects / K.A. Gschneidner, Jr., V.K. Pecharsky // *International Journal of Refrigeration*. – 2008. – V. 31. – P. 945-961.
41. Никитин, С.А. Магнитные свойства редкоземельных металлов и их сплавов. – М.: МГУ, 1989. – 247 с.
42. Савицкий, Е.М. Металловедение редкоземельных металлов / Е.М. Савицкий, В.Ф. Терехова. – М.: Наука, 1975. – 272 с.
43. Tishin, A.M. Magnetocaloric effect in strong magnetic fields // *Cryogenics*. – 1990. – V. 30 – P. 127-136.
44. Вонсовский, С.В. Магнетизм. Магнитные свойства диа-, пара-, ферро-, антиферро-, и ферримагнетиков. – М.: Наука, 1971. – 1032 с.
45. Pecharsky, V.K. Magnetocaloric effect from indirect measurements: magnetization and heat capacity / V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner // *Journal of Applied Physics*. – 1999. – V. 86. – P. 565-575.
46. Kuz'min, M.D. Magnetocaloric effect. Part 1: An introduction to various aspects of theory and practice / M. D. Kuz'min, A.M Tishin // *Cryogenics*. – 1992. – V. 32. – P. 545-558.
47. Gopal, B.R. Noncontact thermoacoustic method to measure the magnetocaloric effect / B.R. Gopal, R. Chahine, M. Foldeaki, T.K. Bose // *Review of Scientific Instruments*. – 1995. – V. 66. – P. 232-238.

48. Levitin, R.Z. Magnetic method of magnetocaloric effect determination in high pulsed magnetic fields / R.Z. Levitin, V.V. Snegirev, A.V. Kopylov, A.S. Lagutin, A. Gerber // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1997. – V. 170. – P. 223-227.
49. Gschneidner, K.A., Jr. The influence of magnetic field on the thermal properties of solids / K.A.Gschneidner, Jr., V.K. Pecharsky // *Materials Science and Engineering: A*. – 2000. – V. 287. – P. 301-310.
50. Gschneidner, K.A., Jr. Recent developments in magnetic refrigeration / Gschneidner, Jr., K.A., Pecharsky, V.K., Pecharsky, A.O., Zimm, C. B. // *Materials Science Forum*. – 1999. – V. 315-317 – P. 69–76.
51. Provenzano, V. Reduction of hysteresis losses in the magnetic refrigerant $Gd_5Ge_2Si_2$ by the addition of iron / Provenzano, V., Shapiro, A. J., Shull, R. D. // *Nature*. – 2004. – V. 429. – P. 853-857.
52. Ucar, H. Overview of amorphous and nanocrystalline magnetocaloric materials operating near room temperature / Ucar, H., Ipus, J. J., France, V., Mchenry, M. E., Laughlin, D. E. // *JOM: Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*. – 2012. – V. 64. – P. 782-788.
53. Bazarov, I. P. *Thermodynamics*. – New York: Pergamon Press Oxford, 1964. 287 p.
54. Ландау, Л.Д. К теории фазовых переходов. I. // *ЖЭТФ*. – 1937. – Т. 7. – С. 19-32; Ландау, Л.Д. К теории фазовых переходов. II. // *ЖЭТФ* – Т. 7. – С. 627-631.
55. Wang, J.L. Re-entrant ferromagnet $PrMn_2Ge_{0.8}Si_{1.2}$: Magnetocaloric effect / Wang, J.L., Campbell, S.J., Zeng, R., Poh, C., Dou, S. Xue. Kennedy, S.J. *Journal of Applied Physics*. – 2009. – V. 105. – P. 07A909 (1-3).
56. Li, G. Large entropy change accompanying two successive magnetic phase transitions in $TbMn_2Si_2$ for magnetic refrigeration / Li, G., Wang, J., Cheng, Z., Ren, Q., Fang, C., Dou, S. // *Applied Physics Letters*. – 2015. – V. 106. – P. 182405(1-5).
57. de Campos, A. Ambient pressure colossal magnetocaloric effect tuned by composition in $Mn_{1-x}Fe_xAs$ / A. de Campos, D. L. Rocco, A. M. G. Carvalho, L. Caron, A. A. Coelho, S. Gama, L. M. da Silva, F. C. G. Gandra, A. O. dos Santos, L. P. Cardoso, P. J. von Ranke, N. A. de Oliveira // *Nature Materials*. – 2006. – V. 5. – P. 802-804.
58. Canepa, F., Direct measurement of the magnetocaloric effect of microstructured Gd eutectic compounds using a new fast automatic device / Canepa. F., Cirafici S., Napoletano M., Ciccarelli C., Belfortini C. // *Solid State Communications*. – 2005. – V. 133. – P. 241-244.
59. Tagliafico, L.A. Performance analysis of a room temperature rotary magnetic refrigerator for two different gadolinium compounds / Tagliafico L.A., Scarpa F., Canepa F., Cirafici S. *International Journal of Refrigeration*. – 2006. – V. 29. – P. 1307-1317.

60. Canepa, F. Magnetocaloric properties of Gd_7Pd_3 and related intermetallic compounds / Canepa F., Cirafici S., Napoletano M., Merlo F. // *IEEE Transactions on Magnetics*. 2002. – V. 38. – P. 3249-3251.
61. Гшнейднер, К. Сплавы редкоземельных металлов. – М.: Мир, 1965. – 427 с.
62. McEwen, K.A. / K.A. McEwen // *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. – Amsterdam: North-Holland, 1978. – V. 1. – P. 411.
63. Taylor, K.N.R. The Rare-Earth Metals / K.N.R. Taylor // *Contemporary Physics*. – 1970. – V. 11. – P. 423-454.
64. А. Макинтош. Электронное строение редкоземельных металлов. – М.: Мир, 1964. 482 с.
65. Gschneidner, K.A., Jr. On the nature of 4f bonding in the lanthanide elements and their compounds / K.A. Gschneidner, Jr. // *Journal of Less Common Metals*. – 1971. – V. 25. – P. 405-422.
66. Roeland, L.W. Conduction electron polarization of gadolinium metal / L.W. Roeland, G.J. Cock, F.A. Muller, A.C. Moleman, K.A. McEwen, G.C. Gordon, D.W. Jones // *Journal of Physics F: Metal Physics*. – 1975. – V. 5. – P. L233-L237.
67. Jensen, J. Rare earth magnetism: structure and excitations / J. Jensen, A.R. Mackintosh. – Oxford: Clarendon Press, 1991. – 403 p.
68. Batlaeva, T.A. Thorium-base and uranium-base alloys. Structure of alloys of thorium with gadolinium, dysprosium, and scandium / Batlaeva T.A., Kuznetsova P.I. // *Physical Chemistry of Alloys and Refractory Compounds of Thorium and Uranium*, translated from *Fiziko-Khimiya Splavov i Tugoplavkikh Soedinenii s Toriem i Uranom*. – 1972. – V. 7. – P. 1-5.
69. Burov, I.V. Allays of gadolinium with terbium and erbium / Burov I.V., Terekhova V.F., Savitskii E.M. // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, translated from *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*. – 1964. – V. 9. – P. 1100-1101.
70. Norman, M. The lattice spacing of thorium-rich solid solutions with praseodymium, samarium, gadolinium and erbium / Norman M., Harris I.R., Raynor G.V. // *Journal of the Less-Common Metals*. – 1966. – V. 11. – P. 395-402.
71. Beaudry, B.J. The Sc-Gd system / Beaudry B.J., Daane A.H. // *Journal of the Less-Common Metals*. – 1964. – V. 6. – P. 322-325.
72. Spedding, F.H. Some rare-earth alloy systems. I. La-Gd, La-Y, Gd-Y / Spedding F.H., Valletta R.M., Daane A.H. // *ASM Transactions Quarterly*. – 1962. – V. 55. – P. 483-491.
73. Bruzzone, G., / The gadolinium -cadmium system / Bruzzone G., Fornasini M.L., Merlo F. // *Journal of the Less-Common Metals*. – 1971. – V. 25. – P. 295-301.

74. Wakabayashi, I. The Effect of Pressure on the Lattice Parameters. Part I. PbS and PbTe. Part II. Gd, NiO, and α -MnS / Wakabayashi I., Kobayashi H., Nagasaki H., Minomura S. // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 1968. – V. 25. – P. 227-233.
75. Tissot, L. Magnetic and Crystallographic Properties of Pr-Gd Alloys / Tissot L., Blaise A. // *Journal of Applied Physics*. – 1970. – V. 41. – P. 1180-1182.
76. Sweger, D.M. Temperature dependence of hyperfine interactions in Dy-Gd alloys / Sweger D.M., Segnan R., Rhyne J.J. // *Physical Review B: Solid State*. – 1974. – V. 9. – P. 3864-3870.
77. Novy, V.F. Gadolinium-Nickel System / Novy V.F., Vickery R.C., Kleber E.V. // *Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers*. – 1961. – V. 221. – P. 585-588.
78. Wang, R. Formation of Metastable Low Temperature Allotropic Solid Solutions in Rare Earth-Zirconium Systems / Wang R. // *Metallurgical Transactions*. – 1972. – V. 3. – P. 1213-1221.
79. Белов, К.П. Магнитоупругие свойства тербия и гольмия / Белов К.П., Левитин Р.З., Никитин С.А. // *Изв.АН СССР. сер. Физика*. – 1961. – Т. 25. – С. 1382-1384.
80. Белов, К.П. Влияние геликоидальной магнитной структуры на магнитострикцию Dy. / Белов К.П., Никитин С.А. // *ЖЭТФ*. – 1962. – Т. 42. – с. 403.
81. Белов К.П. Магнитострикционные явления и их технические приложения. – М.: Наука, 1987. – 160 с.
82. Chernyshov, A.S. Magnetic and magnetocaloric properties and the magnetic phase diagram of single-crystal dysprosium / Chernyshov A.S., Tsokol A.O., Tishin A.M., Gschneidner K. A., Jr., Pecharsky V.K. // *Physical Review B*. – 2005. – V. 71. – P. 184410.
83. Benito, L. The magnetostriction of Tb, Dy and Ho revisited / L.Benito, J.I. Arnaud, M. Ciria, C. de la Fuente, A. del Moral. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2004. – V. 16. – P. 7151–7162.
84. Coey, J.M.D. Alternating current susceptibility of a gadolinium crystal / J.M.D. Coey, K. Callagher, V. Skumryev // *Journal of Applied Physics*. – 2000. – V. 87. – P. 7028-7030.
85. Jensen, J. Rare earth magnetism: structure and excitations / J. Jensen, A.R. Mackintosh. – Oxford: Clarendon Press, 1991. – 403 p.
86. Thoburn, W.C. Magnetic properties of terbium metal / W.C. Thoburn, S. Legvold, F.H. Spedding // *Physical Review*. – 1958. – V. 112. – P. 56-58.
87. Cable, J.M. Neutron diffraction study of the magnetic behavior of gadolinium / Cable J.M., Wollan E.O. // *Physical Review*. – 1968. – V. 165. – P. 733-734.

88. Dan'kov, S.Yu. Magnetic phase transitions and the magnetothermal properties of gadolinium / S.Yu. Dan'kov, A.M. Tishin, V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner, Jr. // *Physical Review B*. – 1998. – V. 57. – P. 3478-3490.
89. Nigh, H.E. Magnetization and electrical resistivity of gadolinium single crystals / H. E. Nigh, S. Legvold, F. Spedding // *Physical Review*. – 1963. – V. 132. – P. 1092-1097.
90. Wilkinson, M.K. Neutron Diffraction Investigation of Magnetic Ordering in Dysprosium / M.K. Wilkinson, W.C. Koehler, E.O. Wollan, J.W. Cable // *Journal of Applied Physics*. – 1961. – V. 32. – P. 48-49S.
91. Jiles, D.C. Magnetoelastic properties of high-purity single-crystal terbium / D.C. Jiles, S.B. Palmer, D.W. Jones, S.P. Farrant, K.A. Gschneidner, Jr. // *Journal of Physics F: Metal Physics*. – 1984. – V. 14. – P. 3061-3068.
92. Tishin, A.M. The magnetocaloric Effect and its Applications / A.M. Tishin, Y.I. Spichkin. – New York: Institute of Physics, 2003. – 475 p.
93. Hertz, R. Field-induced magnetic phase transitions in dysprosium / R. Hertz, H. Kronmuller. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1978. – V. 9. – P. 273-275.
94. Bagguley, D.M.S. Magnetization of a spiral spin system / D.M.S. Bagguley, F.A. Howe // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1986. – V. 58. – P. 191-201.
95. Alkhafaji, M.T. Magnetic phase diagram of dysprosium / M.T. Alkhafaji, Naushad Ali. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1997. – V. 250. – P. 659–661.
96. Jiles, D.C. Magnetoelastic effects in terbium / D.C. Jiles, G.N. Blackie, S.B. Palmer // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1981. – V. 24. – P. 75-80.
97. Zverev, V.I. Magnetic and magnetothermal properties and the magnetic phase diagram of high purity single crystalline terbium along the easy magnetization direction / V.I. Zverev, A.M. Tishin, A.S. Chernyshov, Ya. Mudryk, K.A. Gschneidner, Jr., V. K. Pecharsky // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2014. – V. 26. – P. 066001.
98. Bulatov, A.S. Temperature dependences of thermal-expansion acid exchange magnetostriction of holmium and dysprosium single crystals / A.S. Bulatov, V.F. Dolzenko, A.V. Kornietz // *Czechoslovak Journal of Physics*. – 1996. – V. 46. – P. 2119-2120.
99. Chernyshov, A.S. Temperature and magnetic field-dependent x-ray powder diffraction study of dysprosium / A.S. Chernyshov, Ya. Mudryk, V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner, Jr. // *Physical Review B*. – 2008. – V. 77. – P. 094132.
100. Darnell, F.J. Lattice parameters of terbium and erbium at low temperatures / F.J. Darnell // *Physical Review*. – 1963. – V. 132. – P. 1098-1100.

101. Белов, К.П. Магнитоупругостные явления. Материалы с гигантской магнитоупругостью / К.П. Белов // Соросовский образовательный журнал. – 1998. – №3. – С. 112-117.
102. Белов, К.П. Ферро- и антиферромагнетизм редкоземельных металлов / К.П. Белов, Р.З. Левитин, С.А. Никитин // Успехи физических наук. – 1964. – Т. 82. – С. 449-498.
103. Grosshans, W.A. Atomic volumes of rare-earth metals under pressures to 40 GPa and above / W.A. Grosshans, W.B. Holzapfel // Physical Review B. – 1992. – V. 45. – P. 5171-5178.
104. Mito, M. Volume shrinkage dependence of ferromagnetic moment in lanthanide ferromagnets gadolinium, terbium, dysprosium, and holmium / M. Mito, K. Matsumoto, Yu. Komorida, H. Deguchi, S. Takagi, T. Tajiri, T. Iwamoto, T. Kawae, M. Tokita, K. Takeda // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2009. – V. 70. – P. 1290–1296.
105. Gschneidner, K.A., Jr. The influence of magnetic field on the thermal properties of solids / K.A. Gschneidner, Jr., V.K. Pecharsky // Materials Science and Engineering: A. – 2000. – V. 287. – P. 301-310.
106. Dobrich, F. Neutron scattering study of the magnetic microstructure of nanocrystalline gadolinium / F. Dobrich, J. Kohlbrecher, M. Sharp, H. Eckerlebe, R. Birringer, A. Michels // Physical Review B. – 2012. – V. 85. – P. 094411.
107. Zeng, H. Grain size-dependent electrical resistivity of bulk nanocrystalline Gd metals / H. Zeng, Y. Wu, J. Zhang, C. Kuang, M. Yue, S. Zhou // Progress in Natural Science: Materials International. – 2013. – V. 23. – P. 18-22.
108. Michels, D. Grain-size-dependent Curie transition in nanocrystalline Gd: the influence of interface stress / D. Michels, C. E. Krill, R. Birringer // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2002. – V. 250. – P. 203-211.
109. Mathew, S.P. Magnetic irreversibility, spin-wave excitations and magnetocaloric effect in nanocrystalline Gadolinium / S.P. Mathew, S.N. Kaul, A.K. Nigam, A.-C. Probst, R. Birringer // Journal of Physics: Conference Series. – 2010. – V. 200. – P. 072047.
110. Taskaev, S.V. Giant induced anisotropy ruins the magnetocaloric effect in gadolinium / S.V. Taskaev, M.D. Kuz'min, K.P. Skokov, D.Yu. Karpenkov, A.P. Pellenen, V.D. Buchelnikov, O. Gutfleisch // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2013. – V. 331. – P. 33-36.
111. Волькенштейн, Н.В. Температурная зависимость электросопротивления и эффекта Холла диспрозия и эрбия / Н.В. Волькенштейн, Г.В. Федоров // ЖЭТФ. – 1963. – Т. 44. – С. 825-828.
112. Habermann, C.E. The high-temperature resistivities of dysprosium, holmium, and erbium / C.E. Habermann, A.H. Daane // Journal of the Less Common Metals. – 1964. – V. 7. – P. 31-36.

113. Colvin, R.V. Electrical Resistivity of the Heavy Rare-Earth Metals / R.V. Colvin, S. Legvold, F. H. Spedding // *Physical Review*. – 1960. – V. 120. – P. 741-745.
114. Спеддинг, Ф.Х. Редкоземельные металлы / Ф.Х. Спеддинг, А.Х. Даан. – М: Мир, 1965. – 610 с.
115. Spedding, F.H. The rare-earth metals / F.H. Spedding, A.H. Daane // *Met. Rev.* – 1960. – V. 5. – P. 297-345.
116. Gschneidner, K.A. US Atomic Energy Commis. Res. and Developm. Rept / K.A. Gschneidner. – 1968, IS-1757.
117. Sundstrom, L.J. / L.J. Sundstrom // *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. – Amsterdam: North-Holland, 1978. – V. 1. – P. 379.
118. Ikeda, K. Effect of high magnetic fields on the heat capacity of single-crystal terbium / K. Ikeda, K.A. Gschneidner, Jr., T. Takeshita // *Physical Review B*. – 1985. – V. 31. – P. 5878-5883.
119. Parker, I.G. / I.G. Parker, C.T. Baroch. *The Rare-Earth Elements, Yttrium and Thorium*. // *Mater. Surv. Bur. Mines*. – 1971.
120. Vajda, P. Commensurate and incommensurate magnetic structures in rare-earth hydrides / P. Vajda, G. Andre // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2001. – V. 326. – P. 151-156.
121. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Под редакцией академика РАН Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1997. – Т. 2. – С. 371, 687.
122. Mueller, W.M. *Metal Hydrides* / W.M. Mueller. – New York: Academic press, 1968. P. 384-440.
123. Vajda, P. / P. Vajda // *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. –Amsterdam: North-Holland, 1995. – V. 20. – P. 207-291.
124. Blaschko, O. Hydrogen ordering in α -LuD_x investigated by diffuse neutron scattering / O. Blaschko, G. Krexner, J. Pleschiutschnig, G. Ernst, J.N. Daou, P. Vajda // *Physical Review B*. – 1989. – V. 39. – P. 5605.
125. Spedding, F.H. The effect of impurities, particularly hydrogen, on the lattice parameter of the “ABAB” rare earth metals / F.H. Spedding, B.J. Beaudry // *Journal of the Less Common Metals*. – 1971. – V. 25. – P. 61-73.
126. Fukai, Y. / Y. Fukai // *The Metal-Hydrogen System. Basic bulk properties. Phase diagrams and statistical thermodynamics of binary M-H systems*. – Berlin: Springer, 2005. – V. 21. – P. 9-53.
127. Wiesinger, G. / G. Wiesinger, G. Hilscher // *Handbook of Magnetic Materials*. – Amsterdam: North-Holland, 2008. – V. 17. – P. 293-456.

128. Huang, Q. Characterization of the structure of TbD_{2.25} at 70 K by neutron powder diffraction / Q. Huang, T.J. Udovic, J.J. Rush, J. Schefer, I.S. Anderson // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1995. – V. 231. – P. 95-98.
129. Chiheb, M. Lattice Parameters of the β -Phase Rare-Earth Hydrides RH_{2+x} (R = Y, Gd, Tb, Dy) / M. Chiheb, J. Daou, P. Vajda // *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. – 1993. – V. 179. – P. 255-260.
130. Sturdy, G.E. The Gadolinium-Hydrogen System / G.E. Sturdy, R.N.R. Mulford // *Journal of the American Chemical Society*. – 1956. – V. 78. – P. 1083–1087.
131. Kubota, Y. Magnetic Characteristics of Dysprosium, Erbium, and Thulium Hydrides / Y. Kubota, W. E. Wallace // *The Journal of Chemical Physics*. – 1963. – V. 39. – P. 1285-1288.
132. Wallace, W.E. Magnetic Characteristics of Gadolinium, Terbium, and Ytterbium hydrides in Relation to the Electronic Nature of the Lanthanide Hydrides / W.E. Wallace, Y. Kubota, R.L. Zanowick // *Advances in Chemistry*. – 1963. – V. 39. – P. 122-130.
133. Kong, B. Magnetic, electronic and optical properties of lanthanide hydrides, GdH₂ and GdH₃ / B. Kong, L. Zhang, X.-R. Chen, M.-S. Deng, L.-C. Cai, R.-F. Ling-Hu // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2013. – V. 74. – P. 1322-1328.
134. Bieganski, Z. Antiferromagnetic ordering in terbium dihydride. Low temperature heat capacity study / Z. Bieganski, J. Opyrchal, M. Drulis // *Solid State Communications*. – 1975. – V. 17. – P. 353-354.
135. Vajda, P. Current progress in the magnetism of rare-earth-hydrogen systems / P. Vajda // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2005. – V. 404–406. – P. 131–135.
136. Udovic, T.J. Neutron-scattering study of the nuclear and magnetic structure of DyD₃ and associated vibrational and magnetic excitations / T.J. Udovic, Q. Huang, J.W. Lynn, R.W. Erwin, J.J. Rush // *Physical Review B*. – 1999. – V. 59. – P. 11852-11858.
137. Drulis, H. Magnetic properties of terbium dihydrides / H. Drulis, A. Hackemer, L. Folcik // *Solid State Communications*. – 2009. – V. 149. – P. 1266-1268.
138. Carlin, R.L. Magnetic ordering in DyH₂ and DyH₃ / R.L. Carlin, L.J. Krause // *Chemical Physics Letters*. – 1981. – V. 82. – P. 323-326.
139. Switendick, A.C. // *Topics in Applied Physics (Hydrogen in Metals I)*. – Berlin: Springer, 1978. – V. 28. – P. 101.
140. Bos, W.G. The rare-earth hydrides. / W.G. Bos, K.H. Gayer // *Journal of nuclear materials*. – 1966. – V. 18. – P. 1-30.
141. Vajda, P. Interactions of hydrogen in solution with magnetic structures in rare earth metals / P. Vajda, J.N. Daou // *Journal of the Less-Common Metals*. – 1984. – V. 101. – P. 269-284.

142. Yayama, H. / H. Yayama, A. Tomokiyo // *Advances in Cryogenic Engineering (Materials)*. – New York: Plenum Press, 1992. – V. 38. – P. 293-298.
143. Vajda, P. The magnetic and structural ordering in the GdH_{2+x} system / P. Vajda, J.N. Daou, I.P. Burger // *Journal of the Less Common Metals*. – 1991. – V. 172-174. – P. 271-280.
144. Vajda, P. On the magnetism of some ordered and disordered RH_{2+x} systems / Vajda, P., Daou, J.N. // *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. – 1993. – V. 179. – P. 403-412.
145. Пирсон, У. / У. Пирсон. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. – М.: Мир, 1977. – Т. 2. – С. 308-314.
146. Теслюк, М.Ю. Металлические соединения со структурами фаз Лавеса. - М.: Наука, 1969. – 136 с.
147. Уманский Я.С., Скаков Ю.А. Физика металлов. Атомное строение металлов и сплавов: Учебник для вузов. – М.: Атомиздат, 1978. – 352 с.
148. Zou, J. Magnetostructural phase transformations in $Tb_{1-x}Mn_2$ / J. Zou, D. Paudyal, J. Liu, Ya. Mudryk, V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner, Jr // *Journal of Materials Chemistry*. – 2015. – V. 3. – P. 2422-2430.
149. Buschow, K.H.J. Rare earth cobalt intermetallic compounds / Buschow K.H.J. // *Philips research reports*. – 1971. – V. 26. – P. 49-64.
150. Gu, K. The magnetocaloric effect in $(Dy,Tb)Co_2$ alloys / K. Gu, J. Li, W. Ao, Y. Jian, J. Tang // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2007. – V.441. – P. 39-42.
151. Илюшин, А.С. Основы структурной физики редкоземельных интерметаллических соединений. – М.: МГУ, 2005. – 174 с.
152. Slater, J.C. Cohesion in Monovalent / J.C. Slater // *Metals. Phys. Rev.* – 1930. –V. 35. – P. 509-529.
153. Li, J.P. On the 4f-3d exchange interaction in intermetallic compounds / Li J.P., de Boer F.R., de Chatel P.F., Coehoorn R., Bushow K.H.J. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1994. – V. 132. – P. 159-179.
154. Неель, Л. / Л. Неель. Антиферромагнетизм. – М: ИЛ, 1956. – 487 с.
155. Kirchmayr, H.R. Magnetism in rare earth-3d intermetallics / Kirchmayr H.R., Poldy C.A. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. –1978. – V. 8. – P. 1-42.
156. Gignoux, D. Determination of cobalt behavior in $TmCo_2$ and $HoCo_2$ by means of polarized neutron diffraction / Gignoux D., Givord D., Givord F. // *Physica*. – 1977. – V. 86-88 – P.165-166.
157. Goto, T. Itinerant electron metamagnetism in YCo_2 / T. Goto, K. Fukamishi, T. Sakakibara, H. Komatsu // *Solid State Commun.* – 1989. – V. 72. – P. 945-947.

158. Goto, T. Itinerant electron metamagnetism in YCo_2 and LuCo_2 / T. Goto, T. Sakakibara, K. Murata, H. Komatsu, K. Fukamishi // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1990. – V. 90/91. – P. 700-702.
159. Khmelevskiy, S. The order of the magnetic phase transitions in RCo_2 (R=rare earth) intermetallic compounds // S. Khmelevskiy, P. Mohn // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2000. – V. 12. – P. 9453-9464.
160. Singh, N.K. Itinerant electron metamagnetism and magnetocaloric effect in RCo_2 – based Laves phase compounds / N.K. Singh, K. G. Suresh, A. K. Nigam, S. K. Malik, A. A. Coelho, S. Gama // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2007. – V. 317. – P. 68-79.
161. Bloch, D. First order transitions in ACo_2 compounds / Bloch D., Edwards D.M., Shimizu M., Voiron J. // *Journal of Physics F: Metal Physics*. – 1975. – V. 5. – P. 1217-1226.
162. Gigonoux, D. Polarized neutron study of TmCo_2 / Gigonoux D., Givord D., Givord F., Koehler W.C., Moon R. M. // *Physical Review B*. – 1976. – V.14. – P.162-171.
163. Gratz, E. Physical properties of RCo_2 Laves phases / E. Gratz, A.S. Markosyan // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2001. – V. 13. – P. R385-R413.
164. Inoue, J. Volume dependence of the first-order transition temperature for RCo_2 compounds / J. Inoue, M. Shimizu // *Journal of Physics F: Metal Physics*. – 1982. – V. 12. – P. 1811-1819.
165. Илюшин, А.С. Низкотемпературные модификации кристаллических структур интерметаллидов TbCo_2 и TbFe_2 / А.С. Илюшин, Ю.В. Тебеньков // *Вестник Московского университета, сер.3*. – 1977. – V. 18. – С. 139-141.
166. Barbara, B. Spontaneous magnetoelastic distortion in some rare earth-iron Laves phases / B. Barbara, J. P. Giraud, J. Laforest, R. Lemaire, E. Siaud, J. Schweizer // *Physica B*. – 1977. – V. 86. – P. 155-157.
167. Barbara, B. Spontaneous cell distortion due to the crystal field in some rare earth- Al_2 Laves phases / B. Barbara, M.F. Rossignol, M. Uehara // *Physica B+C*. – 1977. – V. 86–88. – P. 183-184.
168. Маркосян, А.С. Искажения кристаллической структуры и магнитострикция соединений RCo_2 (R=Y, Dy, Ho, Er) / А.С. Маркосян // *Физика твердого тела*. – 1981. –Т. 23. – С. 1656-1661.
169. Gratz, E. Measurements of lattice distortion in RECo_2 (RE = Ho, Nd) using X-ray powder diffraction / E. Gratz // *Solid State Communication*. – 1983. – V. 48. – P. 825-826.
170. Driver, S.L. Multiferroic (ferroelastic/ferromagnetic/ferrimagnetic) aspects of phase transitions in RCo_2 Laves phases / S.L. Driver, J. Herrero-Albillos, C.M. Bonilla, F. Bartolomé, L.M. García, C.J. Howard, M.A. Carpenter // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2014. –V. 26. – P. 056001.

171. Clark, A.E. / Clark A.E. // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare-Earth. – Amsterdam: North-Holland, 1979. – P. 231.
172. Ouyang, Z.W. Temperature dependent neutron powder diffraction study of the Laves phase compound $TbCo_2$ / Z.W. Ouyang, F.W. Wang, Q. Hang, W.F. Liu, G.Y. Liu, J.W. Lynn, J.K. Liang, G.H. Rao // Journal of Alloys and Compounds. – 2005. – V. 390. – P. 21-25.
173. Gignoux, D. Magnetic properties and spontaneous distortion in $TbCo_2$ / D. Gignoux, F. Givord, R. Perrier de la Bathie, F. Sayetat // Journal of Physics F: Metal Physics. – 1979. – V. 9. – P. 763-772.
174. Левитин, Р.З. Гигантская анизотропная магнитострикция $GdCo_2$, обусловленная кобальтом / Левитин Р.З., Маркосян А.С., Снегирев В.В. // Письма в ЖЭТФ. –1982. –Т. 36. – С. 367-369.
175. Левитин, Р.З. Зонный метамагнетизм / Р.З. Левитин, А.С. Маркосян // Успехи физических наук. – 1988. – Т. 155. – С. 623-657.
176. Franco, V. The magnetocaloric effect and magnetic refrigeration near room temperature: materials and models / V. Franco, J.S. Blazquez, B. Ingale, A. Conde // Annual Review of Materials Research. – 2012. – V. 42– P. 305–342.
177. Gschneidner, K.A., Jr. On the nature of the magnetocaloric effect of the first-order magnetostructural transition / K.A. Gschneidner, Jr., Y. Mudryk, V.K. Pecharsky // Scripta Materialia. – 2012. – V. 67. – P. 572-577.
178. Cwik, J. Experimental study of the magnetocaloric effect in the pseudo binary Laves-phase compounds J. Cwik / Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. – 2014. – V. 27. – P. 2547–2553.
179. Niraj, K. Itinerant electron metamagnetism and magnetocaloric effect in RCo_2 -based Laves phase compounds / Niraj K., Suresh K.G., Nigam A.K., Malik S.K., Coelho A.A., Gama S. // Journal of Magnetism and magnetic materials. – 2007. – V. 317. – P. – 68-71.
180. Nikitin, S.A. The magnetic phase transitions and magnetocaloric effect in the $Ho(Co_{1-x}Al_x)_2$ and $Tb(Co_{1-x}Al_x)_2$ compounds / S.A. Nikitin, G.A. Tskhadadze, I.A. Ovthenkova, D.A. Zhukova, T.I. Ivanova / Solid State Phenomena. – 2011. – V. 168-169. – P. 119-121.
181. Koon, N.C. Giant magnetostriction materials / N.C. Koon, C.M. Williams, B.N. Das // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1991. – V. 100. – P. 173-185.
182. Tereshina, I.S. Magnetocaloric effect in $(Tb,Dy,R)(Co,Fe)_2$ ($R = Ho, Er$) multicomponent compounds / I.S. Tereshina, G.A. Politova, E.A. Tereshina, G.S. Burkhanov, O.D. Chistyakov, S.A. Nikitin // Journal of Physics: Conference Series. – 2011. – V. 266. – P. 012077.

183. Devyatykh, G.G. / G.G. Devyatykh, G.S. Burkhanov // High-Purity Refractory and Rare-Earth Metals. – Cambridge: Int. Sci. Publ., 1997. – 180 p.
184. Burkovsky, R.G. Diffuse scattering anisotropy and inhomogeneous lattice deformations in the lead magnoniobate relaxor PMN above the Burns temperature / R.G. Burkovsky, A.V. Filimonov, A.I. Rudskoy, K. Hirota, M. Matsuura, S.B. Vakhrushev // *Physical Review B*. – 2012. – V. 85. – P. 094108.
185. Андреева, Н.В. Исследование наноструктурированных магнитотвердых материалов системы Nd-Нo-Fe-Co-B методами атомно-силовой и магнитно-силовой микроскопии / Андреева Н.В., Филимонов А.В., Рудской А.И., Бурханов Г.С., Терёшина И.С., Политова Г.А., Пелевин И.А. // *Физика твердого тела*. – 2016. – Т. 58. – С. 1798-1805.
186. Миронов, В.Л. / В.Л. Миронов // *Основы сканирующей зондовой микроскопии*. – Н.Новгород: Ин-т физики микроструктур РАН, 2004. – 110 с.
187. Rowe, A. Experimental investigation of a three-material layered active magnetic regenerator / A. Rowe, A. Tura // *International Journal of Refrigeration*. – 2006. – V. 29. – P. 1286-1293.
188. Cizek, J. Defect studies of hydrogen-loaded nanocrystalline Gd films / J. Cizek, I. Prochazka, M. Vlach, N. Zaludova, S. Danis, G. Brauer, W. Anwand, A. Mucklich, R. Gemma, R. Kirchheim, A. Pundt // *Applied Surface Science*. – 2008. – V. 255. – P. 251–253.
189. Zverev, V.I. The role of demagnetization factor in determining the ‘true’ value of the Curie temperature / V.I. Zverev, R.R. Gimaev, A.M. Tishin, Ya. Mudryk, K.A. Gschneidner, Jr., V.K. Pecharsky // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2011. – V. 323. – P. 2453-2457.
190. Sousa, J.B. Critical behaviour of the thermal conductivity near the Curie point of gadolinium / J.B. Sousa, R.P. Pinto, M.M. Amado, M.F. Pinheiro, J.M. Moreira, M.E. Braga // *Journal de Physique*. – 1980. – V. 41. – P. 573-578.
191. Bingfeng, Yu. A review of magnetic refrigerator and heat pump prototypes built before the year 2010 / Yu. Bingfeng, M. Liu, P. W. Egolf, A. Kitanovski // *International Journal of Refrigeration*. – 2010. – V. 33. – P. 1029-1060.
192. Franse, J.J.M. Magnetic Anisotropy of Gd Metal at 4 K under Pressure / J.J.M. Franse, R. Gersdorf // *Physical Review Letters*. – 1980. – V. 45. – P. 50-52.
193. Kuz'min, M.D. Factors limiting the operation frequency of magnetic refrigerators / M.D. Kuz'min // *Applied Physics Letters*. – 2007. – V. 90. – P. 251916.
194. Ratishvili, I.G. Hydrogen ordering in superstoichiometric rare-earth hydrides for a system with an energy-constants ratio $p=V_2/V_1<1$: LaH_{2+x} / I.G. Ratishvili, P. Vajda // *Physical Review B*. – 1996. – V. 53. – P. 581-587.

195. Cwik, J. Experimental study of the magnetocaloric effect in $\text{Dy}_{1-x}\text{Er}_x\text{Co}_2$ solid solutions doped with Gd / J. Cwik // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – V. 580. – 341-346.
196. Shimizu, M. Itinerant electron metamagnetism / M. Shimizu. // *Journal de Physique*. – 1982. – V. 43. – P. 155-163.
197. Perdew, J.P. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy / J.P. Perdew, Y. Wang // *Physical Review B*. – 1992. – V. 45. – P. 13244.
198. Ruban, A.V. Calculated surface segregation in transition metal alloys / A.V. Ruban, H.L. Skriver // *Computational Materials Science*. – 1999. – V. 15. P. 119-143.
199. Khmelevskiy, S. Formation of a weak ferromagnetic state in $\text{Y}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ compounds: a coherent potential approximation study / S. Khmelevskiy, I. Turek, P. Mohn // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2001. – V. 13. – P. 8405-8414.
200. Gyorffy, B.L. A first-principles theory of ferromagnetic phase transitions in metals / B.L. Gyorffy, A.J. Pindor, J. Staunton, G.M. Stocks, H. Winter // *Journal of Physics F: Metal Physics*. – 1985. – V. 15. – P. 1337-1386.