

На правах рукописи



АНИКИН Максим Сергеевич

**МАГНИТНЫЕ И МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
КВАЗИБИНАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ТЯЖЕЛЫМИ РЗМ
ТИПА RT_2 ($T = Fe, Co, Ni$)**

01.04.11 – Физика магнитных явлений

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург – 2018

Работа выполнена на кафедре магнетизма и магнитных наноматериалов и в отделе магнетизма твердых тел НИИ физики и прикладной математики Института естественных наук и математики Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель – доктор физико-математических наук,
старший научный сотрудник,
Кудреватых Николай Владимирович

Официальные оппоненты – **Коледов Виктор Викторович**,
доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН (г. Москва), ведущий научный сотрудник лаборатории Магнитных явлений в микроэлектронике.

Алиев Ахмед Магомедович,
кандидат физико-математических наук, ФГБУН «Институт физики им. Х.И. Амирханова» Дагестанского научного центра РАН (г. Махачкала), Заведующий лабораторией физики низких температур и магнетизма

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Челябинский государственный университет» (г. Челябинск)

Защита состоится «21» июня 2018 г. в 13:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.285.24 на базе ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620000, г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51, комн. 248 (зал заседаний диссертационного совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <http://lib.urfu.ru/mod/data/view.php?d=51&rid=278202>

Автореферат разослан «___» _____ 2018 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор физико-математических наук, доцент



Овчинников А.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Большой интерес к исследованию материалов с магнитокалорическим эффектом (МКЭ) продиктован тем, что на его основе может быть создано охлаждающее устройство, которое будет работать на 10-15 % эффективнее газовых компрессоров, широко применяемых в современных холодильных машинах (работающих при комнатных температурах).

Первый рабочий прототип магнитного холодильника, работающего на магнитокалорическом эффекте вблизи комнатных температур, был представлен в 1975 году Дж. Брауном [1]. Дальнейшим стимулом роста интереса к МКЭ явилось открытие гигантского МКЭ сначала в соединении FeRh, а потом в 1997 году в $Gd_5(Si_2Ge_2)$. И, наконец, главным толчком к резкому увеличению интереса к тематике магнитного охлаждения при комнатной температуре стала демонстрация в 2002 году работающего прототипа бытового магнитного холодильника на конференции Большой Восьмерки в Детройте. В дальнейшем было создано большое количество более эффективных прототипов магнитных холодильных машин [2]. Однако в 38 из 41 созданных к этому времени прототипов магнитной холодильной машины (МХМ) использовали в качестве рабочего тела материалы, испытывающие фазовый переход второго рода – Gd или сплав Gd-R (R – тяжелые редкоземельные металлы) [2].

В сентябре 2016 года фирмой CoolTeach на конференции Thermag VII, проходившей в итальянском городе Турин, была представлена рабочая модель магнитной холодильной машины, заявленная как предсерийная модель будущих МХМ. В ней в качестве рабочего тела использовался всё тот же Gd. В перспективе представители компании планировали заменить его на более дешевый и эффективный материал. Это означает, что разработка материалов для МХМ актуальна и имеет реальную перспективу для коммерческой реализации.

Среди всего разнообразия материалов с МКЭ можно выделить две основные группы соединений. В первой – соединения, обладающие гигантским МКЭ, но в узкой температурной области вокруг магнитного или магнитоструктурного фазового перехода: RCo_2 (R = Dy, Ho, Er), $Gd_5Ge_2Si_2$, $MnFe(P_{1-x}As_x)$, $La(Fe_{13-x}Si_x)$, Ni-Mn-Ga, Fe-Rh. Недостатками данных материалов являются узкий рабочий диапазон и наличие температурного и полевого гистерезиса МКЭ. Ко второй группе относятся материалы с «обычным» МКЭ.

Для практического применения, необходимы материалы с большими параметрами МКЭ, в широком температурном диапазоне, с минимальным полевым гистерезисом и без температурного гистерезиса. В связи с этим представляют интерес в качестве объектов исследования интерметаллиды типа RT_2 , где R – тяжелые редкоземельные металлы, T – 3d-переходные металлы, а именно Fe, Co, Ni. Данные соединения относятся к фазам Лавеса с кубическим типом структуры C15 [3] и имеют относительно простую кристаллическую и магнитную структуры, что делает эти соединения удобными объектами для исследования зависимости их структуры и магнитных свойств от состава. Соединения на основе железа обладают гигантскими значениями

магнитострикции [4]. Бинарные соединения на основе Со имеют гигантский магнитокалорический эффект в области температуры перехода из ферри- в парамагнитное состояние [5]. Особое внимание привлекают квазибинарные соединения типа $R(T-Fe)_2$, где $T = Al, Co, Ni$, демонстрирующие МКЭ в широкой области температур ниже температуры Кюри (T_C) [6-8], способные обеспечить работу МХМ в широком температурном диапазоне без использования композитов с различными T_C . Авторы данных работ выдвигали различные предположения о причинах, приводящих к возникновению значительного МКЭ в широкой области температур ниже и включая T_C , но так и не было сформулировано ни одного обоснованного объяснения наблюдаемых закономерностей.

В связи с вышеизложенным сформулирована цель настоящей диссертационной работы.

Цели и задачи исследования

Целью диссертационной работы является определение причин возникновения уширенных пиков магнитного вклада в теплоемкость и магнитокалорического эффекта в соединениях типа $R(T_{1-x}Fe_x)_2$, где R – тяжелые редкоземельные металлы, $T = Co, Ni$, и установление зависимости этих свойств от концентрации железа (x) и атомного номера редкоземельного элемента в данных соединениях.

Для достижения указанной цели были поставлены следующие задачи:

1. Синтез поликристаллических образцов соединений $R(Co-Fe)_2$, где $R = Gd, Dy, Ho, Er, Gd(Ni-Fe)_2$ и $Gd(Ni-Co)_2$, и их аттестация.

2. Исследование кристаллической структуры, магнитных свойств, высокополевой восприимчивости, теплоемкости и магнитокалорического эффекта синтезированных материалов.

3. Измерение адиабатического изменения температуры (ΔT_{ad}) прямым методом и сравнение полученных результатов с расчетом МКЭ на основе термодинамических соотношений из данных по намагниченности и теплоемкости соединений.

4. Установление зависимости структурных параметров, магнитных и магнитотепловых свойств от концентрации железа (x) и атомного номера редкоземельного элемента.

5. Сравнение полученных значений ΔS_m , ΔT_{ad} и хладоемкости (q) с таковыми для гадолиния и родственных соединений с железом.

Объекты исследования

Объектами исследования настоящей работы являлись поликристаллические образцы шести серий соединений типа $R(Co-Fe)_2$, где $R = Gd, Dy, Ho, Er, Gd(Ni-Fe)_2$ и $Gd(Ni-Co)_2$, с различным соотношением переходных 3d-металлов между собой.

Методики экспериментов

Контроль фазового состава и определение типа кристаллической структуры проводились методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре Bruker D8 Advance (Bruker, Германия). Нейтронографические измерения проводились на дифрактометре Д-2, установленном на реакторе ИВВ-2М (Заречный, Россия). По-

левые и температурные зависимости намагниченности измерены с помощью магнитоизмерительной установки MPMS-XL-7 EC (Quantum Design, США) и вибрационного магнетометра 7407 (Lake Shore Cryotronics, США). Измерение теплоемкости проводилось на автоматическом низкотемпературном адиабатическом калориметре. Измерение адиабатического изменения температуры осуществлялось на автоматизированной установке для измерения магнитокалорического эффекта MagEq MMS SV3 (AMT&C, Россия).

Научная новизна полученных результатов

Синтезированы поликристаллические образцы новых квазибинарных соединений $R(\text{Co-Fe})_2$, где $R = \text{Gd, Dy, Ho, Er}$, и соединений $\text{Gd}(\text{Ni-Fe})_2$ и $\text{Gd}(\text{Ni-Co})_2$. Исследована их кристаллическая структура, определены типы магнитных фазовых переходов в них и их температуры.

Измерены температурные и полевые зависимости намагниченности и на их основе определены температурные зависимости изменения магнитной части энтропии соединений $R(\text{Co-Fe})_2$, где $R = \text{Gd, Dy, Ho, Er}$ и соединений $\text{Gd}(\text{Ni-Fe})_2$. Исследованы температурные зависимости их высокополевой восприимчивости – $\chi_{hf}(T)$, на которых обнаружен второй локальный максимум χ_{hf} при температурах значительно ниже T_C . В нулевом магнитном поле измерены температурные зависимости теплоемкости образцов некоторых квазибинарных соединений $R(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$ ($R = \text{Dy, Ho, Er}$) и $\text{Gd}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$ с $x \leq 0.16$, где обнаружены уширенные пики магнитного вклада в теплоемкость (кроме $\text{Ho}(\text{Co}_{0.96}\text{Fe}_{0.04})_2$). Проведены прямые измерения адиабатического изменения температуры – ΔT_{ad} при $\Delta\mu_0 H = 1.75$ Тл. На температурных зависимостях изотермического изменения магнитной части энтропии (ΔS_m) образцов соединений с железом обнаружено как уширение их максимума в T_C , так и наличие второго локального максимума ниже температуры Кюри.

Проведено нейтронографическое исследование магнитной структуры и определение магнитного момента R- и 3d- подрешеток соединения $\text{Ho}(\text{Co}_{0.88}\text{Fe}_{0.12})_2$, позволившее выявить более быстрое разупорядочение магнитной структуры редкоземельной подрешетки в сравнении с 3d- подрешеткой с ростом температуры.

Научная и практическая значимость работы

Полученные результаты являются новыми и позволяют глубже понять природу магнитных и магнитотепловых свойств квазибинарных соединений $R(\text{T}_1, \text{T}_2)_2$, где R – тяжелые редкоземельные металлы, T_1 и T_2 – 3d- переходные металлы группы железа. Результаты исследования также могут быть напрямую использованы при разработке новых магнитокалорических материалов.

Определенные значения хладоемкости (q) некоторых из синтезированных образцов, превышают в ряде случаев q металлического Gd при значительно большем диапазоне рабочих температур (ΔT_{FWHM}), что позволяет их рекомендовать как новые материалы для применения в МХМ, работающей в диапазоне температур > 100 К.

Положения, выносимые на защиту

1. Полученные экспериментальные данные о температурных зависимостях намагниченности и высокополевой восприимчивости соединений $R(\text{Co-Fe})_2$, где $R = \text{Gd, Dy, Ho, Er}$, и соединений $\text{Gd}(\text{Ni-Fe})_2$.

2. Экспериментальные данные о температурных зависимостях теплоемкости, изменения магнитной части энтропии (ΔS_m) и адиабатического изменения температуры (ΔT_{ad}) квазибинарных соединений $R(\text{Co-Fe})_2$, где $R = \text{Gd, Dy, Ho, Er}$, и соединений $\text{Gd}(\text{Ni-Fe})_2$.

3. Доказательство сильного влияния введенного железа на магнетизм подсистемы атомов 3d- элемента (Co-Fe), выражающегося в том, что для всех исследованных соединений $R(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$ даже его невысокая концентрация приводит к росту их температуры Кюри (T_C) и изменению рода магнитного фазового перехода с первого на второй (для $R = \text{Dy, Ho, Er}$).

4. Физическая интерпретация выявленных особенностей температурных изменений величин высокополевой магнитной восприимчивости – $\chi_{hf}(T)$, изменения магнитной части энтропии – $\Delta S_m(T)$, теплоемкости – $C_p(T)$ и адиабатического изменения температуры – $\Delta T_{ad}(T)$ при скачкообразном изменении величины магнитного поля для всех изученных соединений.

5. Результаты расчета хладоемкости – (q) и ширины пика $\Delta S_m(T)$ или $\Delta T_{ad}(T)$ на половине высоты максимума – (ΔT_{FWHM}) у образцов исследованных соединений типа $R(\text{T}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$, где $T = \text{Co, Ni}$ и установление факта превышения их значений у соединений $\text{Ho}(\text{Co}_{0.88}\text{Fe}_{0.12})_2$, $\text{Ho}(\text{Co}_{0.84}\text{Fe}_{0.16})_2$ и $\text{Gd}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$ ($x = 0.04-0.16$) над таковыми для металлического Gd. Отнесение этих интерметаллидов к разряду перспективных материалов для изготовления рабочих тел магнитных холодильных устройств (рефрижераторов) функционирующих при комнатной и более низких температурах.

Достоверность результатов

Достоверность результатов обеспечивалась за счет аттестации образцов как структурными, так и магнитными и магнитотепловыми методами, использованием современных методик исследований и аттестованных измерительных установок, согласованием полученных данных между собой и с литературными данными при их наличии, апробацией полученных результатов на международных и всероссийских научных конференциях и симпозиумах и их публикациями в рецензируемых научных журналах.

Апробация работы

Результаты работы докладывались на следующих конференциях и симпозиумах: XXI Международная конференция по постоянным магнитам (Суздаль, 18-22 сентября 2017 г.), Moscow International Symposium on Magnetism (Москва, 1-5 июля 2017), XVII Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния (Екатеринбург, 15-22 ноября 2016 г.); 7th International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature (Torino, Italy, 11-14 сентября 2016 г.); IV Sino-Russian ASRTU Symposium on Advanced Materials and Processing

Technology (Екатеринбург, 23-26 июня 2016 г.); Третья Международная молодежная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации» (Екатеринбург, 16-20 мая 2016 г.); International Conference on Magnetic Materials and Applications (Vellore, India, 2-4 декабря 2015 г.); XVI Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния (Екатеринбург, 12-19 ноября 2015 г.); 20th International Conference on Magnetism (Barcelona, Spain, 5-10 июля 2015 г.); XV Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (Екатеринбург, 13-20 ноября 2014 г.); Moscow International Symposium on Magnetism (Москва, 29 июня – 3 июля 2014 г.); The European Conference Physics of Magnetism 2014 (Poznań, Poland, 23-27 июня 2014 г.); XIV Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (Екатеринбург, 20–26 ноября 2013 г.).

Личный вклад автора

Автор работы принимал активное участие в постановке задач, методическом обеспечении экспериментов и их проведении. Автором лично сделано следующее: синтезирована большая часть материалов; проведены все измерения их намагниченности на температурном вибромагнитометре 7407 VSM (Lake Shore Cryotronics, США); все измерения адиабатического изменения температуры прямым способом на установке MagEq MMS SV3 (AMT&C, Россия); выполнена большая часть обработки экспериментальных данных и их физическая интерпретация. Также автор активно участвовал в обсуждении и подготовке публикаций по теме диссертации.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 7 научных статей в зарубежных рецензируемых научных журналах, среди них - 7 работ в изданиях, рекомендованных ВАК. 15 тезисов докладов опубликованы в трудах российских и международных конференций. Получен патент на полезную модель.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Общий объем диссертации – 124 страницы и содержит 55 рисунков, 9 таблиц и список цитированной литературы из 124 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы исследования, выполнена постановка цели и задач работы, описаны объекты исследования и методики экспериментов, представлена научная новизна полученных результатов и научная и практическая значимость работы. Сформулированы положения, выносимые на защиту. Приведены сведения о степени достоверности и апробации работы, личном вкладе автора и публикациях по теме диссертации, а так же о структуре и объеме диссертации.

В первой главе представлен обзор литературы по теме диссертации. В нем описаны параметры оценки величины магнитокалорического эффекта. Кристаллическая структура и основные взаимодействия ответственные за магнитное упорядочение в соединениях типа RT_2 , где R – редкоземельные металлы, T – 3d- пе-

реходные металлы. Сделан краткий обзор работ по исследованию магнитных и магнитотепловых свойств бинарных соединений RCo_2 , RNi_2 и RFe_2 и квазибинарных соединений типа RT_2 ($T = Al, Fe, Co, Ni$). Показано, что введение железа в бинарные соединения типа RT_2 , приводит к аномалиям на температурных зависимостях теплоемкости, ΔS_m и ΔT_{ad} , а именно к уширению пика магнитного вклада в теплоемкость и уширению пика и/или образованию платоподобной температурной зависимости ΔS_m и/или ΔT_{ad} . Однако, эти аномалии и причины, их вызывающие, недостаточно изучены, так как отсутствуют комплексные комплементарные исследования структуры, магнитных и магнитокалорических свойств указанных квазибинарных соединений.

Вторая глава посвящена экспериментальным методикам. В ней описаны методики синтеза и аттестации образцов, методики проведения нейтронографического анализа, измерения температурных и полевых зависимостей намагниченности, теплоемкости и прямого измерения магнитокалорического эффекта. Даны способы определения температуры и рода магнитного фазового перехода из ферри- в парамагнитное состояние.

Сплавы образцов соединений $R(T-T')_2$, где $R = Gd, Dy, Ho, Er$, и $T, T' = Fe, Co, Ni$ были синтезированы в дуговой печи в защитной атмосфере гелия на водоохлаждаемой медной изложнице. Исключения составили соединения $Ho(Co_{1-x}Fe_x)_2$, где $x = 0, 0.04, 0.07, 0.12$, синтезированные в индукционной печи в кварцевом тигле в защитной атмосфере аргона с последующей разливкой на водоохлаждаемую медную подложку. Для предотвращения формирования фаз, богатых 3d-металлами, в шихту добавлялся избыток редкоземельных металлов от 0.3 до 5 вес. %. Гомогенизирующий отжиг сплавов проводился в вакуумной печи при 1220 К в течение 7-32 часов.

Контроль фазового состава с одновременным установлением типа кристаллической структуры фаз проводился рентгенографическим методом на дифрактометре Bruker D8 Advance с источником $Cu K\alpha$ -излучения. Нейтронографический анализ соединения $Ho(Co_{0.88}Fe_{0.12})_2$ проводился на комплексе "Многоцелевой нейтронный дифрактометр с высокой светосилой Д-2" с угловым разрешением 0.3%, при температурах 78 К и 293 К. Дифрактометр Д-2, установлен на реакторе ИВВ-2М, Заречный, Россия. Обработка рентгенограмм и нейтронограмм проводилась методом Ритвельда с использованием программного обеспечения Full-Prof v.2.05.

Измерения температурных зависимостей магнитной восприимчивости образцов проводились в переменном магнитном поле с индукцией 50 мТл в диапазоне температур от 10 до 800 °С. Полевые и температурные зависимости намагниченности образцов синтезированных материалов измерялись как на магнитоизмерительном комплексе MPMS-XL-7 EC (Quantum Design, США), в интервале температур от 4.2 до 400 К (на образце $HoFe_2$ до 650 К) в магнитном поле с индукцией до 7 Тл, так и на вибрационном магнетометре 7407 VSM (Lake Shore Cryotronics, США) в интервале температур 78-700 К в магнитном поле с индукцией до 1.7 Тл.

Измерения теплоемкости проводились в нулевом магнитном поле на низкотемпературном адиабатическом калориметре в ИФМ УрО РАН, в диапазоне температур 77-315 К с погрешностью $\pm 0.6\%$. Прямое измерение адиабатического изменения температуры ΔT_{ad} осуществлялось на экспериментальной установке MagEq MMS SV3 в диапазоне температур от 85 до 370 К при изменении индукции внешнего магнитного поля 1.75 Тл. Погрешность измерения ΔT_{ad} не превышала 0.1 К.

Температура магнитного фазового перехода определялась преимущественно по максимуму первой производной температурной зависимости намагниченности ($\partial M/\partial T$) в магнитных полях с индукцией от 10 до 100 мТл. Род магнитного фазового перехода определялся из анализа кривых намагничивания образцов вблизи температуры упорядочения по Белову-Арроту [9] или используя термодинамические коэффициенты Ландау [10].

В третьей главе описаны оригинальные результаты исследования фазового состава и магнитных свойств квазибинарных систем $R(\text{Co-Fe})_2$, где $R = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$. Представлены результаты рентгеноструктурного, нейтронографического и магнитного фазового анализов. Описаны данные по магнитному моменту и высокополевой восприимчивости.

Анализ данных дифракции рентгеновских лучей синтезированных соединений $R(\text{Co-Fe})_2$ показал, что все образцы практически однофазны, с долей основной фазы $\geq 97-98\%$. Наблюдаемая примесная фаза $R_2\text{O}_3$, по-видимому, появляется в процессе механического размола образцов в керамической ступке на воздухе. Фаза состава 1:2 имеет кубическую решетку с пространственной группой $Fd-3m$. Рассчитанные параметры кристаллической решетки ("a") исследуемых соединений представлены на рисунке 1.

В дополнении к рентгеноструктурному анализу, однофазность образцов контролировалась по результатам измерений температурных зависимостей намагни-

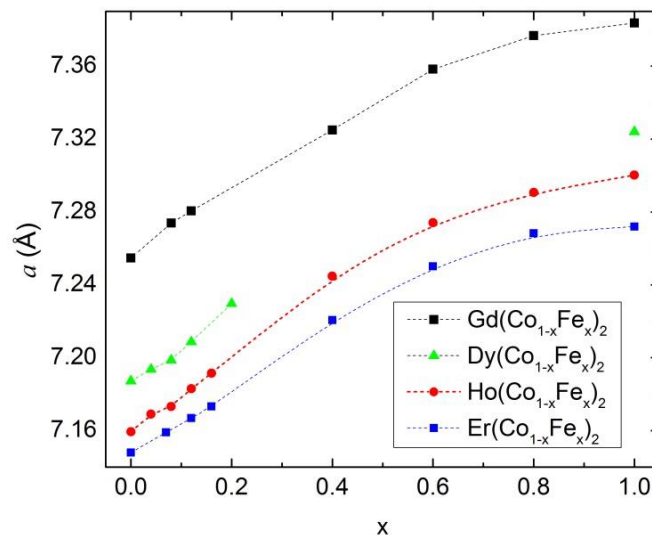


Рисунок 1 – Зависимость параметра кристаллической решетки (a) соединений $R(\text{Co-Fe})_2$ от содержания железа (x)

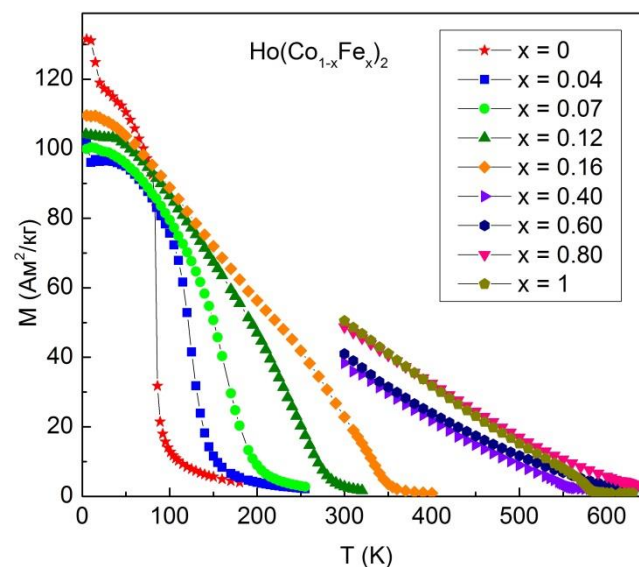


Рисунок 2 – Температурные зависимости удельных намагниченностей образцов соединений $\text{Ho}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$ во внешнем магнитном поле $\mu_0 H = 0.5$ Тл

ченности во внешнем магнитном поле с индукцией 0.5 Тл. Для образцов $\text{Ho}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$ данные зависимости представлены на рисунке 2. Резкое уменьшение намагниченности на зависимости $M(T)$ образца HoCo_2 при $T = 15$ К связано со спин-переориентационным переходом в данном соединении (ОЛН переориентируется

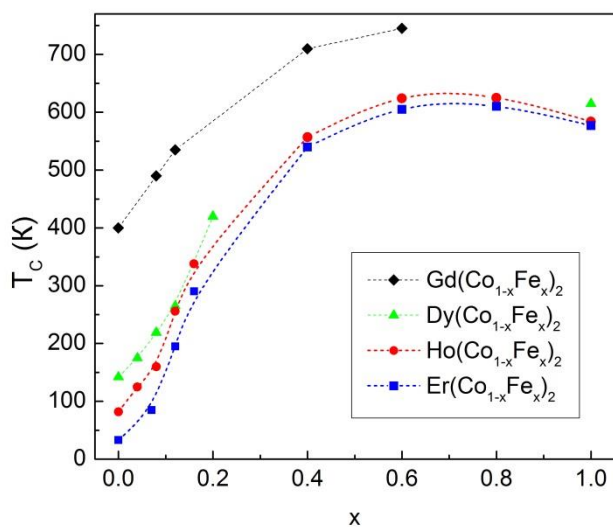


Рисунок 3 – Зависимость температуры упорядочения (T_C) от содержания железа (x) в соединениях $\text{R}(\text{Co-Fe})_2$

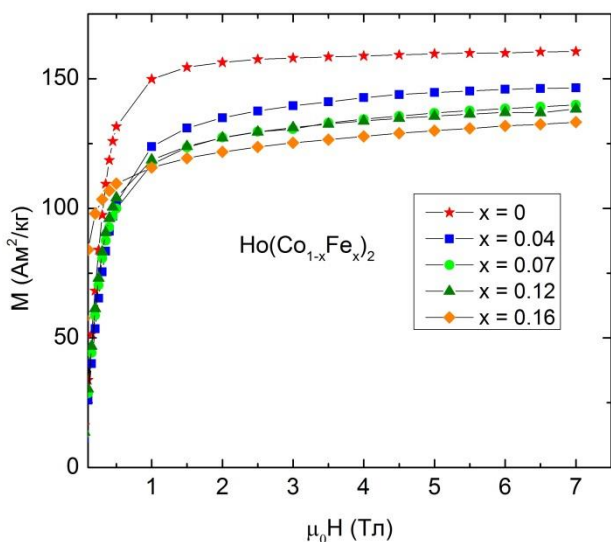


Рисунок 4 – Кривые намагничивания соединений $\text{Ho}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$ при температуре 5 К

от кристаллографического направления [110] к [100]) при увеличении температуры [11]. Полученные значения темпера

туры Кюри (T_C) образцов соединений $\text{R}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$ представлены на рисунке 3. Такая зависимость $T_C(x)$ объясняется тем, что ее величина у железозамещенных соединений определяется d-d- обменным взаимодействием, и как следствие, зависимость $T_C(x)$ соединений $\text{R}(\text{Co-Fe})_2$ коррелирует с концентрационной зависимостью магнитного момента 3d- подрешетки [12].

Измеренные при температуре 5 К кривые намагничивания исследуемых поликристаллических образцов $\text{R}(\text{Co-Fe})_2$, где $\text{R} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$, не достигают насыщения даже в магнитном поле $\mu_0 H = 7$ Тл. Для соединений $\text{Ho}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$ данные зависимости представлены на рисунке 4. Отсутствие насыщения, преимущественно связано с наличием высоких значений полей магнитокристаллической анизотропии в них [11, 12]. Например поле анизотропии ($\mu_0 H_a$) при 4.2 К, с учетом только первой константы анизотропии, для $\text{HoFe}_2 = 8.4$ Тл, $\text{ErCo}_2 = 68$ Тл и $\text{ErFe}_2 = 65$ Тл.

В соединениях, содержащих железо, возможны и другие причины, приводящие к отсутствию насыщения на кривых намагничивания, например, возникновение неколлинеарной магнитной структуры в результате флуктуации локальных полей магнитокристаллической анизотропии (МКА) по направлениям (сперимагнитная структура) [13], и (или) возможная неколлинеарность, появляющаяся между R- и 3d- магнитными моментами, вызванная большим внешним магнитным полем из-за относительно слабого обменного взаимодействия R-3d [14].

Высокополевая восприимчивость χ_{hf} исследованных образцов была рассчитана по формуле $\chi_{hf} = dM/dH$, из серий кривых намагничивания, в интервале магнитных

полей $\mu_0 H = (2-7)$ Тл. Температурные зависимости $\chi_{hf}(T)$ для соединений $Dy(Co-Fe)_2$ приведены на рисунке 5. Особенностью железосодержащих соединений является наличие второго локального максимума или перегиба на кривых $\chi_{hf}(T)$ (далее низкотемпературный максимум) при температурах ниже T_C . Аналогичный максимум наблюдается на температурной зависимости высокополевой восприимчивости (восприимчивости парапроцесса) редкоземельных ферритов-граната [15], а для случая редкоземельных интерметаллидов для $HoFe_3$ [16], где возникновение сильного парапроцесса, связано с упорядочением внешним магнитным полем магнитных моментов редкоземельных ионов, в так называемой «низкотемпературной» точке или точке Белова (T_B) [16], что по факту является переходом типа порядок-беспорядок (для R-подрешетки).

На рисунке 6 представлены зависимости температуры низкотемпературного максимума (T_B) от концентрации железа (x) в соединениях $R(Co_{1-x}Fe_x)_2$, где $R = Dy, Ho, Er$. При их сравнении с зависимостями $T_C(x)$ (рисунок 3) видно, что они качественно подобны. Это объясняется тем, что при увеличении содержания железа, усиливается d-d- обменное взаимодействие, и уже подрешетка 3d-атомов благодаря f-d обменному взаимодействию поддерживает магнитный порядок в подсистеме R-атомов до значений температур, существенно превышающих $T_C RCo_2$. Благодаря чему, резкое снижение спонтанной намагниченности подрешетки R-атомов происходит при более высоких температурах.

Нейтронотрама полученная при 293 К демонстрирует все рефлексы кристаллической структуры $Ho(Co_{0.88}Fe_{0.12})_2$, без каких либо посторонних пиков. Таким образом, это подтверждает, что мы имеем дело с однофазным образцом. Рассчитанные интенсивности рефлексов свидетельствуют о том, что ионы Ho занимают позицию $8a$, а атомы Co/Fe локализованы в позиции $16d$.

Нейтронотрама, измеренная при 78 К (рисунок 7) должна содержать рефлексы от кристаллической и магнитной структур, так как получена в состоянии объекта ниже температуры Кюри, равной 256 К. Сравнение полученных нейтро-

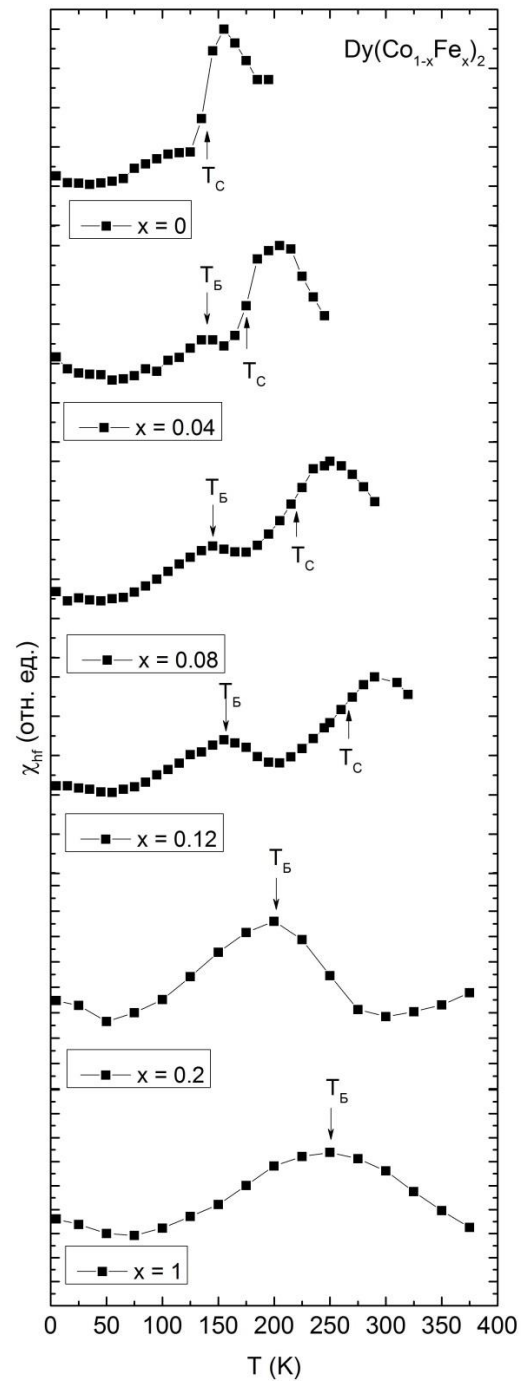


Рисунок 5 – Температурные зависимости высокополевой восприимчивости $\chi_{hf}(T)$ образцов соединений $Dy(Co_{1-x}Fe_x)_2$

нограмм показало, что судя по многим рефлексам в дифракционной картине присутствует сильный магнитный вклад, особенно по многократно возросшей амплитуде первого рефлекса ($2\theta \approx 25^\circ$). Уточнение параметров кристаллической и магнитной структуры (Global $\chi^2 = 1.5\%$), говорит о том, что магнитный порядок в $\text{Ho}(\text{Co}_{0.88}\text{Fe}_{0.12})_2$ при 78 К описывается вектором распространения $\mathbf{k} = 0$. Намагниченности ионов Ho и атомов Co/Fe упорядочены антипараллельно. Магнитный момент ионов Ho (μ_{Ho}) равен $7.8(2) \mu_B$, а атомов Co/Fe ($\mu_{\text{Co/Fe}}$) = $1.1(1) \mu_B$. Хотя эти измерения были выполнены при температуре 78 К, можно предполагать, что значения μ_{Ho} и $\mu_{\text{Co/Fe}}$ будут близки к аналогичным при 5 К, так как удельная намагниченность данного соединения в диапазоне температур (5-78) К снижается на 13 % (в магнитном поле $\mu_0 H = 7$ Тл) или 9% (в магнитном поле 0.5 Тл). Сравнение этих результатов с данными для HoCo_2 [17] показало, что величина $\mu_{\text{Co/Fe}}$ почти такая же (в работе [17] $\mu_{\text{Co}} = 1.0(2) \mu_B$ при 5 К) тогда как μ_{Ho} меньше на $1.7 \mu_B$. Согласно работе [18] в HoFe_2 величина μ_{Ho} равна $9.5(2) \mu_B$ при 5 К, так же как в HoCo_2 .

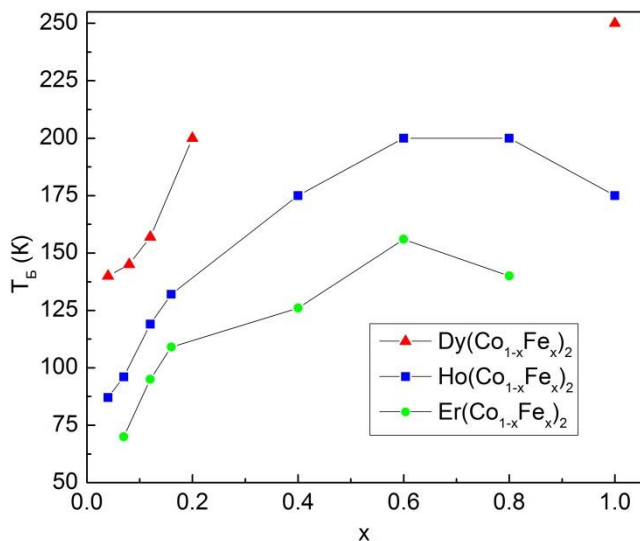


Рисунок 6 – Концентрационная зависимость температуры низкотемпературного максимума $T_B(x)$ высокополевой восприимчивости $\chi_{hf}(T)$ соединений $\text{R}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$, где $\text{R} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$

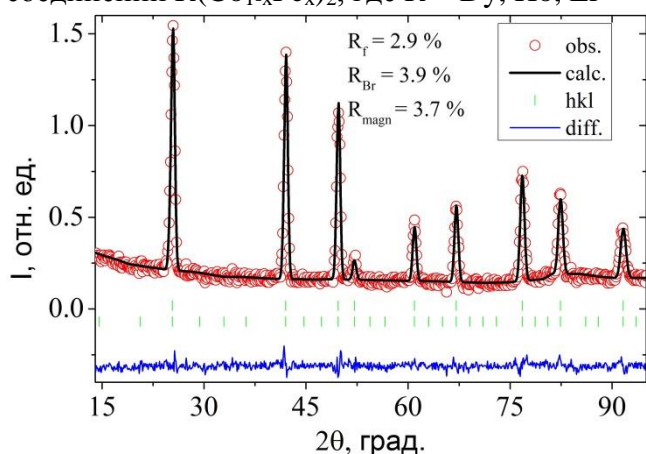


Рисунок 7 – Нейтронограмма соединения $\text{Ho}(\text{Co}_{0.88}\text{Fe}_{0.12})_2$ при температурах 78 К

подрешетки. Следовательно, нейтронографический структурный анализ показал, что в исследованной квазибинарной системе магнитная структура R- подрешетки разупорядочивается значительно быстрее с увеличением температуры чем таковая для 3d- подрешетки. Этот результат дает основание предполагать, что такая картина магнитного поведения подсистем R- и 3d- атомов является общей для всех соединений типа $\text{R}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$.

В четвертой главе описаны оригинальные результаты исследования теплоемкости и магнитокалорического эффекта в редкоземельных квазибинарных соединениях на основе фаз Лавеса $\text{R}(\text{Co-Fe})_2$, где $\text{R} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$. Представлены результаты измерения температурных зависимостей теплоемкости, температур-

ных и полевых зависимостей изменения магнитной части энтропии и температурных зависимостей адиабатического изменения температуры. Проведена оценка применимости соединений $R(\text{Co-Fe})_2$ как материалов для изготовления рабочих тел магнитных холодильных устройств.

На рисунке 8, для примера, приведены экспериментальные данные по температурным зависимостям теплоемкости $C_p(T)$ двух образцов соединений $\text{Ho}(\text{Co-Fe})_2$ в отсутствие внешнего магнитного поля. Температуры Кюри указаны стрелками. Из рисунка видно, что на зависимости $C_p(T)$ соединения $\text{Ho}(\text{Co}_{0.96}\text{Fe}_{0.04})_2$ в окрестности температуры Кюри наблюдается максимум, характерный для магнитного фазового перехода второго рода. Наличие пика теплоемкости обусловлено поглощением тепла во время фазового перехода, которое тратится на ориентационное разупорядочение магнитных моментов в окрестности T_C [19]. В образце с большей концентрацией железа данный максимум (пик) сильно размывается в области ниже T_C .

Общую теплоемкость соединения можно представить как сумму трех вкладов – магнитного (C_{mag}), решеточного (C_{latt}) и электронного (C_{el}) [20]:

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

где N – число атомов на формульную единицу, R – универсальная газовая постоянная ($R = 8.314$ Дж/моль·К), θ_D – температура Дебая, γ – электронный коэффициент. Для определения немагнитных вкладов C_{latt} и C_{el} исследуемых соединений был произведен подбор параметров γ и θ_D так, чтобы экспериментальная кривая $C_p(T)$ выше температуры Кюри совпала с теоретически рассчитанной кривой электронного и решеточного вкладов в теплоемкость. Полученная температурная зависимость $C_{latt}+C_{el}$ представлена на рисунке 8 пунктирной линией. Температурная зависимость магнитного вклада в теплоемкость $C_{mag}(T)$ определена как разность между зависимостями $C_p(T)$ и $C_{latt}+C_{el}(T)$, и представлена на рисунке 8 закрытыми символами.

Из полученных зависимостей следует, что при увеличении содержания железа в соединении $\text{Ho}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$ с $x = 0.04$ до 0.12 происходит размывание пика магнитного вклада в теплоемкость в диапазоне температур более 150 К ниже T_C . Аналогичная тенденция уширения максимума $C_{mag}(T)$ с уменьшением абсолютной величины максимума зависимости $C_{mag}(T)$ наблюдается и для образцов соединений с Er и Dy .

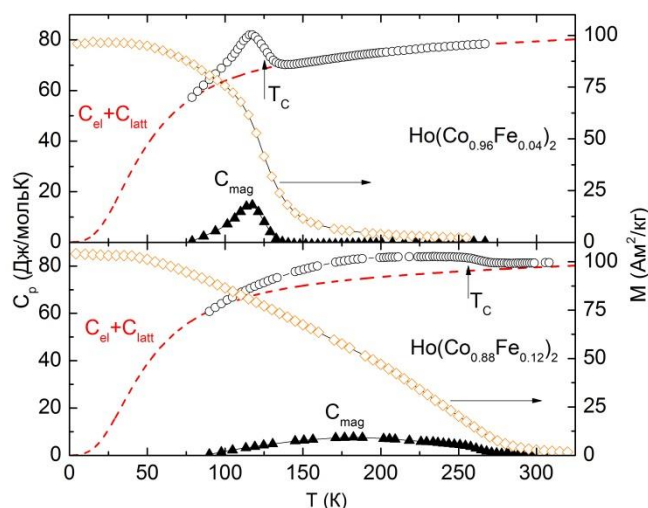


Рисунок 8 – Температурные зависимости теплоемкости (левая ось) и удельной намагниченности при $\mu_0 H = 0.5$ Тл (правая ось) образцов соединений $\text{Ho}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$. Экспериментальные данные C_p – открытые символы; расчет решеточного и электронного вкладов ($C_{el} + C_{latt}$) – пунктирная линия; магнитный вклад (C_{mag}) – закрытые символы

По нашему мнению, отсутствие выраженного максимума теплоемкости при T_C можно связать с понижением степени магнитного порядка (разупорядочением) в подсистеме R-атомов при температурах ниже T_C исследованных квазибинарных соединений с железом. Понижение степени магнитного порядка при температурах ниже T_C отражается на виде температурной зависимости намагниченности $M(T)$ $\text{Ho}(\text{Co}_{0.88}\text{Fe}_{0.12})_2$. В данной области форма кривой $M(T)$ носит пологий характер, который заметно отличается от выпуклой $M(T)$ вейсовского типа соединения с $x = 0.04$ (рисунок 8).

Магнитный вклад в энтропию (ΔS_m) из серии изотерм намагничивания был рассчитан по формуле [21]:

$$\Delta S_m(H, T) = \int_0^H \left(\frac{\partial M(H, T)}{\partial T} \right)_H dH, \quad (2)$$

где ∂M – изменение намагниченности, ∂T – изменение температуры, dH – изменение магнитного поля. Температурные зависимости рассчитанных значений ΔS_m образцов соединений R(Co-Fe) $_2$ представлены на рисунке 9.

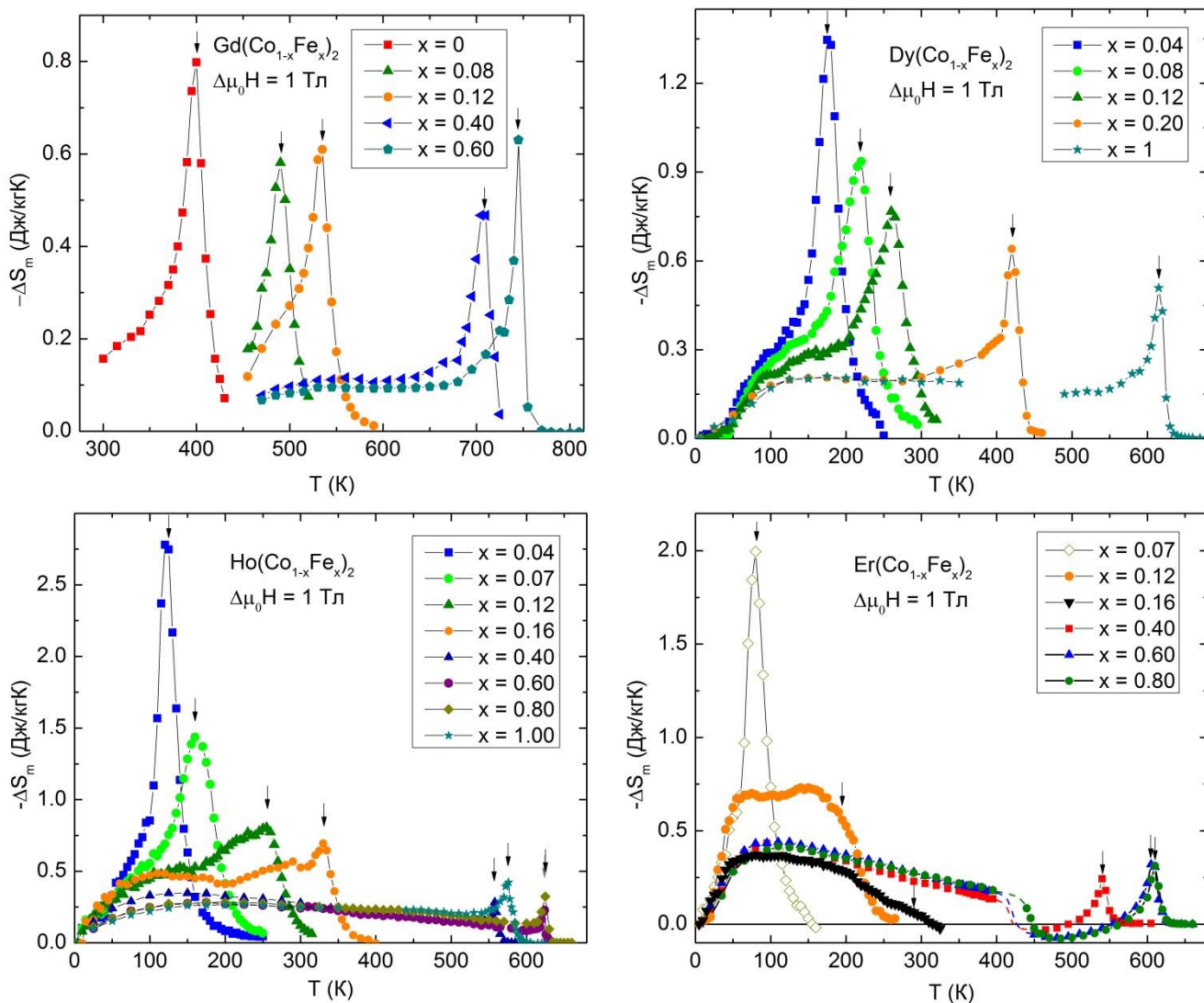


Рисунок 9 – Зависимости $-\Delta S(T)$ исследуемых соединений при $\mu_0 H = (0-1)$ Тл. T_C отмечены стрелками. Пунктирная линия – экстраполяция на основе литературных данных об ErFe $_2$ [15]

Из рисунка 9 следует, что максимум температурной зависимости магнитного вклада в энтропию этих соединений расширяется в температурных областях соответствующих магнитному вкладу в теплоемкость $C_{mag}(T)$. Для количественной оценки ширины максимума $\Delta S_m(T)$ используется величина ΔT_{FWHM} , которая равна ширине температурного диапазона на половине высоты максимума ΔS_m (рисунок 10). Наименьшее и наибольшее значения температуры на половине высоты максимума зависимости $\Delta S_m(T)$ обозначаются как T_{cold} и T_{hot} .

На рисунке 10 представлены температурные зависимости изменения магнитной части энтропии в различных полях для образца $\text{Ho}(\text{Fe}_{0.12}\text{Co}_{0.88})_2$, приведенные к значению изменения энтропии в точке Кюри ($\Delta S_m/\Delta S_{T_c}$). Из рисунка видно, что увеличение значений магнитного поля приводит к более быстрому увеличению значений ΔS_m в низкотемпературной области по сравнению с таковым в T_c . Различие полевых зависимостей ΔS_m в районе T_c и низкотемпературной области указывает на разную природу МКЭ в этих областях; в первом случае происходит переход из магнитоупорядоченного в неупорядоченное состояние, во втором – преимущественно за счет понижения степени магнитного порядка в подсистеме R-ионов.

Из рисунка 9 следует, что форма температурных зависимостей ΔS_m железозамещенных соединений RCO_2 сильно зависит не только от концентрации железа (x), но и от атомного номера редкоземельного металла. Наглядно зависимость формы $\Delta S_m(T)$ от сорта редкоземельного металла (РЗМ) представлена на рисунке 11. Данную зависимость можно объяснить тем, что с ростом атомного номера R энергия межподрешеточного обменного взаимодействия (R-3d) уменьшается по причине уменьшения спинового момента 4f- электронной оболочки, от Gd к Er [22]. В этой связи, степень магнитного разупорядочения подсистемы R-атомов при одной и той же температуре будет

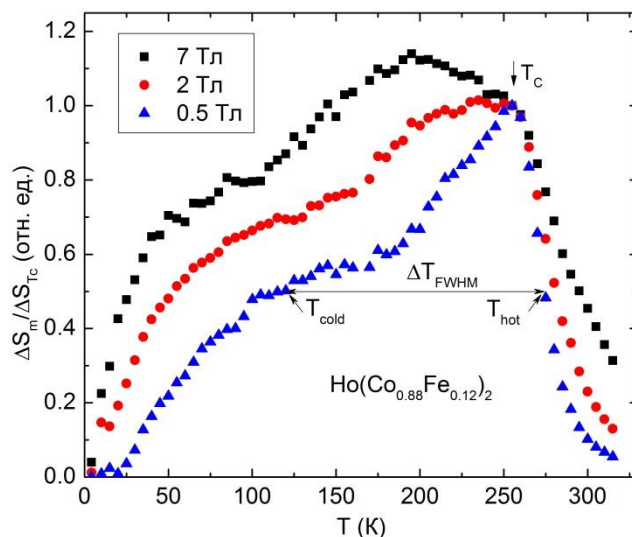


Рисунок 10 – Температурные зависимости изменения магнитной части энтропии, приведенной к значению в температуре Кюри $\Delta S_m/\Delta S_{T_c}(T)$ для $\text{Ho}(\text{Co}_{0.88}\text{Fe}_{0.12})_2$ в различных магнитных полях $\mu_0 H$

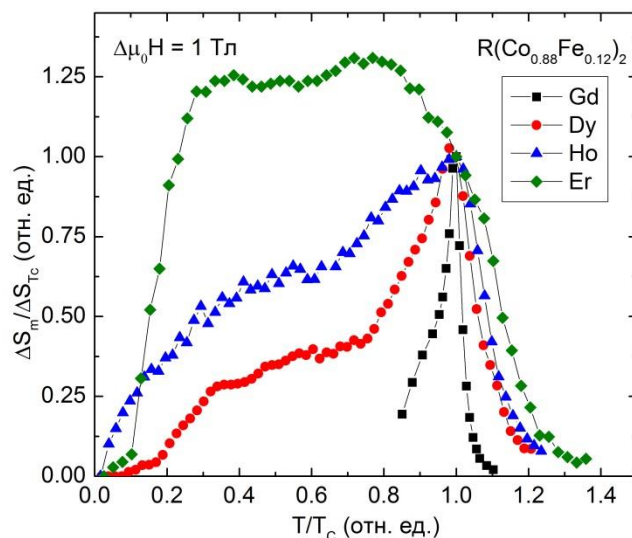


Рисунок 11 – Температурные зависимости изменения магнитной части энтропии, приведенной к значению в температуре Кюри $\Delta S_m/\Delta S_{T_c}(T)$ для $\text{R}(\text{Co}_{0.88}\text{Fe}_{0.12})_2$ в магнитном поле $\mu_0 H = 1$ Тл

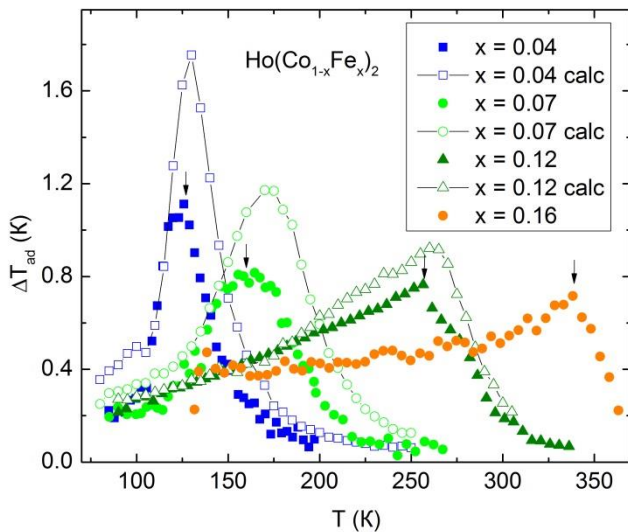


Рисунок 12 – Температурные зависимости ΔT_{ad} (заполненные символы) и ΔT_{calc} (полые символы) соединений $\text{Ho}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$. Стрелками отмечены T_C

наибольшая для составов с Er, где самый «слабый» межподрешеточный обмен, что отражается в наиболее сильном отклике R- магнитной подрешетки (соединений с Er) на изменение индукции внешнего магнитного поля. То есть, аномалии магнитных и магнито-тепловых свойств в таких объектах более ярко выражены.

На рисунке 12 представлена температурная зависимость адиабатического изменения температуры в соединениях $\text{Ho}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$, определенного как прямым измерением (ΔT_{ad}) в магнитном поле $\Delta\mu_0 H = 1.75$ Тл, так и расчетом (ΔT_{calc}) для магнитного поля $\Delta\mu_0 H = 1.5$ Тл, по формуле [21]:

$$\Delta T_{calc}(T) = - \frac{T}{C_{P,H}(T)} \Delta S_{m,H}(T) \quad (3)$$

где $C_{P,H}$ – теплоемкость образцов в постоянном магнитном поле, ΔS_m – изменение магнитной части энтропии при $\Delta\mu_0 H$. Ввиду отсутствия данных $C_{P,H}$ в постоянном магнитном поле $\mu_0 H = 1.5$ Тл расчет ΔT_{calc} был проведен с использованием данных $C_{P,H}$ при $\mu_0 H = 0$.

Полученные зависимости $\Delta T_{ad}(T)$ демонстрируют наличие МКЭ в широком температурном диапазоне, также как на зависимостях $\Delta S_m(T)$, величина ΔT_{FWHM} зависимостей $\Delta T_{ad}(T)$ увеличивается с ростом концентрации железа (x). Формы температурных зависимостей ΔT_{ad} и ΔS_m достаточно хорошо коррелируют между собой. Отличия формы на зависимостях $\Delta S_m(T)$ и $\Delta T_{ad}(T)$ преимущественно наблюдаются в области низких температур.

Из полученных данных следует, что в приведенных квазибинарных соединениях с ростом температуры Кюри имеется общая тенденция к уменьшению величины $-\Delta S_{max}$, и одновременному росту величины ΔT_{FWHM} . Сравнение полученных значений ΔS_m , ΔT_{FWHM} и хладоемкости (q) [21] (таблица 1) с таковыми для гадолиния и родственных соединений с железом, показало, что с точки зрения создания магнитной холодильной машины для охлаждения до низких температур, например сжижение природного газа до температуры 110 К, в качестве рабочего тела МХМ можно использовать составы $\text{Ho}(\text{Co}_{0.88}\text{Fe}_{0.12})_2$ и $\text{Ho}(\text{Co}_{0.84}\text{Fe}_{0.16})_2$, способные работать от комнатной температуры до температуры кипения жидкого водорода.

В пятой главе описана кристаллическая структура, магнитные и магнито-тепловые свойства соединений $\text{Gd}(\text{Ni-T})_2$, где $T = \text{Fe}, \text{Co}$. Представлены результаты измерения температурных зависимостей теплоемкости, температурных и полевых зависимостей изменения магнитной части энтропии и температурных зависимостей адиабатического изменения температуры. Произведено сравнение магнитокалорических свойств $\text{Gd}(\text{Ni-Fe})_2$ с $\text{Gd}(\text{Co-Fe})_2$ и с $\text{Gd}(\text{Ni-Co})_2$. Проведена

Таблица 1 – Температура Кюри (T_C), максимальное изменение магнитной части энтропии ($-\Delta S_{max}$), хладоемкость (q) и значения T_{cold} , T_{hot} и ΔT_{FWHM} для некоторых образцов R(Co-Fe)₂, родственных соединений и металлического гадолиния при изменении магнитного поля в $\Delta\mu_0H$

Состав	T_C , К	$\Delta\mu_0H$, Тл	$-\Delta S_{max}$, Дж/кгК	q , Дж/кг	$T_{cold}-T_{hot}$, К	ΔT_{FWHM} , К	Ссылка
Er(Co _{0.88} Fe _{0.012}) ₂	195	5	3.7	381	120-255	135	
Dy(Co _{0.92} Fe _{0.08}) ₂	219	5	3.1	368	110-275	165	
Ho(Co _{0.88} Fe _{0.12}) ₂	256	5	2.8	583	35-290	245	
Ho(Co _{0.84} Fe _{0.16}) ₂	338	5	2.1	610	25-360	335	
Ho(Al _{0.20} Fe _{0.80}) ₂	283	4	1.8	≈ 450	39-331	292	[6]
Ho(Ni _{0.90} Fe _{0.10}) ₂	124	5	6.0	≈ 477	14-120	106	[7]
Tb(Co _{0.97} Fe _{0.03}) ₂	272	5	3.9	299	216-305	89	[8]
Gd	294	5	9.5	≈ 499	255-325	70	[8, 21]

оценка применимости соединений Gd(Ni-Fe)₂ как материалов для изготовления рабочих тел магнитных холодильных устройств.

Анализ рентгенограмм образцов соединений Gd(Ni_{1-x}Fe_x)₂ (рисунок 13) показал, что доля побочной фазы Gd₂O₃ менее 2-3 % и образцы можно считать однофазными. На рентгенограмме соединения GdNi₂ присутствуют пики, соответствующие сверхструктуре, описываемой пространственной группой *F*-43*m*.

Магнитная однофазность образцов была подтверждена терромагнитным анализом, проведенным во внешнем магнитном поле с индукцией 0.1 Тл.

На температурных зависимостях высокополевой восприимчивости $\chi_{hf}(T)$ соединений Gd(Ni-Fe)₂ помимо максимума высокополевой восприимчивости, наблюдаемого около T_C , имеется некоторая особенность в форме пика или изгиба в области температур ~ 100 К. Данная особенность может быть связана с резким магнитным разупорядочением Gd- подрешетки при достижении данной температуры и ее реакцией на приложенное внешнее магнитное поле вследствие слабого обменного взаимодействия между подрешетками R и 3d-ионов.

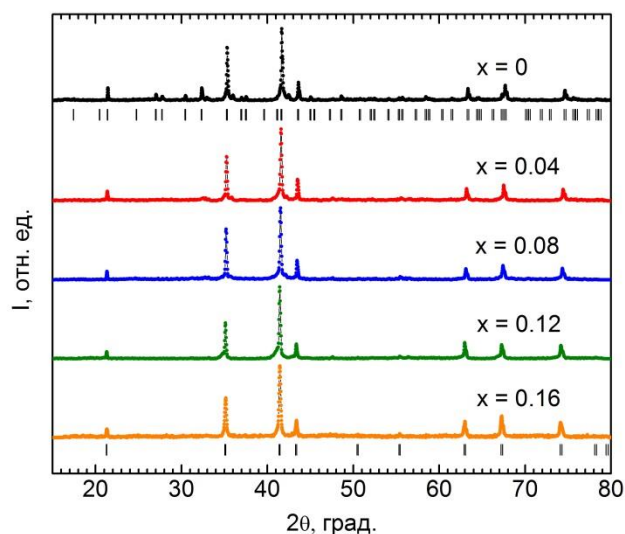


Рисунок 13 – Нормированные рентгенограммы порошковых образцов соединений Gd(Ni_{1-x}Fe_x)₂, измеренные при комнатной температуре

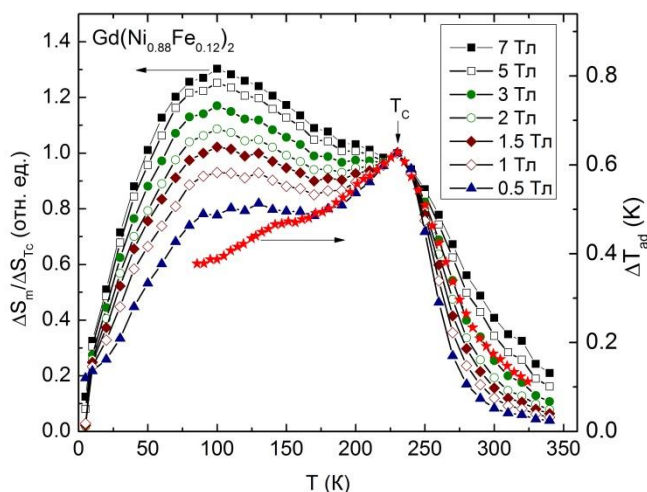


Рисунок 14 – Температурные зависимости изменения магнитной части энтропии в приведенных единицах ($\Delta S_m/\Delta S_{T_c}$) и ΔT_{ad} для $Gd(Ni_{0.88}Fe_{0.12})_2$

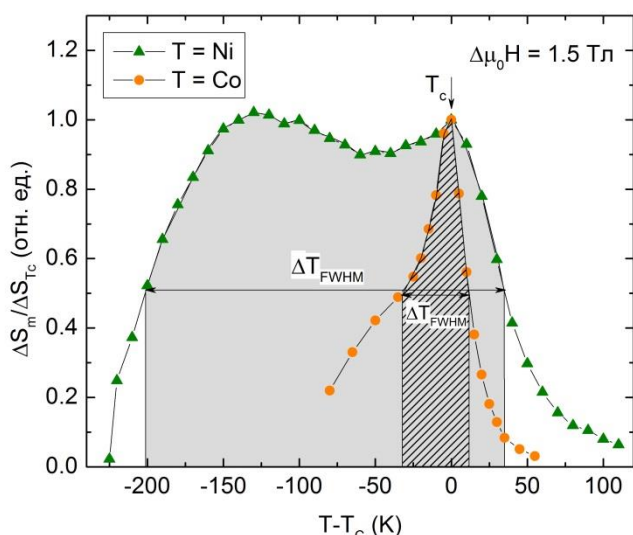


Рисунок 15 – Температурные зависимости изменения магнитной части энтропии ΔS_m в относительных единицах для соединений $Gd(T_{0.88}Fe_{0.12})_2$, где $T = Co, Ni$

ΔS_m в T_c увеличивается медленнее, чем при температуре низкотемпературного максимума. Данная особенность наглядно продемонстрирована на рисунке 14 для состава $Gd(Ni_{0.88}Fe_{0.12})_2$. Этот факт под твер ждает различие механизмов возникновения МКЭ в этих областях. В районе 100 К – магнитное разупорядочение R подрешетки, а в T_c – переход из ферри- в парамагнитное состояние обеих магнитных подсистем.

С практической точки зрения можно выделить квазибинарное соединение $Gd(Ni_{0.84}Fe_{0.16})_2$, которое, как и составы $Ho(Co_{0.88}Fe_{0.12})_2$ и $Ho(Co_{0.84}Fe_{0.16})_2$, может рассматриваться как потенциальный материал для изготовления рабочих тел магнитных холодильных машин, работающих в диапазоне от комнатной температуры до низких температур, вплоть до температуры кипения жидкого водорода.

Из полученных значений $C_{mag}(T)$ соединений $Gd(Ni-Fe)_2$ видно, что в отличие от зависимости $C_{mag}(T)$ $GdNi_2$, где наблюдается острый пик теплоемкости в окрестности температуры Кюри, на зависимостях $C_{mag}(T)$ железосодержащих соединений такой пик отсутствует. Сравнение температурных зависимостей магнитного вклада в теплоемкость $Gd(Ni-Fe)_2$ и $Ho(Co-Fe)_2$ для разных x показало, что в соединениях с Ni пик $C_{mag}(T)$ трансформируется в плато уже при 4 ат. % железа, при этом в соединениях, содержащих Co, при той же концентрации железа наблюдается типичная λ -аномалия. Это может означать, что в данных соединениях межподрешеточный обмен значительно слабее, чем в соединениях $R(Co-Fe)_2$ вследствие чего, существенное понижение степени магнитного порядка в подрешетке Gd-атомов происходит в более широком диапазоне температур.

Из серии кривых намагничивания были рассчитаны магнитные вклады в энтропию соединений $Gd(Ni_{1-x}Fe_x)_2$ по формуле 2. На температурных зависимостях ΔS_m всех железосодержащих соединений максимальные значения ΔS_m реализуются в районе температур ~ 100 К, а не при T_c . При увеличении индукции магнитного поля, значение

На рентгенограмме образца соединения $Gd(Ni_{0.75}Co_{0.25})_2$ присутствуют все пики соответствующие сверхструктуре описываемой пространственной группой $F-43m$. Соединения с большим содержанием Co имеют структуру типа $MgCu_2$ с пространственной группой $Fd-3m$. О наличии сверхструктуры в тройных соединениях типа $R(Ni-Co)_2$ ранее не сообщалось.

Сравнение температурных зависимостей адиабатического изменения температуры соединений $Gd(Ni-Fe)_2$ и $Gd(Ni-Co)_2$ показало, что в соединениях $Gd(Ni-Co)_2$ при всех реализованных значениях x , значения ΔT_{ad} , ΔT_{FWHM} и q остаются практически неизменными. При этом значения ΔT_{FWHM} и q $Gd(Ni-Fe)_2$ увеличиваются с ростом температуры Кюри при постоянных значениях ΔT_{ad} в T_C .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ниже приведены обобщенные результаты и выводы по диссертационной работе:

1. Установлено, что во всех исследованных соединениях $R(Co_{1-x}Fe_x)_2$ с увеличением концентрации железа (x) наблюдается рост параметра кристаллической решетки (a) и в диапазоне $x = 0-0.80$ температуры Кюри (T_C). В соединениях с Dy, Ho, и Er даже небольшое (4%) замещение атомов Co на атомы Fe приводят к изменению рода магнитного фазового перехода, из ферри- в парамагнитное состояние, с первого на второй, что связано с формированием сильного ферромагнетизма в 3d- подрешетке. Все соединения с Gd испытывают магнитный фазовый переход второго рода.

2. Обнаружено, что на температурных зависимостях высокополевой восприимчивости $\chi_{hf}(T)$ соединений $R(T_{1-x}Fe_x)_2$, где $R = Gd, Dy, Ho, Er, T = Co, Ni$, при замещении T-элемента железом появляется помимо максимума в области T_C , второй низкотемпературный максимум. Его появление связывается с ориентационным упорядочением внешним магнитным полем магнитных моментов атомов R-подрешетки, частично разрушенного тепловыми флуктуациями вследствие слабого межподрешеточного R-3d обменного взаимодействия. Более быстрое магнитное разупорядочение R-подрешетки относительно 3d-подрешетки подтверждено нейтронографически на примере соединения $Ho(Co_{0.88}Fe_{0.12})_2$.

3. На измеренных температурных зависимостях теплоемкости – $C_p(T)$ квазибинарных соединений с железом (кроме $Ho(Co_{0.96}Fe_{0.04})_2$) в нулевом магнитном поле, вместо типичного максимума магнитного вклада в теплоемкость – $C_{mag}(T)$ в окрестности T_C , имеют место значительный магнитный вклад в теплоемкость наблюдаемый в широкой области температур ниже T_C . Такое поведение $C_{mag}(T)$ указывает на значительное снижение степени магнитного порядка в подсистеме R-ионов исследованных соединений, в широкой области температур ниже температуры Кюри.

4. На температурных зависимостях изменения магнитной части энтропии – $\Delta S_m(T)$ квазибинарных соединений с железом обнаружено уширение максимумов $\Delta S_m(T)$ с ростом концентрации Fe. Кроме того, с увеличением содержания железа на данных зависимостях появляется дополнительный низкотемпературный мак-

симум. Аналогичное уширение максимумов экспериментально обнаружено при прямом измерении адиабатического изменения температуры (ΔT_{ad}).

5. Установлено, что ширина температурного интервала на половине высоты максимума зависимостей $\Delta S_m(T)$ и $\Delta T_{ad}(T)$, обозначаемая как ΔT_{FWHM} , в соединениях $R(T_{1-x}Fe_x)_2$ увеличивается как с ростом величины внешнего магнитного поля, так и с ростом содержания железа (x). Увеличение атомного номера R- элемента (от Gd к Er) при неизменном содержании железа (x), также расширяет интервал ΔT_{FWHM} .

6. Установлено, что в соединениях $Gd(Ni-Fe)_2$ наблюдаемые аномалии на температурных зависимостях теплоемкости и параметров МКЭ более ярко выражены, чем в других системах, что может быть связано с меньшей энергией обменного взаимодействия R-Ni, по сравнению с R-Co. В целом, выявленные особенности температурных изменений $\Delta S_m(T)$, $C_p(T)$ и $\Delta T_{ad}(T)$ у всех изученных соединений с железом можно качественно интерпретировать в рамках модели «слабой магнитной подрешетки» К.П. Белова.

7. Произведены расчеты хладоемкости – (q) и величины ΔT_{FWHM} у образцов исследованных соединений типа $R(T_{1-x}Fe_x)_2$, где $T = Co, Ni$. Найдено, что величины q и ΔT_{FWHM} соединений $Ho(Co_{0.88}Fe_{0.12})_2$, $Ho(Co_{0.84}Fe_{0.16})_2$ и $Gd(Ni_{1-x}Fe_x)_2$ ($x = 0.04-0.16$) превышают аналогичные параметры для металлического Gd. Это позволяет их отнести к разряду перспективных материалов для изготовления рабочих тел магнитных холодильных устройств (рефрижераторов) функционирующих в районе комнатной и ниже температур.

Рекомендации

Полученные результаты являются фундаментальным базисом в поиске причин возникновения уширенных пиков магнитного вклада в теплоемкость и магнитокалорического эффекта в квазибинарных соединениях типа RT_2 , где R – тяжелые редкоземельные металлы, T – 3d переходные металлы, и могут быть использованы для описания природы вышеописанных явлений.

Перспективы дальнейшей разработки темы

Развитием данной темы может стать, во-первых, продолжение исследования магнитных и магнитотепловых свойств квазибинарных соединений типа $R(T-Fe)_2$, в том числе исследование магнитной структуры методом нейтронографического анализа. Во-вторых, синтез и исследование магнитных и магнитотепловых свойств новых квазибинарных соединений типа $R-R'(T-Fe)_2$, с целью выявления роли подрешеток в формировании особенностей вышеописанных свойств в квазибинарных соединениях RT_2 с железом.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Научные статьи в рецензируемых журналах и изданиях входящих в перечень ВАК РФ:

1. Anikin M.S., Tarasov E.N., Kudrevatykh N.V., Osadchenko V.H., Zinin A.V. About the role of Fe-ions in the formation of magnetocaloric effect in $Ho(Co_{1-x}Fe_x)_2$ compounds // Acta Phys. Pol., A. – 2015. – V. 127. – PP. 635-637; 0.36 п.л. / 0.07 п.л. (Scopus, Web of Science).

2. Anikin M.S., Tarasov E.N., Kudrevatykh N.V., Zinin A.V. Unusual temperature dependence of the magnetocaloric effect in the Dy(Co_{1-x}Fe_x)₂ (x = 0.10; 0.15) compounds // *Sol St Phen.* – 2015. – V. 233-234. – PP. 247-250; 0.45 п.л. / 0.11 п.л. (Scopus).
3. Anikin M.S., Tarasov E.N., Kudrevatykh N.V., Inishev A.A., Zinin A.V., Teplykh A.E., Pirogov A.N. Magnetic structure and magnetocaloric properties of Ho(Co_{1-x}Fe_x)₂ quasibinary intermetallic compounds // *Physcs Proc.* – 2015. – V. 75. – PP. 1198-1206; 1.04 п.л. / 0.15 п.л. (Scopus, Web of Science).
4. Anikin M.S., Tarasov E.N., Kudrevatykh N.V., Inishev A.A., Semkin M.A., Volegov A.S., Zinin A.V. Features of magnetic and thermal properties of R(Co_{1-x}Fe_x)₂ (x ≤ 0.16) quasibinary compounds with R = Dy, Ho, Er // *J Magn Magn Mater.* – 2016. – V. 418. – PP. 181–187; 0.81 п.л. / 0.12 п.л. (Scopus, Web of Science).
5. Anikin M.S., Tarasov E.N., Kudrevatykh N.V., Semkin M.A., Volegov A.S., Inishev A.A., Zinin A.V. Features of Magnetocaloric Effect in Er(Co-Fe)₂ Laves phases // *KnE Materials Science.* – 2016. – PP. 5-10; 0.69 п.л. / 0.10 п.л. (Web of Science).
6. Anikin M.S., Tarasov E.N., Kudrevatykh N.V., Semkin M.A., Volegov A.S., Inishev A.A., Zinin A.V. Features of magnetocaloric effect in rare-earth based R(Co-Fe)₂ Laves phases, with R = Ho, Er // *Refr Sci T.* – 2016. – PP. 236-239; 0.46 п.л. / 0.06 п.л. (Scopus, Web of Science).
7. Anikin M.S., Tarasov E.N., Kudrevatykh N.V., Inishev A.A., Semkin M.A., Volegov A.S., Zinin A.V. Magnetic and magnetocaloric properties of Gd(Ni_{1-x}Fe_x)₂ quasi-binary Laves phases with x = 0.04 ÷ 0.16 // *J Magn Magn Mater.* – 2018. – V. 449. – PP. 353–359; 0.81 п.л. / 0.12 п.л. (Scopus, Web of Science).

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brown, V. Magnetic heat pumping near room temperature / V. Brown // *J. Appl. Phys.* – 1976. – V. 47. – P. 3673-3680.
2. Yu, B. A review of magnetic refrigerator and heat pump prototypes built before the year / B. Yu, M. Liu, P. W. Egolf, A. Kitanovski // *Int J Refrig.* – 2010. V. 33. – P. 1029 – 1060.
3. Taylor, K.N.R. Intermetallic rare-earth compounds / K.N.R. Taylor // *Adv Phys.* – 1971. – V. 20. – P. 551-660.
4. Clark, A.E. Magnetostrictive RFe₂ intermetallic compounds // *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare-Earth.* – Amsterdam: North-Holland publishing company, 1979. – P. 231-258.
5. Nikitin, S.A. Magnetocaloric effect in HoCo₂ compound / S.A. Nikitin and A.M. Tishin // *Cryogenics.* – 1991. – V. 31. – P. 166-167.
6. Mican, S. Magnetism and large magnetocaloric effect in HoFe_{2-x}Al_x / S. Mican, D. Benea, R. Tetean // *J Alloy Compd.* – 2013. – V. 549. – P. 64-69.
7. Singh, N. K. Anomalous magnetocaloric effect and magnetoresistance in Ho(Ni,Fe)₂ compounds / N. K. Singh, S. Agarwal, K. G. Suresh, R. Nirmala, A. K. Nigam, S. K. Malik // *Phys Rev B.* – 2005. – V. 72. – P. 014452.
8. 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 // Phys Rev B. – 2010. – V. 81. – P. 174402.

9. Hadimani, R.L. Determination of Curie temperature by Arrott plot technique in $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ for $x > 0.575$ / R.L. Hadimani, Y. Melikhov, J.E. Snyder, D.C. Jiles // J Magn Magn Mater. – 2008. – V. 320. – P. e696–e698.

10. Balli, M. A study of magnetism and magnetocaloric effect in $Ho_{1-x}Tb_xCo_2$ compounds / M. Balli, D. Fruchart, D. Gignoux // J Magn Magn Mater. – 2007. – V. 314. – P. 16-20.

11. Gignoux, D. Magnetic properties of single crystals of $GdCo_2$, $HoNi_2$, and $HoCo_2$ / D. Gignoux, F. Givord, R. Lemaire // Phys rev B. – 1975. – V. 12. – P. 3878-3884.

12. Андреев, А.В. Влияние 3d-металла на магнитные свойства квазибинарных редкоземельных интерметаллидов $Er(Fe_{1-x}Co_x)_2$ / А.В. Андреев, А.В. Дерягин, М.С. Задворкин, В.Н. Москалев, Е.В. Синицин // ФММ. – 1985. – Т. 59. – С. 481-488.

13. Никитин, С.А. Магнитная структура в кристаллических и аморфных материалах / С.А. Никитин // СОЖ. – 1997. – V. 11. – P. 87-95.

14. Казаков, А.А. Намагничивание двухподрешеточных анизотропных ферромагнетиков / А.А. Казаков, В.А. Реймер, А.В. Дерягин, Н.В. Кудреватых // ФТТ. – 1976. – V. 18. – P. 284.

15. Андреев, А.С. Магнитокалорические эффекты в редкоземельных магнетиках / А.С. Андреев, К.П. Белов, С.А. Никитин, А.М. Тишин // УФН. – 1989. Т. 158, В. 4. – С. 553-579.

16. Белов, К.П. Ферримагнетики со «слабой» магнитной подрешеткой / К.П. Белов // УФН. 1996. – Т. 166. – С. 669-681.

17. Moon, R. Magnetic structure of rare-earth-cobalt (RCo_2) intermetallic compounds / R. Moon, W.C. Koehler, J. Farrel // J. Appl. Phys. – 1965. – V. 36. – P. 978.

18. Moreau, J.M. Neutron diffraction study of the Ho-Fe system // J.M. Moreau, C. Michel, M. Simmons, T.J. O'keefe, W.J. James // J. Phys. Colloques. – 1971. – V. 32. – P. C1-670-C1-671.

19. Zhang, H. Large magnetocaloric effects of $RFeSi$ ($R = Tb$ and Dy) compounds for magnetic refrigeration in nitrogen and natural gas liquefaction / H. Zhang, Y. J. Sun, E. Niu, L. H. Yang, J. Shen, F. X. Hu, J. R. Sun, B. G. Shen // Appl Phys Lett. – 2013. – V. 103. – P. 202412.

20. Chzhan, V.B. Effect of Tb and Al substitution within the rare earth and cobalt sublattices on magnetothermal properties of $Dy_{0.5}Ho_{0.5}Co_2$ / V.B. Chzhan, E.A. Tereshina, A.B. Mikhailova, G.A. Politova, I.S. Tereshina, V.I. Kozlov, J. C ´ wik, K. Nenkov, O.A. Alekseeva, A.V. Filimonov // J. Magn. Magn. Mater. – 2017. – V. 432. – P. 461-465.

21. Gschneidner Jr., K.A. Magnetocaloric materials / K.A. Gschneidner Jr., V.K. Pecharsky // Annu. Rev. Mater. Sci. – 2000. – V. 30. – P. 387-429.

22. Belorizky, E. Evidence in rare-earth - transition metal intermetallics for a systematic dependence of R - M exchange interaction on the nature of the R atom / E. Belorizky, M.E. Fremy, J.P. Gavigan, D. Givord, H.S Li // J. Appl. Phys., 1987, v. 61, p. 3971-3973.