

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М. В. ЛОМОНОСОВА

---

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Ильин Максим Игоревич

**МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ОКРЕСТНОСТИ ФАЗОВЫХ  
ПЕРЕХОДОВ ПЕРВОГО РОДА В СОЕДИНЕНИЯХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ  
И ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Специальность 01.04.11 - физика магнитных явлений

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Москва – 2006

Работа выполнена на кафедре общей физики и магнитоупорядоченных сред физического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова

Научные руководители: доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник А. М. Тишин, физический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова.

Официальные  
оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор А. С. Лилеев, Московский государственный институт стали и сплавов

кандидат физико-математических наук, научный сотрудник Е. А. Овченков, физический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова.

Ведущая организация: Институт земного магнетизма, ионосферы и распространения радиоволн РАН

Защита состоится “16” марта 2006 г. в 15<sup>30</sup> часов на заседании Диссертационного Совета К 501.001.02 в Московском государственном университете им. М. В. Ломоносова по адресу: 119992, ГСП-2, Москва, Ленинские горы, МГУ им. М. В. Ломоносова, физический факультет, аудитория ЮФА.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке физического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова.

Автореферат разослан “16” февраля 2006 г.

Ученый секретарь  
Диссертационного Совета К 501.001.02  
в МГУ им. М. В. Ломоносова  
кандидат физико-математических наук

И. А. Никанорова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.

**Актуальность темы.** Изучение магнитокалорического эффекта (МКЭ), наблюдающегося в различных материалах под действием магнитного поля, является актуальной задачей физики конденсированных сред по нескольким причинам. Во-первых, исследования магнитокалорических свойств в комплексе с исследованиями других свойств материала позволяет получить дополнительные сведения о природе магнитного упорядоченного состояния, взаимосвязи магнитных, упругих и тепловых характеристик. Во-вторых, т. к. наибольших значений величина МКЭ достигает в окрестности фазовых переходов, исследования магнитокалорического эффекта тесно связаны с изучением поведения различных свойств твердого тела вблизи фазового перехода. Более того, получить адекватное представление о причинах, вызывающих появление тех или иных значений магнитокалорического эффекта, зачастую можно лишь разобравшись в механизме соответствующего фазового перехода. Таким образом, изучение магнитокалорического эффекта оказывается тесно связанным с развитием физики фазовых переходов и критических явлений. И наконец, существенным фактором, стимулирующим исследования в области магнитокалорических свойств твердых тел, является возможность практического применения МКЭ. В первую очередь это связано с тем, что в последние годы предложены эффективные термодинамические циклы и разработана конструкция, в которых магнитокалорические материалы выступают в роли рабочего тела магнитных холодильных машин. Это позволяет отказаться от использования экологически небезопасных хладагентов, упростить и существенно повысить надежность конструкции холодильных устройств, добиться существенного снижения потребления ими электрической энергии.

В 1999 году компанией American Astronautic Corporation были продемонстрированы рабочие экземпляры магнитного холодильного устройства, предназначенного для работы при комнатной температуре, развивающего мощность 120 - 600 Вт при использовании магнитных полей до 50 кЭ, создающего разность температур 10 - 38 К и имеющего КПД 60 - 20%.

В качестве рабочего тела в этой установке использовался гадолиний. Однако стоимость этого редкоземельного элемента высока, что делает производство подобных изделий нерентабельным. Чтобы производство оказалось коммерчески оправданным, необходимо создать материал, превосходящий гадолиний по величине МКЭ, но при этом существенно более дешевый. В ходе исследований, предпринятых в последние годы, были определены три основных группы материалов, которые могли бы быть использованы в качестве рабочего тела магнитных холодильных установок, работающих в диапазоне комнатных температур. Это соединения на основе  $Gd_5(Si_xGe_{1-x})$ ,  $MnFe(P_xAs_{1-x})$  и  $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$ . Во всех этих материалах на основе косвенных данных было предсказано существование высоких значений МКЭ. Общей особенностью этих соединений является то, что в них магнитокалорический эффект достигает максимальной величины в окрестности фазовых переходов первого рода, индуцированных внешним магнитным полем.

**Цель работы.** Целью настоящей работы было изучение поведения магнитных и тепловых свойств ряда соединений редкоземельных и переходных металлов в окрестности фазовых переходов первого рода, интерпретация полученных результатов в рамках соответствующих феноменологических моделей и определение вкладов различных физических механизмов в наблюдаемую величину МКЭ.

**Научная новизна.** Новизна работы состоит в том, что в ней впервые проведены прямые измерения МКЭ в образцах, принадлежащих к группе новых, наиболее перспективных материалов, предлагаемых для использования в качестве рабочего тела магнитных холодильных установок. Кроме того, в отличие от других работ той же тематики, в настоящей диссертации определены те физические процессы, сопровождающие магнитные фазовые переходы первого рода, которые в большей мере влияют на величину МКЭ.

**Практическая значимость.** Полученные в ходе работы сведения о величинах магнитокалорического эффекта позволяют рассматривать соединения  $Gd_5(Si_xGe_{1-x})$ ,  $MnFe(P_xAs_{1-x})$  и  $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$  как перспективные для

использования в качестве рабочего тела магнитных холодильных машин, предназначенных для получения температур, близких к комнатным. Кроме того, проведенное исследование вкладов различных процессов в общую величину МКЭ показало, в каком направлении необходимо модифицировать свойства образцов для получения больших значений МКЭ.

**Апробация работы.** Основные результаты, полученные в диссертации, докладывались на международных и всероссийских конференциях: Joint European Magnetic Symposia JEMS-04, Дрезден, (2004); Московском международном симпозиуме по магнетизму МИСМ-05, Москва, (2005); XVII и XIX Международных школах-семинарах "Новые магнитные материалы микроэлектроники", Москва, (2000, 2004); Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам "Ломоносов-2005", Москва, (2005);

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 6 научных статей и тезисы 5 докладов на научных конференциях (всего 11 печатных работ).

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, обсуждения и заключения. Работа изложена на 126 страницах машинописного текста, включая 49 рисунков.

#### КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

Во **введении** сформулирована цель работы и обоснована актуальность темы. Также указаны научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В **первой главе** оговорено, что в работе термин МКЭ используется как для обозначения адиабатического изменения температуры, так и для обозначения изотермического изменения энтропии. Сделан обзор литературных данных, относящихся к теме диссертации. Приведены различные термодинамические соотношения, позволяющие рассчитать величину МКЭ по результатам измерений таких параметров образца, как намагниченность и теплоемкость. Также рассмотрен полуфеноменологический подход, позволяющий вычислять

величину МКЭ на основе модельных термодинамических потенциалов системы. Далее в рамках этого подхода обсуждаются магнитные фазовые переходы первого рода типа порядок-порядок и порядок-беспорядок. В качестве примеров переходов типа порядок-порядок рассматриваются спин-переориентационные переходы в одноподрешеточных кубических ферромагнетиках и метамагнитные переходы в одноосных антиферромагнетиках. Приводятся известные модельные термодинамические потенциалы таких систем, а также рассчитанные на их основе величины изменения энтропии при фазовых переходах.

В качестве примеров переходов типа порядок-беспорядок рассматриваются переходы парамагнетик-ферромагнетик. Приводятся сведения о моделях, в рамках которых такой переход может быть фазовым переходом первого рода. В частности, обсуждаются магнитострикционная модель Бина-Родбела и модель метамагнетизма коллективизированных электронов (зонный метамагнетизм). Приводятся соответствующие термодинамические потенциалы и результаты расчетов скрытой теплоты переходов. Также дается обзор известных экспериментальных данных о величине МКЭ, сопровождающего такие магнитные фазовые переходы первого рода.

Во **второй главе** диссертации описаны методы изготовления и аттестации образцов. Приведена информация о методиках экспериментов и использованном оборудовании.

В процессе работы над диссертацией были изучены следующие образцы:

- $Gd_5(Si_{1.95}Ge_{2.05})$
- $HoAl_2$
- $Gd_2In$
- $LaFe_{11.7}Si_{1.3}$
- $LaFe_{11.2}Co_{0.7}Si_{1.1}$
- $MnFe(P_{0.45}As_{0.55})$
- $MnFe(P_{0.47}As_{0.53})$
- $Mn_{1.1}Fe_{0.9}(P_{0.47}As_{0.53})$
- $Sm_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$

Поликристаллический образец  $Gd_5(Si_{1.95}Ge_{2.05})$  был изготовлен в Ames Laboratory, Iowa State University, USA, методом дуговой плавки на медном водоохлаждаемом поду в атмосфере аргона с последующим отжигом в гелиевой атмосфере при температуре 1270 К на протяжении трех суток. Для его приготовления использовались высокочистые компоненты (Gd 99.95 вес. %, Si и Ge 99.99 вес. %). Поликристаллические образцы  $HoAl_2$ ,  $Gd_2In$  также были изготовлены в Ames Laboratory тем же методом дуговой плавки в атмосфере аргона с последующим отжигом при температуре 900 К в течение суток. Исходными компонентами для приготовления сплавов послужили (Gd 99.95 вес. %, Al, In и Ho 99.99 вес. %). По данным рентгенофазового анализа содержание побочных фаз не превышало 2%.

Поликристаллические образцы  $LaFe_{11.7}Si_{1.3}$  и  $LaFe_{11.2}Co_{0.7}Si_{1.1}$  получены в Проблемной лаборатории магнетизма Физического института Китайской Академии Наук. Исходные компоненты соединений (чистота 99.9 вес. %), завернутые в танталовую фольгу, подвергались гомогенизирующему отжигу в откачанной вакуумной камере в течение пятидесяти дней при температуре 1323 К, затем переплавлялись при помощи электродугового нагрева в атмосфере аргона, а после закаливались в жидком азоте. Данные рентгенофазового анализа показали, что содержание побочных фаз не превышало 3%, а химический состав был проверен при помощи плазменного атомно-эмиссионного спектрометра.

Поликристаллические образцы  $MnFe(P_{0.45}As_{0.55})$ ,  $MnFe(P_{0.47}As_{0.53})$ ,  $Mn_{1.1}Fe_{0.9}(P_{0.47}As_{0.53})$  были изготовлены сотрудниками лаборатории профессора *E. Brück*, Van der Waals-Zeeman Institute, Amsterdam, The Netherlands. В качестве исходных материалов использовались соединения  $Fe_2P$  и  $FeAs_2$ , которые вместе с соответствующими количествами металлического марганца и фосфора измельчались в шаровых мельницах до мелкодисперсного состояния, а затем в атмосфере аргона запечатывались в молибденовую трубку и выдерживались при температуре 1273 К в течение 120 часов. Получившиеся в результате такой твердотельной реакции образцы подвергались впоследствии

гомогенизирующему отжигу в течение 120 часов при температуре 923 К. По данным рентгенофазового анализа, получившиеся поликристаллы содержали не более 2% побочной фазы, средний размер кристаллита – 100 нМ.

Поликристаллический образец  $Sm_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$  синтезирован на химическом факультете МГУ путем прессования осадка, выделенного в результате химической реакции, и последующим спеканием при температуре 1473 К в течение шестнадцати часов.

Прямые измерения магнитокалорического эффекта проводились в квазиadiaбатических условиях в магнитных полях до 14 кЭ, и диапазоне температур 77 – 350 К. Особенности установки позволяли получать как температурные, так и полевые зависимости величины МКЭ. Магнитное поле создавалось электромагнитом; характерное время изменения поля от 0 до 14 кЭ составляло 2 с. Температура образца контролировалась медь-константановой термопарой. Погрешность определения абсолютной температуры зависела от точности градуировки и составляла около 0.5 К. Точность определения относительного изменения температуры была не хуже 0.1 К. Относительная погрешность измерения величины магнитокалорического эффекта составляла 7%.

Намагниченность и магнитная восприимчивость образцов измерялась при помощи коммерческих моделей экстракционных магнитометров Lake Shore и Quantum Design. Заявленная производителями точность измерений составляла 2 – 3%. Погрешность измерений теплоемкости не превышала 1% в диапазоне температур 3.5 – 20 К и 0.5% в области температур от 20 К до 350 К.

В **третьей главе** приведены результаты исследования магнитных и магнитокалорических свойств соединений  $HoAl_2$  и  $Gd_2In$ , где наблюдались магнитные фазовые переходы первого рода типа порядок-порядок.

В §1 представлены результаты проведенных в настоящей работе измерений температурных и полевых зависимостей намагниченности поликристаллического образца  $Gd_2In$ , а также впервые выполненных для этой группы соединений измерений теплоемкости в магнитных полях напряженностью до 100 кЭ.



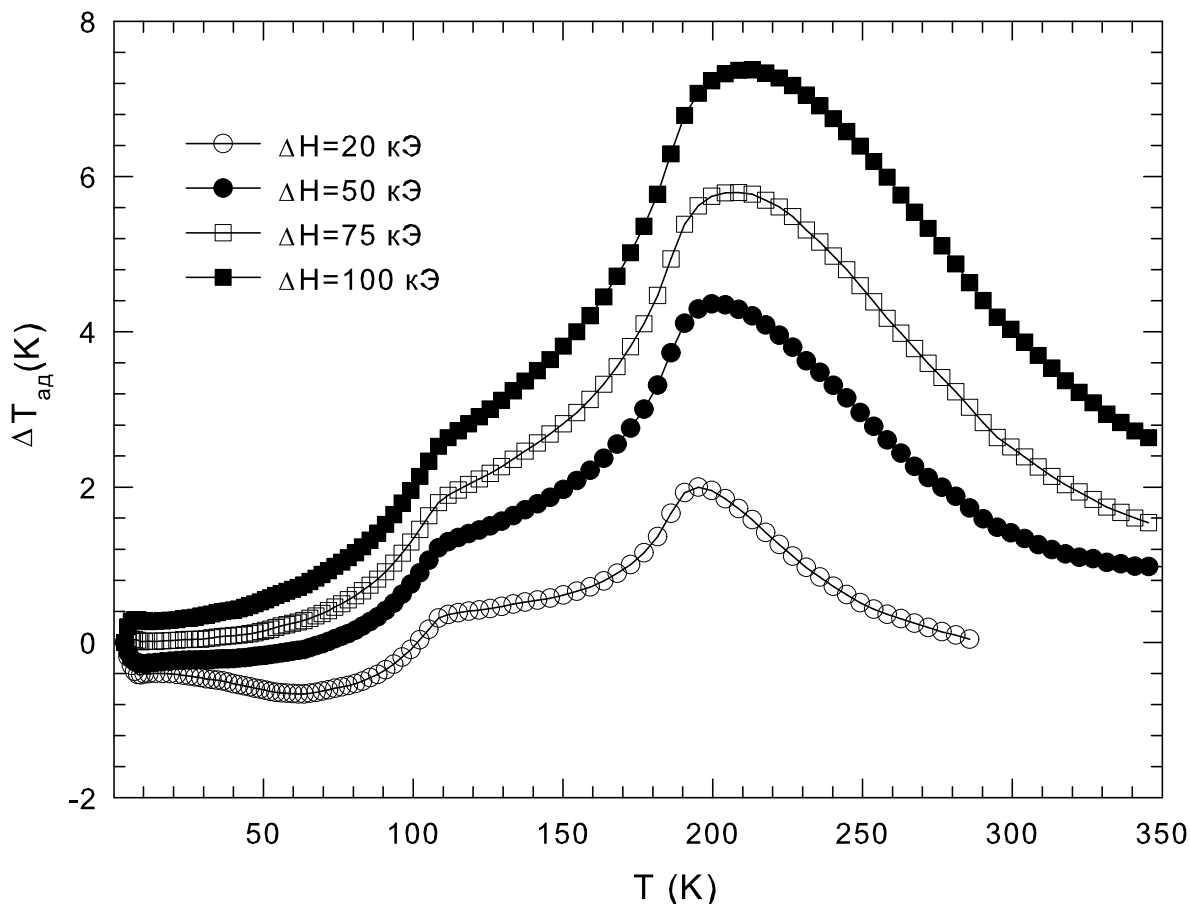


Рис. 1. Адиабатическое изменение температуры в  $Gd_2In$  под действием магнитного поля.

По этим данным были рассчитаны величины магнитокалорического эффекта, возникающего в диапазоне температур 4.2 – 350 К при увеличении напряженности магнитного поля от 0 до 100 кЭ.

Изученный образец в высокотемпературной фазе - парамагнитный. Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости возрастает линейно при температурах выше 280 К. Экстраполяция до пересечения с осью абсцисс позволила найти парамагнитную температуру Кюри, равную 230.4 К. Соответствующий эффективный магнитный момент составляет  $9.09 \mu_B$  в пересчете на атом гадолиния, что заметно превышает теоретическую оценку величины магнитного момента трехвалентного свободного иона гадолиния,

равного  $7.94 \mu_B$ . Наблюдаемые эффекты объясняются, по-видимому, тем, что зонные электроны являются частично поляризованными и дают вклад в общую намагниченность образца.

При понижении температуры в образце возникает ферромагнитное упорядочение. Температура Кюри, определяемая как точка максимально быстрого изменения намагниченности, составляет 194 К. Дальнейшее уменьшение температуры приводит к переходу в слабомагнитное состояние, связанное с возникновением антиферромагнитной структуры. В отсутствие поля переход из ферромагнитного в антиферромагнитное состояние происходит при температуре 90 К. Под действием магнитного поля антиферромагнитное упорядочение магнитных моментов нарушается. На полевых зависимостях намагниченности наблюдаются особенности, характерные для магнитного фазового перехода первого рода. При 0 К критическое поле метамагнитного перехода достигает максимального значения 8.5 кЭ. Экстраполяция полевой зависимости намагниченности в области насыщения к нулевой величине напряженности поля при температуре 5 К дает магнитный момент насыщения  $7.23 \mu_B$  на атом гадолиния.

Максимальные значения МКЭ наблюдались в окрестности точки Кюри - 194 К. Изотермическое изменение энтропии при включении магнитного поля напряженностью 100 кЭ достигало  $60 \cdot 10^4 \left( \frac{\text{эрг}}{\text{см}^3 \text{К}} \right)$ . Адиабатическое изменение температуры при росте напряженности магнитного поля от 0 до 100 кЭ составляло до 7.4 К. Величины МКЭ, рассчитанные на основе полевых зависимостей намагниченности и теплоемкости, хорошо согласуются между собой.

В области температур ниже 90 К включение магнитного поля напряженностью 20 кЭ приводит к понижению температуры и, соответственно, к росту энтропии. Такие значения магнитокалорического эффекта характерны для антиферромагнитных материалов. Следовательно, полученные экспериментальные данные по величине магнитокалорического эффекта подтверждают существование антиферромагнитной структуры в

низкотемпературной фазе, что находится в соответствии с результатами нейтронографических исследований.

В более высоких полях адиабатическое изменение температуры становится положительным. Это объясняется тем, что поле метамагнитного перехода относительно невелико, и в полях напряженностью более 50 кЭ вклад в магнитокалорический эффект от парапроцесса ферромагнитного типа превосходит вклад от разрушения антиферромагнитной структуры. Максимум на кривых в районе 190 К связан с резким увеличением восприимчивости образца в окрестности температуры Кюри, что является характерной особенностью переходов второго рода ферромагнетик-парамагнетик.

В §2 представлены результаты проведенных в настоящей работе измерений температурных и полевых зависимостей намагниченности и теплоемкости поликристаллического образца  $HoAl_2$ , а также вычисленных по этим данным величин МКЭ.

Магнитоупорядоченное состояние возникает в  $HoAl_2$  при относительно низких температурах. Температура Кюри, определяемая как точка перегиба на кривой теплоемкости, получается равной 31 К.  $\lambda$ -образный вид кривой в окрестности максимума указывает на то, что фазовый переход является переходом второго рода.

Острый, узкий максимум, наблюдаемый при 20 К на температурной зависимости теплоемкости, измеренной в отсутствие магнитного поля, соответствует происходящему в  $HoAl_2$  при этой температуре спин-переориентационному фазовому переходу. При охлаждении ниже 20 К происходит изменение направления легкого намагничивания от оси, параллельной ребру кубической кристаллической ячейки [100], к оси, параллельной диагонали грани [110].

В отсутствие магнитного поля фазовая диаграмма кубического магнетика, получающаяся путем минимизации выражения для свободной энергии:

$$\Phi = \frac{1}{4} [K_1 \sin^2 2\vartheta + (K_1 + K_2 \cos^2 \vartheta) \sin^2 2\varphi \sin^4 \vartheta], \quad (1)$$

не содержит угловой фазы, и спонтанный спин-переориентационный переход [100]-[110] является фазовым переходом первого рода. Скачок энтропии при переходе может быть вычислен по формуле:

$$\Delta S = \left( \frac{1}{4} \frac{dK_1}{dT} \right)_{T=T_{tr}}. \quad (2)$$

С использованием литературных данных о температурной зависимости первой константы анизотропии были получены величины:

$$\Delta S = 10.4 \cdot 10^4 \left( \frac{\text{эрг}}{\text{см}^3 \text{К}} \right) \quad \Delta Q = 208 \cdot 10^4 \left( \frac{\text{эрг}}{\text{см}^3} \right), \quad (3)$$

где  $\Delta Q$  - скрытая теплота перехода.

МКЭ был рассчитан на основе экспериментальных полевых зависимостей намагниченности и путем интегрирования теплоемкости. Полученные результаты хорошо согласуются между собой. Максимальные значения МКЭ наблюдались в окрестности точки Кюри - 31 К. Изотермическое изменение энтропии при включении магнитного поля напряженностью 50 кЭ достигало  $160 \cdot 10^4 \left( \frac{\text{эрг}}{\text{см}^3 \text{К}} \right)$ . Адиабатическое изменение температуры при росте напряженности магнитного поля от 0 до 20 кЭ составляло до 4.7 К. Характер наблюдаемых температурных зависимостей МКЭ в области спин-переориентационного фазового перехода обсуждается с использованием модельных фазовых диаграмм. Соответствующий термодинамический потенциал содержит члены разложения в ряд энергии анизотропии кубического магнетика до шестого порядка включительно, и энергию взаимодействия с магнитным полем.

В **четвертой главе** приведены результаты изучения магнитных и магнитотепловых свойств соединений, в которых наблюдаются магнитные фазовые переходы первого рода типа порядок-беспорядок.

В §1 представлены экспериментально полученные в настоящей работе температурные и полевые зависимости намагниченности поликристаллических образцов  $MnFe(P_{0.45}As_{0.55})$ ,  $MnFe(P_{0.47}As_{0.53})$  и  $Mn_{1.1}Fe_{0.9}(P_{0.47}As_{0.53})$  и величины МКЭ, вычисленные по этим данным. Также представлены результаты прямых измерений температурных и полевых зависимостей МКЭ.

Mn/Fe;X	1;55	1;53	1.22;53
a(Å)	6.1739	6.1628	
c(Å)	3.4511	3.4946	
c/a	0.5590	0.5670	
$T_C$ (K)	306	293	287

ТАБЛИЦА 1. Параметры образцов  $MnFe(P_{1-x}As_x)$ .

На температурных зависимостях намагниченности, измеренных в поле 100 Э, отчетливо видно резкое увеличение магнитного момента образцов, возникающее при уменьшении температуры. Точки Кюри, определяемые как температуры максимально быстрого изменения намагниченности, указаны в таблице 1. Как показали измерения, установление ферромагнитного упорядочения в этих образцах приводит к скачкообразному изменению параметров ячеек гексагональной кристаллической структуры. Причем,  $a$  - увеличивается примерно на 1%, а  $c$  - уменьшается в такое же количество раз. Таким образом, несмотря на изменение обоих параметров, изменение объема ячейки практически равно нулю.

Резкое изменение намагниченности, параметров ячеек кристаллической структуры и температурный гистерезис шириной около 1 К указывают на то, что в исследованных образцах в точке Кюри происходят фазовые переходы первого рода. При более низких температурах дополнительных особенностей на температурных зависимостях намагниченности, которые могли бы быть связаны с изменением магнитного состояния, обнаружено не было.

Измерение полевых зависимостей намагниченности при температурах, превышающих соответствующие температуры Кюри, показало, что при увеличении напряженности поля, начиная с некоторого порогового значения  $H_{cr}$ , происходит резкое возрастание магнитного момента образцов. На полученных кривых наблюдается широкий полевой гистерезис. Поэтому был сделан вывод, что в изучаемых соединениях магнитное поле вызывает фазовый переход первого рода из парамагнитного в ферромагнитное состояние.

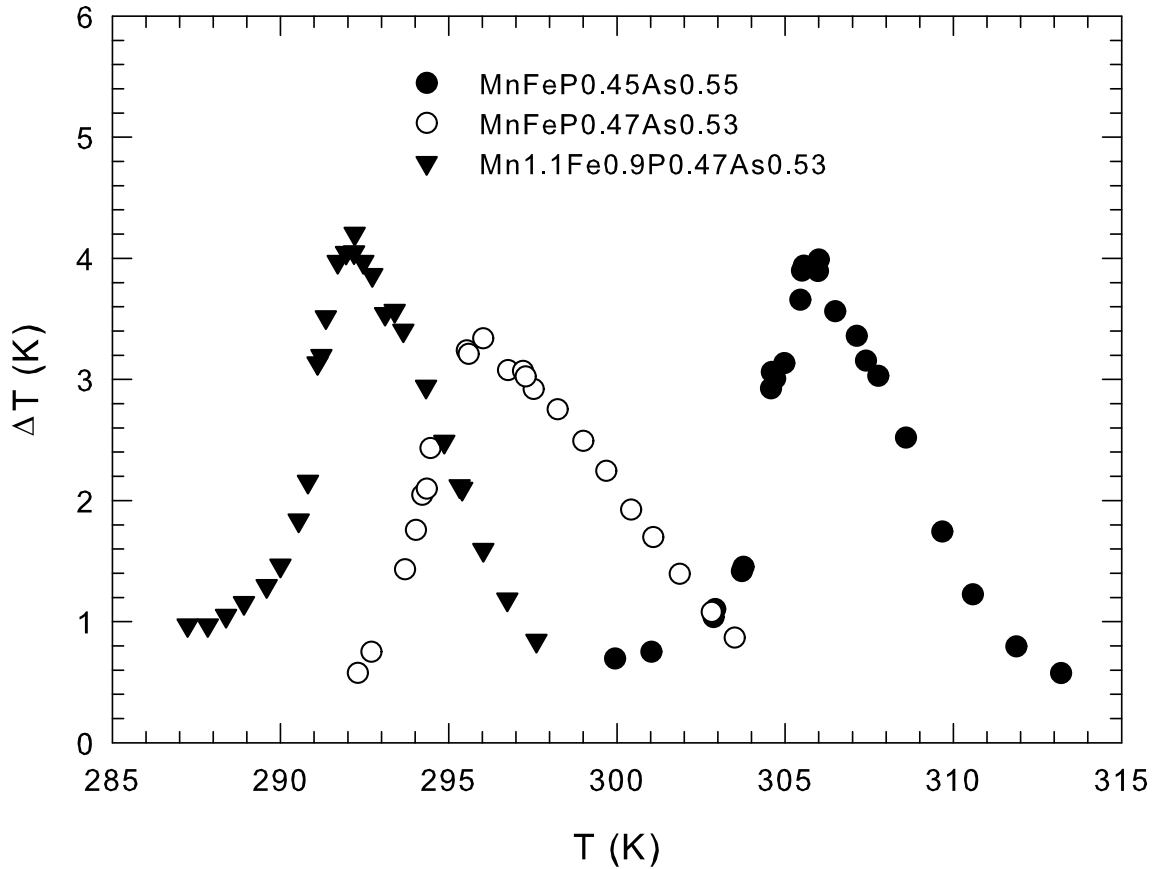


Рис. 2. Магнитокалорический эффект, измеренный при возрастании магнитного поля от 0 до 14.5 кЭ.

Величина изотермического изменения энтропии была рассчитана на основе измеренных полевых зависимостей намагниченности. Кроме того, величина скачка энтропии, возникающего вследствие фазового перехода первого рода, была оценена с помощью уравнения Клайперона-Клаузиуса, и составила  $\Delta S = 14 \cdot 10^4 \left(\frac{\text{эрг}}{\text{гК}}\right)$  для  $MnFe(P_{0.45}As_{0.55})$ ,  $\Delta S = 13.2 \cdot 10^4 \left(\frac{\text{эрг}}{\text{гК}}\right)$  для  $MnFe(P_{0.47}As_{0.53})$  и  $\Delta S = 13.4 \cdot 10^4 \left(\frac{\text{эрг}}{\text{гК}}\right)$  для  $Mn_{1.1}Fe_{0.9}(P_{0.47}As_{0.53})$ .

Из проведенных исследований видно, что увеличение содержания As при неизменном соотношении Mn/Fe приводит к увеличению температуры Кюри. В то же время, максимальная величина магнитокалорического эффекта и ширина пика практически не меняются. Увеличение содержания Mn, в свою очередь,

приводит к уменьшению температуры Кюри, но максимальные значения магнитокалорического эффекта становятся несколько больше. Обсуждение обнаруженных закономерностей было проведено в рамках магнитострикционной модели фазовых переходов Бина-Родбела.

Путем прямых измерений было установлено, что в исследованных образцах максимальных значений МКЭ достигает в окрестностях температуры Кюри. Кривые полевых зависимостей МКЭ, измеренные при температурах меньших  $T_C$ , насыщаются, но величины МКЭ в этой области температур меньше. Резкий рост величины МКЭ, измеренного при температурах выше  $T_C$ , начинается в полях превышающих критическое поле фазового перехода. Поэтому был сделан вывод, что в изученных образцах высокие значения магнитокалорического эффекта объясняются выделением тепла при фазовых переходах первого рода, вызванных действием магнитного поля.

В §2 представлены экспериментально полученные в настоящей работе температурные и полевые зависимости намагниченности, температурные зависимости параметров кристаллической структуры поликристаллических образцов  $LaFe_{11.7}Si_{1.3}$ ,  $LaFe_{11.2}Co_{0.7}Si_{1.1}$  и величины МКЭ, вычисленные по этим данным. Также представлены результаты прямых измерений температурных и полевых зависимостей МКЭ.

Температурные зависимости намагниченности были измерены в полях 100 – 200 Э. В обоих образцах переход из ферромагнитного в парамагнитное состояние, вызванное нагреванием, сопровождается резким изменением намагниченности в узком диапазоне температур. Температурный гистерезис намагниченности  $LaFe_{11.2}Co_{0.7}Si_{1.1}$ , однако, не превышал одного градуса. Точка Кюри, определяемая как положение максимума температурной производной намагниченности, оказалась равной 188 К для  $LaFe_{11.7}Si_{1.3}$  и 274 К для  $LaFe_{11.2}Co_{0.7}Si_{1.1}$ . Других магнитных превращений в диапазоне температур от  $T_C$  до 4.2 К обнаружено не было.

Температурные зависимости параметров кристаллической ячейки определялись при помощи рентгенографического исследования порошковых

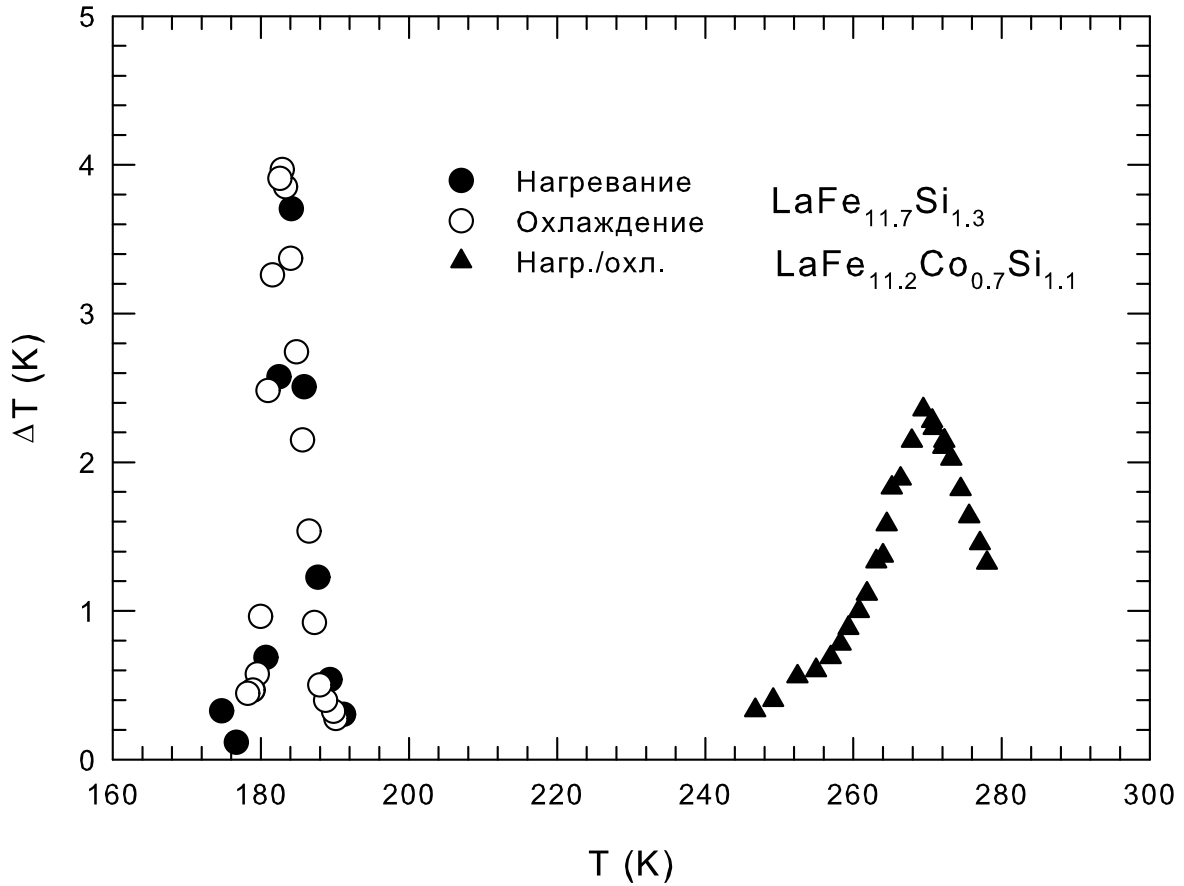


Рис. 3. Температурные зависимости МКЭ, измеренные в окрестностях фазовых переходов при увеличении магнитного поля от 0 до 14 кЭ для  $LaFe_{11.7}Si_{1.3}$  и от 0 до 11 кЭ для  $LaFe_{11.2}Co_{0.7}Si_{1.1}$ .

образцов. Точки, в которых наблюдается максимум температурной производной параметра ячейки, расположены при 189 К для  $LaFe_{11.7}Si_{1.3}$  и 273 К для  $LaFe_{11.2}Co_{0.7}Si_{1.1}$  и совпадают с соответствующими температурами Кюри. Переход в парамагнитное состояние приводит к резкому уменьшению объема элементарной ячейки, следовательно, в упорядоченном состоянии в образцах наблюдается спонтанная объемная магнитострикция.

Полевые зависимости намагниченности, полученные ниже температуры Кюри, имеют вид, характерный для ферромагнетиков. Однако выше температуры Кюри поведение намагниченности в этих образцах существенно



различается. В  $LaFe_{11.7}Si_{1.3}$  магнитное поле вызывает метамагнитный переход из парамагнитного в ферромагнитное состояние, сопровождающийся полевым гистерезисом. С ростом температуры критическое поле перехода линейно увеличивается со скоростью 4.1 кЭ/К. В  $LaFe_{11.2}Co_{0.7}Si_{1.1}$  не наблюдается перегибов на кривых полевой зависимости намагниченности, а также отсутствует полевой гистерезис.

Магнитокалорический эффект в диапазоне температур 140 – 330 К был рассчитан на основе измеренных полевых зависимостей намагниченности. Кроме того, величина скачка энтропии, возникающего вследствие фазового перехода первого рода, была оценена на основе соотношения Клайперона-Клаузиуса. Наибольшие значения изменения энтропии при возрастании магнитного поля от 0 до 20 кЭ составили  $\Delta S = 25 \cdot 10^4 \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)$  для  $LaFe_{11.7}Si_{1.3}$  и  $\Delta S = 12.5 \cdot 10^4 \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)$  для  $LaFe_{11.2}Co_{0.7}Si_{1.1}$ . С ростом напряженности магнитного поля область больших значений МКЭ на кривой температурной зависимости магнитокалорического эффекта для соединения  $LaFe_{11.7}Si_{1.3}$  расширяется в сторону более высоких температур. В то же время, величина максимума МКЭ растет незначительно, что характерно для систем, в которых магнитное поле вызывает фазовый переход первого рода. Рост значений магнитокалорического эффекта в соединении  $LaFe_{11.2}Co_{0.7}Si_{1.1}$  происходит симметрично относительно температуры Кюри, причем величина максимального МКЭ изменяется вдвое. Такая зависимость изменения энтропии образца от величины приложенного магнитного поля характерна для материалов, в которых наблюдается магнитный фазовый переход второго рода.

Температурные зависимости МКЭ, наблюдавшиеся при увеличении магнитного поля от 0 до 14 кЭ для  $LaFe_{11.7}Si_{1.3}$  и от 0 до 11 кЭ для  $LaFe_{11.2}Co_{0.7}Si_{1.1}$ , представлены на рис. 3. Температурный гистерезис фазового перехода в  $LaFe_{11.7}Si_{1.3}$  составляет 2 К, что соответствует гистерезису температурной зависимости намагниченности. Кривые магнитокалорического эффекта, полученные при нагревании и охлаждении образца  $LaFe_{11.2}Co_{0.7}Si_{1.1}$ ,

совпадают в пределах погрешности измерений (на рис. 3 приведены результаты измерений при нагревании).

Анализ кривых полевой зависимости МКЭ в  $LaFe_{11.7}Si_{1.3}$  свидетельствует о том, что магнитокалорический эффект в области парапроцесса значительно меньше изменения температуры, происходящего за счет выделения скрытой теплоты перехода. На графиках, полученных при температурах выше  $T_C$ , быстрый рост МКЭ начинается в полях, превышающих критическое поле фазового перехода. Следовательно, в  $LaFe_{11.7}Si_{1.3}$  высокие значения магнитокалорического эффекта объясняются выделением тепла при фазовом переходе первого рода, вызванном действием магнитного поля. Полевые зависимости магнитокалорического эффекта в  $LaFe_{11.2}Co_{0.7}Si_{1.1}$ , напротив, линейно растут с увеличением напряженности магнитного поля, не достигая насыщения. С ростом температуры не наблюдается смещения критического поля, но уменьшается наклон полевых кривых МКЭ. Это свидетельствует о том, что энтропия образца плавно меняется с изменением поля и температуры. Не наблюдается скачков энтропии, связанных с выделением скрытой теплоты перехода. Таким образом внешнее магнитное поле, по-видимому, не вызывает метамагнитного перехода в соединении  $LaFe_{11.2}Co_{0.7}Si_{1.1}$ .

В §3 представлены результаты исследования магнитных упругих и тепловых свойств соединения  $Gd_5(Si_{1.95}Ge_{2.05})$ . В ходе работы были выполнены измерения теплоемкости, коэффициента линейного теплового расширения, намагниченности и динамической магнитной восприимчивости в диапазоне температур 4.2 – 300 К. Полевые зависимости намагниченности и магнитострикции также измерялись в импульсных магнитных полях напряженностью до 150 кЭ. Кроме того, впервые для этого класса соединений были выполнены прямые измерения величины МКЭ и исследовано изменение свойств образца в ходе термоциклирования.

Острый максимум на кривых температурной зависимости теплоемкости, соответствующий фазовому переходу, наблюдается при температуре 262 К и смещается в область более высоких температур в присутствии магнитного

поля. Поскольку в окрестности 262 К линейное тепловое расширение изменяется скачкообразно и, так же как и теплоемкость, имеет температурный гистерезис, можно сделать вывод, что при данной температуре происходит фазовый переход первого рода. Резкое изменение магнитной восприимчивости указывает на то, что переход сопровождается сменой магнитного состояния. В литературе опубликованы данные рентгеновских исследований составов  $Gd_5(Si_{1.8}Ge_{2.2})$  и  $Gd_5(Si_2Ge_2)$ , имеющих при комнатной температуре аналогичную кристаллическую структуру. Обнаружено, что при охлаждении в этих образцах одновременно происходит магнитный (ПМ-ФМ) и структурный (моноклинная - орторомбическая структура) фазовые переходы. Учитывая схожесть перечисленных составов, был сделан вывод, что обнаруженный в  $Gd_5(Si_{1.95}Ge_{2.05})$  магнитоструктурный фазовый переход тоже соответствует смене состояний: ПМ-ФМ, моноклинная-орторомбическая кристаллическая структура.

Для более детального изучения свойств материала были измерены полевые зависимости намагниченности и магнитострикции в импульсных магнитных полях напряженностью до 150 кЭ. При температурах, превышающих  $T_C$  (262 К), рост напряженности магнитного поля приводит к скачкообразному увеличению намагниченности образца и сопровождается значительной магнитострикцией, носящей объемный характер (продольная магнитострикция приблизительно равна поперечной). Наблюдается также полевой гистерезис порядка 20 кЭ. Обнаруженные особенности указывают на существование магнитоструктурного фазового перехода первого рода при  $T > 262$  К, происходящего под действием магнитного поля.

Особенностью измерений величины магнитокалорического эффекта, сопровождающего магнитоструктурный фазовый переход, оказалась зависимость получаемых результатов от методики проведения эксперимента. Для сравнения, значения МКЭ были рассчитаны с использованием данных по теплоемкости и измерены непосредственно двумя различными методами.

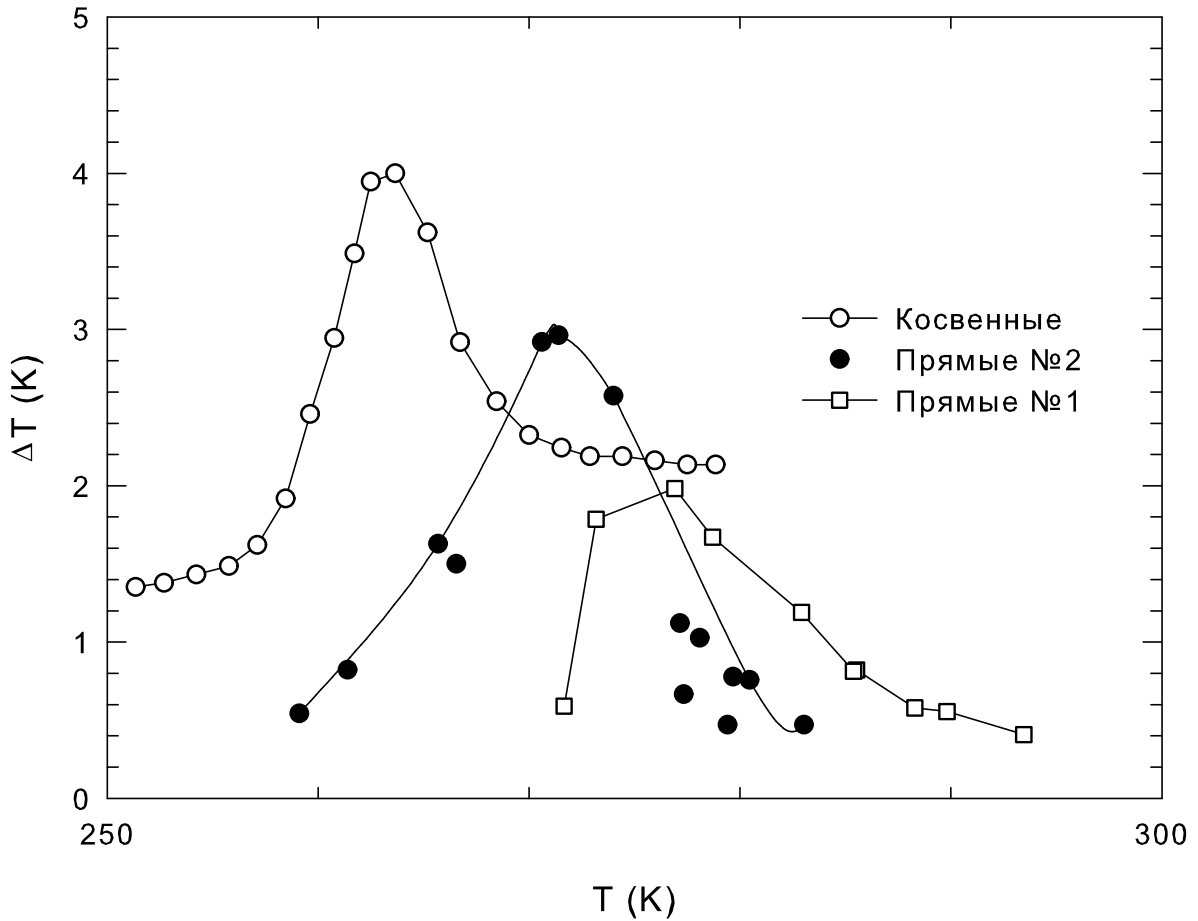


Рис. 4. Температурные зависимости МКЭ  $Gd_5(Si_{1.95}Ge_{2.05})$  в поле 14 кЭ полученные в результате расчета и прямых измерений.

В первой серии экспериментов образец сначала нагревался до 320 К (ПМ-состояние) и затем плавно охлаждался до 78 К с фиксацией температуры через каждые 2 К. В установившемся состоянии производилось измерение МКЭ. Во второй серии экспериментов образец нагревался до 320 К после каждого включения магнитного поля (измерения очередного значения МКЭ). Полученные результаты представлены на рис. 4. Кривые температурной зависимости МКЭ ( $\Delta H = 14$  кЭ) имеют явно выраженный максимум при температуре, превышающей 262 К, где под действием магнитного поля происходит переход из ПМ в ФМ-состояние. Наибольшее значение МКЭ,

полученное в первой серии экспериментов ( $\Delta T_{max} \simeq 2 K$ ), несколько меньше чем во второй ( $\Delta T_{max} \simeq 3 K$ ). Это связано с тем, что при измерениях без отогрева (первая методика) из-за полевого гистерезиса образец находился в двухфазном состоянии. А поскольку тепло, выделяющееся в процессе фазового перехода, дает вклад в общее изменение температуры образца, наибольшее значение МКЭ, полученное в первой серии экспериментов меньше, чем во второй.

Процессы, сопровождающие магнитоструктурный фазовый переход в соединениях  $Gd_5(Si_xGe_{1-x})$ , были проанализированы на основе литературных данных о кристаллических структурах всех трех фаз, наблюдающихся в семействе составов  $Gd_5(Si_xGe_{1-x})$ , при различных концентрациях кремния в отсутствие магнитного поля.

Для объяснение взаимосвязи магнитных и структурных превращений были использованы литературные данные, согласно которым, изменение концентрации свободных зарядов, возникающее при разрыве ковалентных связей, и сопровождающее структурный переход относительное смещение ионов гадолиния может приводить как к изменению знака, так и к заметному ослаблению величины обменных взаимодействий.

В **обсуждении** приведены результаты расчета величины различных вкладов в МКЭ, возникающий вследствие выделения скрытой теплоты при фазовых переходах первого рода. Вычисления проводились в рамках термодинамического метода, согласно которому, изменение энтропии и температуры при фазовом переходе первого рода равны, соответственно:

$$\Delta S_{tr} = - \left( \frac{\partial \Delta E_{ex}}{\partial T} + \frac{\partial \Delta E_{me}}{\partial T} + \frac{\partial \Delta E_a}{\partial T} - H_{cr} \frac{\partial \Delta I}{\partial T} \right), \quad (4)$$

$$\Delta T_{tr} = - \frac{T}{C} \left( \frac{\partial \Delta E_{ex}}{\partial T} + \frac{\partial \Delta E_{me}}{\partial T} + \frac{\partial \Delta E_a}{\partial T} - H_{cr} \frac{\partial \Delta I}{\partial T} \right). \quad (5)$$

Расчет можно провести, используя экспериментальные величины  $H_{cr}(T)$ ,  $\Delta I$ ,  $\Delta E_{me}$ ,  $\Delta E_a$ .

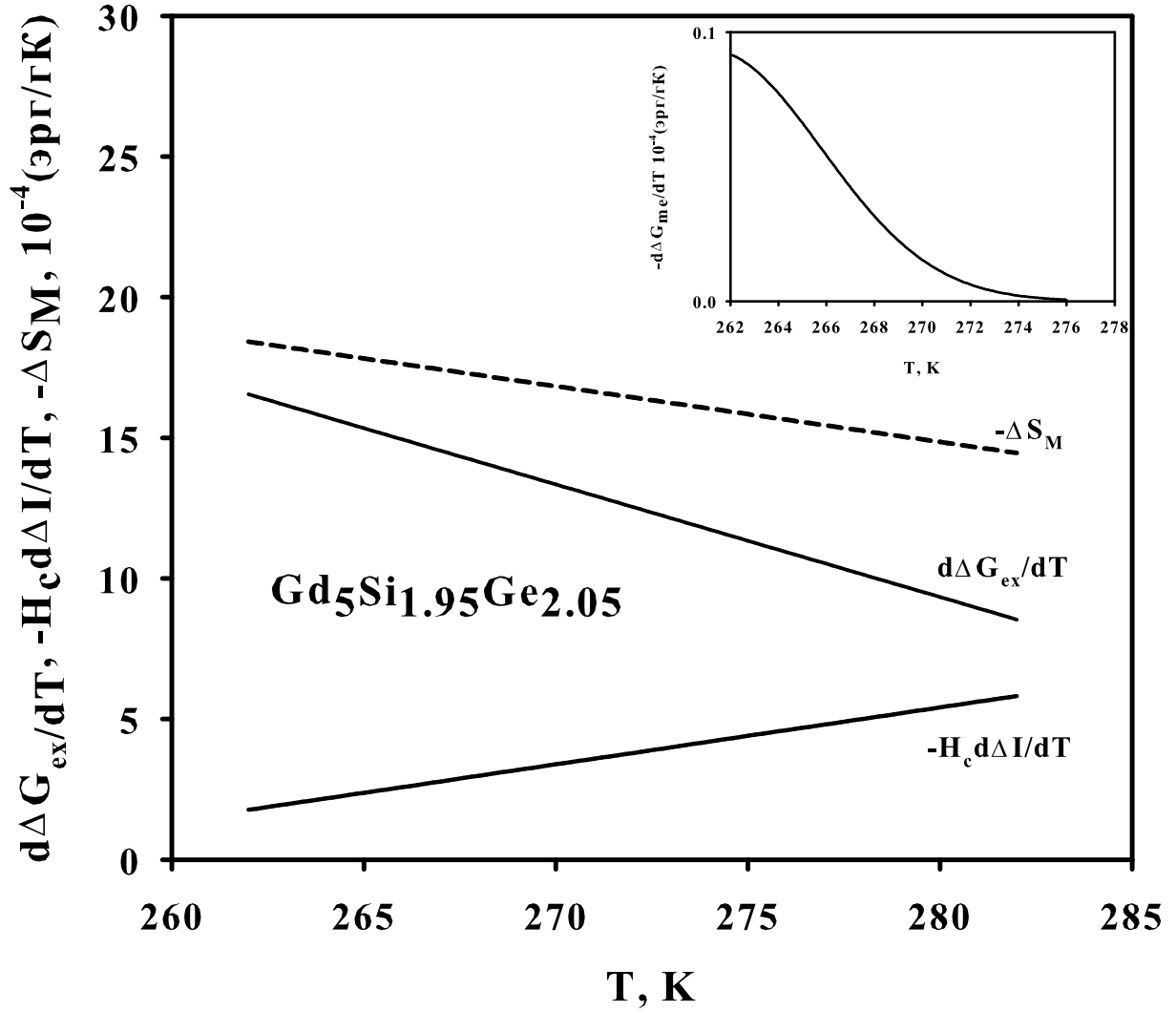


Рис. 5. Расчетные температурные зависимости изменения магнитной части энтропии и различных энергетических вкладов в области магнитного фазового перехода в  $Gd_5(Si_{1.95}Ge_{2.05})$ .

На рис. 5 представлены температурные зависимости различных вкладов в изменение энтропии при фазовом переходе первого рода в соединении  $Gd_5(Si_{1.95}Ge_{2.05})$ . Значения параметров  $H_{cr}(T)$  и  $\Delta I$  получены из экспериментальных данных. Магнитоупругая энергия  $E_{me}$  была вычислена по формуле:

$$E_{me} = \frac{1}{2\kappa} \omega^2, \quad (6)$$

	$T_{tr}(K)$	$-\Delta S_{tr} \cdot 10^{-4} \left(\frac{\text{эрг}}{\text{г} \cdot \text{К}}\right)$	$\frac{\partial \Delta E_{ex}}{\partial T}$	$-H_{cr} \frac{\partial \Delta I}{\partial T}$	$\frac{\partial \Delta E_{me}}{\partial T}$
$Gd_5(Si_{1.95}Ge_{2.05})$	240	28	$\geq 90\%$	$\leq 5\%$	$\leq 1\%$
$Gd_5(Si_{1.7}Ge_{2.3})$	262	18	$\geq 90\%$	$\leq 3\%$	$\leq 1\%$
$Sm_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$	128	5	$\geq 80\%$	$\leq 15\%$	$\leq 1\%$
$Tb$	221	0.4	$\geq 76\%$	$\leq 5\%$	$\leq 19\%$
$Er$	50	10	$\geq 80\%$	$\leq 12\%$	$\leq 5\%$
$Tb_{0.5}Dy_{0.5}$	150	2.5	$\geq 82\%$	$\leq 5\%$	$\leq 15\%$

ТАБЛИЦА 2. Оценка величин различных вкладов в МКЭ при фазовых переходах первого рода.

где  $\omega$  - относительная деформация, а  $\kappa$  - сжимаемость. Оценка температурной зависимости  $\omega$  получена из экспериментальных кривых магнитострикции. Точное значение сжимаемости  $\kappa$ , к сожалению, не известно, поэтому использовалась величина  $0.77 \cdot 10^{-12} \left(\frac{\text{см}^2}{\text{дин}}\right)$ , являющаяся характерной для соединений данного класса. Энергия анизотропии также неизвестна, но в окрестности температуры Кюри она, по-видимому, невелика и ей можно пренебречь.

Разность энтропий фаз, возникающая вследствие скачка  $\frac{\partial E_{me}}{\partial T}$  при переходе, показана на вставке рис. 5. Как видно из рисунка, эта составляющая мала по сравнению с общим изменением энтропии и убывает с ростом температуры. Максимальной величины скачок энтропии достигает при температуре Кюри (262 К), и наибольший вклад в МКЭ дает изменение температурной производной обменной энергии  $\frac{\partial E_{ex}}{\partial T}$  при переходе.

Аналогичные вычисления были выполнены на основе литературных данных для соединения  $Sm_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$ , в котором магнитный переход при температуре Кюри является фазовым переходом первого рода, а также для Ду, Tb, Er и сплавов  $Tb_xY_{1-x}$ ,  $Tb_xDy_{1-x}$ , в которых индуцированный магнитным полем переход от геликоидальной антиферромагнитной к ферромагнитной

структуре в некоторой области температур является фазовым переходом первого рода.

Результаты расчетов приведены в таблице 2. На их основе можно сделать вывод, что в широком классе соединений, в которых под действием магнитного поля происходят магнитные фазовые переходы первого рода, основной вклад в МКЭ дает изменение обменной энергии.

#### ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.

- (1) Изучены магнитные и магнитотепловые свойства соединений  $MnFe(P_{0.47}As_{0.53})$ ,  $MnFe(P_{0.45}As_{0.55})$ ,  $Mn_{1.1}Fe_{0.9}(P_{0.47}As_{0.53})$ ,  $LaFe_{11.7}Si_{1.3}$  и  $LaFe_{11.2}Co_{0.7}Si_{1.1}$ ,  $Gd_5(Si_{1.95}Ge_{2.05})$ ,  $HoAl_2$ ,  $Gd_2In$  в области магнитных фазовых переходов первого рода, сопровождающихся большим магнитокалорическим эффектом (МКЭ). Проведено измерение температурных и полевых зависимостей МКЭ, намагниченности, восприимчивости, теплоемкости и параметров кристаллической структуры в диапазоне температур 4.2 – 300 К, в стационарных магнитных полях до 100 кЭ и импульсных полях до 150 кЭ. Показано, что в этих соединениях причиной появления больших величин МКЭ в окрестности магнитных фазовых переходов первого рода является резкое изменение обменной энергии при переходе, происходящем под действием магнитного поля.
- (2) Впервые проведены прямые измерения МКЭ в соединениях  $MnFe(P_{0.47}As_{0.53})$ ,  $MnFe(P_{0.45}As_{0.55})$ ,  $Mn_{1.1}Fe_{0.9}(P_{0.47}As_{0.53})$ ,  $LaFe_{11.7}Si_{1.3}$  и  $LaFe_{11.2}Co_{0.7}Si_{1.1}$ ,  $Gd_5(Si_{1.95}Ge_{2.05})$ . Установлено, что результаты прямых измерений хорошо согласуются с термодинамическими расчетами, выполненными на основе экспериментальных данных по теплоемкости и намагниченности.
- (3) Для соединения  $Gd_5(Si_{1.95}Ge_{2.05})$  выполнены измерения намагниченности и магнитострикции в импульсных магнитных полях напряженностью до 150 кЭ. Установлено, что в данном соединении, при температуре



Кюри, сосуществуют магнитный и структурный фазовые переходы. При более высоких температурах под действием магнитного поля происходит фазовый переход в состояние аналогичное низкотемпературной фазе. Путем прямых измерений определено влияние термоциклирования на величину и характер температурных и полевых зависимостей МКЭ.

- (4) Проведено изучение магнитотепловых свойств соединения  $HoAl_2$  в окрестности спинпереориентационного фазового перехода и дана интерпретация полученных экспериментальных данных на основе модельной фазовой диаграммы кубического ферромагнетика в магнитном поле. На основе температурных зависимостей констант магнитной анизотропии рассчитана величина скрытой теплоты перехода при спонтанной спиновой переориентации и показано, что это значение согласуется с экспериментальными результатами.

#### СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ.

- (1) Magnetocaloric effects in  $MnFeP_{1-x}As_x$ -based compounds. E. Bruck, M. Plyn, A. M. Tishin and O. Tegus, JMMM, 290-291 (2005) pp 8-13.
- (2) Magnetocaloric properties of the  $LaFe_{11.7}Si_{1.3}$  and  $LaFe_{11.2}Co_{0.7}Si_{1.1}$  systems Max Plyn, A.M. Tishin, F.X. Hu, J. Gao, J.R. Sun and B.G. Shen, JMMM, 290-291 (2005), pp 712-714.
- (3) Magnetocaloric effect in itinerant electron metamagnetic systems  $La(Fe_{1-x}Co_x)_{11.9}Si_{1.1}$  F. X. Hu, J. Gao, Max Plyn, A. M. Tishin, X. L. Qian, J. R. Sun and B. G. Shen, J. Appl. Phys. 97 (2005), pp 10M303-10M305.
- (4) Direct measurements of magnetocaloric effect in the first-order system  $LaFe_{11.7}Si_{1.3}$  F. X. Hu, M. Plyn, A. M. Tishin, J. R. Sun, G. J. Wang, Y. F. Chen, F. Wang, Z. H. Cheng, B. G. Shen, J. Appl. Phys. 93 (2003), pp 5503-5506.
- (5) Магнитные, магнитотепловые и магнитоупругие свойства  $Gd_5(Si_{1.95}Ge_{2.05})$  в окрестности магнитоструктурного фазового

- перехода. А. С. Чернышов, Д. А. Филиппов, М. И. Ильин, Р. З. Левитин, А. О. Pecharsky, V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner Jr, В. В. Снегирев, А. М. Тишин, ФММ 93 suppl 1 (2002), 519-523.
- (6) Magnetothermal properties of polycrystalline  $Gd_2In$ . М. I. Пун, А. М. Tishin, К. А. Gschneidner, Jr. V. K. Pecharsky, А. О. Pecharsky, Cryocoolers, 11 (2001), pp. 457-464.
- (7) Магнитокалорический эффект и спинпереориентационный переход первого рода в кубическом магнетике  $HoAl_2$ . М. И. Ильин, И. Н. Зубков, МИСМ-05, Москва, 2005.
- (8) Магнитокалорический эффект в антиферромагнитных материалах в окрестности метамагнитных фазовых переходов первого рода. И. Н. Зубков, М. И. Ильин, Ломоносов-05, Москва, 2005.
- (9) Магнитокалорический эффект в поликристаллических соединениях  $HoAl_2$  и  $TbAl_2$ , М. И. Ильин, А. М. Тишин, V. K. Pecharsky, А. О. Pecharsky and , К. А. Gschneidner, Jr., НМММ-04, Москва, 2004.
- (10) Магнитокалорические свойства легированных перовскитов  $AMnO_3$ , Ю. И. Спичкин, А. С. Чернышов, М. И. Ильин, А. М. Тишин, О. Ю. Горбенко, М. С. Картавцева, А. Р. Кауль, В. А. Амеличев, НМММ-04, Москва, 2004.
- (11) Магнитные, магнитотепловые и магнитоупругие свойства  $Gd_5(Si_{1.95}Ge_{2.05})$  в окрестности магнитоструктурного фазового перехода. А. С. Чернышов, Д. А. Филиппов, М. И. Ильин, Р. З. Левитин, А. О. Pecharsky, V. K. Pecharsky, К. А. Gschneidner Jr, В. В. Снегирев, А. М. Тишин, НМММ-01, Москва 2001.