

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.638.5

МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В СПЛАВАХ RCO_5 ($R = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$)

© 2023 г. М. В. Утарбекова^а, *, М. А. Оршулевич^а, Д. С. Батаев^а,
А. Г. Фазлитдинова^а, С. В. Таскаев^а

^аЧелябинский государственный университет, ул. Братьев Кашириных, 129, Челябинск, 454001 Россия

*e-mail: shchichko.marina.csu@gmail.com

Поступила в редакцию 17.06.2023 г.

После доработки 30.07.2023 г.

Принята к публикации 07.08.2023 г.

Проведены экспериментальные исследования магнитных и магнитокалорических свойств поликристаллических сплавов RCO_5 ($R = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$) во внешних магнитных полях до 3 Тл. Магнитные измерения показали, что эти соединения обладают малой коэрцитивной силой и выходят на насыщение в малых полях. Установлено, что магнитокалорический эффект в исследованных соединениях наблюдается в широком температурном диапазоне, а для интерметаллидов TbCo_5 , DyCo_5 , HoCo_5 имеет несколько областей существования, сопоставимых по величине эффекта. Наличие нескольких интервалов существования МКЭ обуславливается серией магнитных фазовых переходов в этих ферримагнитных соединениях.

Ключевые слова: магнитокалорический эффект, магнитное охлаждение, сжижение природного газа, редкоземельные металлы и сплавы, ферримагнетики

DOI: 10.31857/S0015323023601071, **EDN:** FSYZHN

ВВЕДЕНИЕ

Всплеск интереса к тематике, связанной с изучением магнитокалорического эффекта (МКЭ), начался после открытия в соединении $\text{Gd}_5(\text{Si}, \text{Ge})_4$ МКЭ вблизи комнатной температуры, и за это время найдено большое количество семейств сплавов, пригодных для использования в этом температурном интервале [1, 2]. Однако наибольший интерес сейчас вызывают материалы с МКЭ в области низких и сверхнизких температур, так как именно в этих областях возможно использование магнитного охлаждения в качестве нового метода сжижения природных газов [2, 3]. Современные достижения в области сверхпроводимости сделали возможным широкое использование сверхпроводящих источников магнитного поля, что позволяет получать значительный термический отклик от материала, составляющий десятки градусов [4].

Наиболее эффективными сплавами с высоким МКЭ в области низких температур являются бинарные системы со структурой фазы Лавеса — AB_2 [4–8], в частности, соединения $4f$ – $3d$ -металлов. Однако в них высоко процентное содержание редкоземельных металлов (РЗМ). С другой стороны, РМЗ относятся к классу критических элементов, исключительно важных для современных высоких технологий, но с существующим высо-

ким риском поставок от производителя, во многих случаях являющегося естественным монополистом. В связи с этим мы сфокусировали свое внимание на изучении систем $4f$ – $3d$ -металлов с низким содержанием редкоземельного компонента для поиска возможных перспективных материалов, например, для использования в технологии сжижения природного газа.

Среди такого рода материалов можно выделить соединения семейства RCO_5 (где $R = 4f$ -элементы). Наш анализ показывает, что три соединения из этого семейства изучены больше, чем другие:

(1) YCo_5 потенциально можно использовать в качестве материала для изготовления постоянных магнитов с невысокими показателями эффективности, а присутствие иттрия без локализованных $4f$ -электронов значительно упрощает первопринципные расчеты;

(2) SmCo_5 имеет наибольшую энергию магнитной анизотропии среди всех постоянных РЗМ-магнитов, а также очень впечатляющие магнитные характеристики при высоких температурах;

(3) CeCo_5 – Ce является наиболее распространенным редкоземельным элементом, в котором начинается заполнение $4f$ -орбитали, что приво-

дит к выраженным отклонениям в его структурных и магнитных свойствах в ряду лантаноидов.

Что касается остальных членов семейства RCO_5 , то NdCo_5 обладает большой намагниченностью, но анизотропия типа легкая плоскость заметно ухудшает его магнитотвердые свойства, это хорошо известно и показано как экспериментально, так и теоретически [9, 10]. Соединения тяжелых редкоземельных элементов состава 1 : 5, такие как DyCo_5 и TbCo_5 , также обладают магнитной анизотропией типа легкая плоскость, но не являются кандидатами на применение в качестве возможных материалов для изготовления постоянных магнитов [11]. Стоит отметить также, что в исследовании [12] редкоземельные элементы заменены тяжелыми $4d$ - и $5d$ -элементами для изучения возможности улучшения магнитотвердых свойств, а в качестве метода быстрого скрининга использовали первопринципные методы.

В соединениях RCO_5 с легкими редкоземельными металлами, такими как Y, Ce, Pr, и Sm, подрешетка Co упорядочивается ферромагнитно с редкоземельной подсистемой с осью легкого намагничивания c , что делает эти соединения интересными с точки зрения материалов для постоянных магнитов. Однако соединения RCO_5 с тяжелыми лантаноидами, расположенными между Gd и Tm, показывают антиферромагнитное упорядочение редкоземельной и Co подсистем, приводящее к ферримагнетизму [13].

Магнитные и магнитокалорические свойства монокристаллических образцов соединений семейства RCO_5 (где $R = \text{Pr, Tb, Dy, Ho}$) изучали в работе [14]. Как было показано, существует значительный по величине анизотропный МКЭ, наблюдаемый на монокристаллах. При этом в зависимости от ориентации кристалла относительно направления приложения поля может наблюдаться как положительный, так и отрицательный по величине МКЭ. Показано, что МКЭ в окрестности спин-переориентационного магнитного перехода сопоставим по величине с МКЭ в точке Кюри. Рекордное значение МКЭ 1.2 К было получено при температуре спин-переориентационного фазового перехода $T_{\text{SR}} \approx 415$ К на монокристалле TbCo_5 в магнитном поле 1.3 Тл, что делает этот материал интересным с точки зрения потенциального применения в магнитокалорических устройствах. Поскольку на практике широкое распространение имеют именно поликристаллические материалы, то целью этого исследования было выбрано изучение магнитных и магнитокалорических свойств в поликристаллических соединениях семейства RCO_5 (где $R = \text{Gd, Tb, Dy, Ho}$) в магнитных полях до 3 Тл.

Таблица 1. Параметры кристаллической решетки

Сплав	Пространственная группа	a , Å	c , Å
GdCo ₅	$P6/mmm$ (191)	4.973	3.969
TbCo ₅		4.947	3.982
DyCo ₅		4.926	3.988
HoCo ₅		4.881	4.006

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Поликристаллические образцы GdCo_5 , TbCo_5 , DyCo_5 и HoCo_5 синтезированы дуговой плавкой в защитной атмосфере аргона из химически чистых элементов (99.98 ат. %). Для улучшения однородности каждый из образцов переплавляли три раза с переворачиванием на холодном поду. Кристаллическая структура сплавов изучена методом рентгеноструктурного анализа при комнатной температуре (XRD) на дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK_α -излучение, $\lambda = 1.5406$ Å). Микроструктура и химический состав синтезированных образцов изучены с помощью электронного микроскопа JEOL JSM-6510LA (SEM) в режиме вторичных и отраженных электронов с применением метода энергодисперсионной спектроскопии. Магнитные измерения проведены в диапазоне температур 50–300 К с помощью вибрационного магнитометра Versa Lab Quantum Design (PPMS) в магнитных полях до 3 Тл.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Данные рентгеноструктурного анализа показывают, что образцы являются хорошо кристаллизованными и однофазными с незначительным количеством примесей (рис. 1). Параметры решетки синтезированных сплавов приведены в табл. 1.

Изображения микроструктуры сплавов приведены на рис. 2. Как видно из изображений, на поверхности присутствует незначительное количество вторичной фазы, представленной оксидами.

Результаты энергодисперсионного анализа синтезированных материалов показывают, что состав сплавов соответствует номинальному.

Температурные зависимости намагниченности исследуемых соединений представлены на рис. 3. Для Tb, Dy и Ho существуют температуры компенсации, где намагниченность редкоземельной и кобальтовой подрешеток компенсируют друг друга. Данным точкам соответствует локальный минимум в области низких температур. Для соединения HoCo_5 также наблюдается спин-переориентационный фазовый переход в области

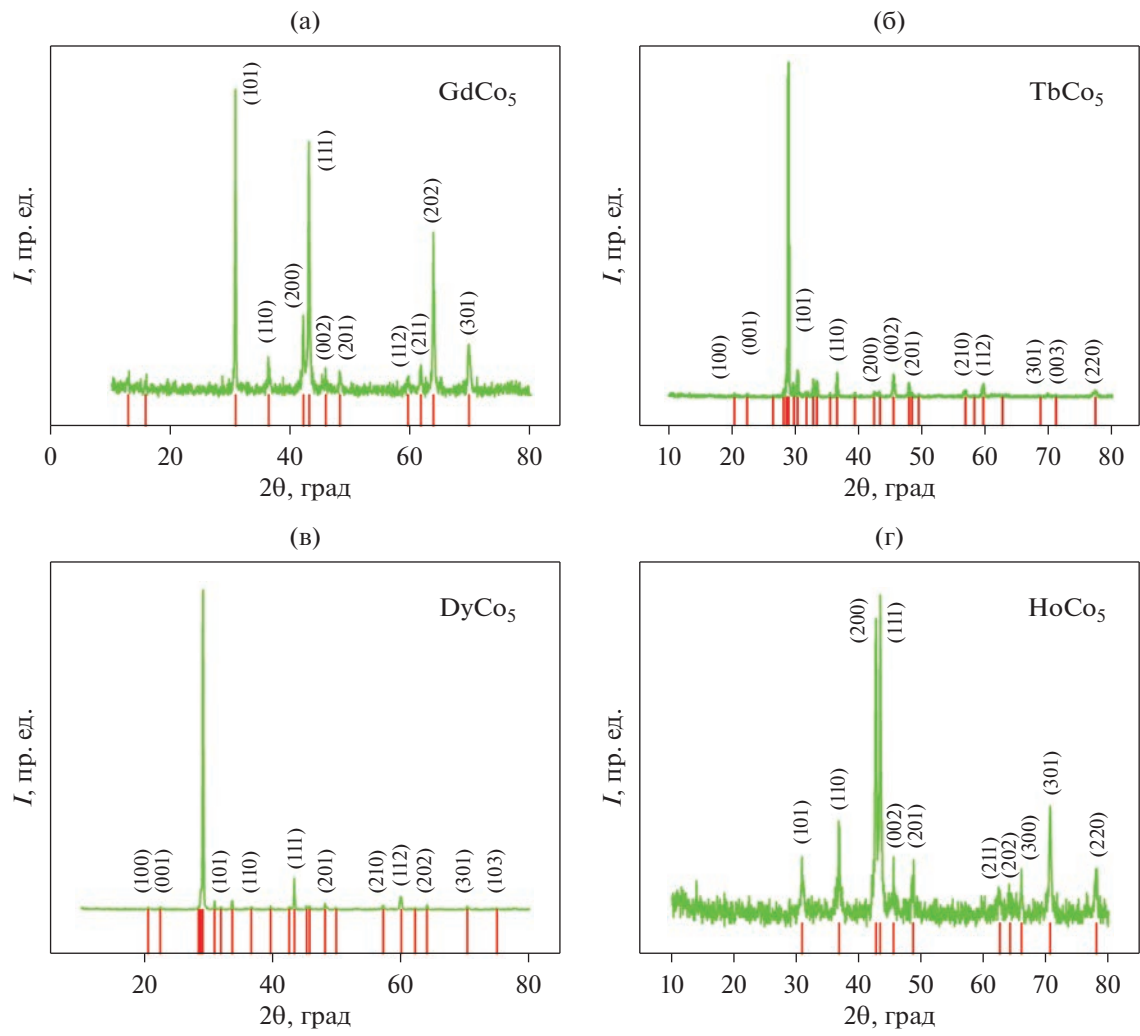


Рис. 1. Рентгеноструктурный анализ сплавов RCo_5 ($\text{R} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$). Штрихами указаны позиции рефлексов из картотеки ASTM.

температур 142–164 К для внешних магнитных полей в интервале 0.2–3 Тл [14].

Характерные для ферримagnetиков петли гистерезиса для GdCo_5 , TbCo_5 , DyCo_5 и HoCo_5 из-

Таблица 2. Коэрцитивная сила и намагниченность соединений R-Co_5 ($\text{R} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$ и Ho) в магнитном поле $\mu_0 H = 3$ Тл при температурах 50 и 300 К

Соединение	$T = 50 \text{ К}$		$T = 300 \text{ К}$	
	$\mu_0 H_c$, Тл	M_s , $\text{А м}^2 \text{ кг}^{-1}$	$\mu_0 H_c$, Тл	M_s , $\text{А м}^2 \text{ кг}^{-1}$
GdCo_5	0.08	14.6	0.02	20.8
TbCo_5	0.12	7.7	0.006	22.1
DyCo_5	0.04	19.3	0.002	27.6
HoCo_5	0.03	16.7	0.02	40.1

меренные при температурах 50 и 300 К, представлены на рис. 4. Результаты исследования полевых зависимостей намагниченности показали, что соединения обладают малой коэрцитивной силой как в области низких, так и при комнатной температурах (см. табл. 2) и выходят на насыщение в малых полях, что согласуется с существующими литературными данными [15].

Для обратимых магнитных фазовых переходов второго рода изотермическое изменение магнитной энтропии ΔS_m может быть точно рассчитано с помощью соотношения Максвелла:

$$\Delta S_m = \int_0^{H_{\max}} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH, \tag{1}$$

где M – удельная намагниченность, T – температура, H – напряженность магнитного поля.

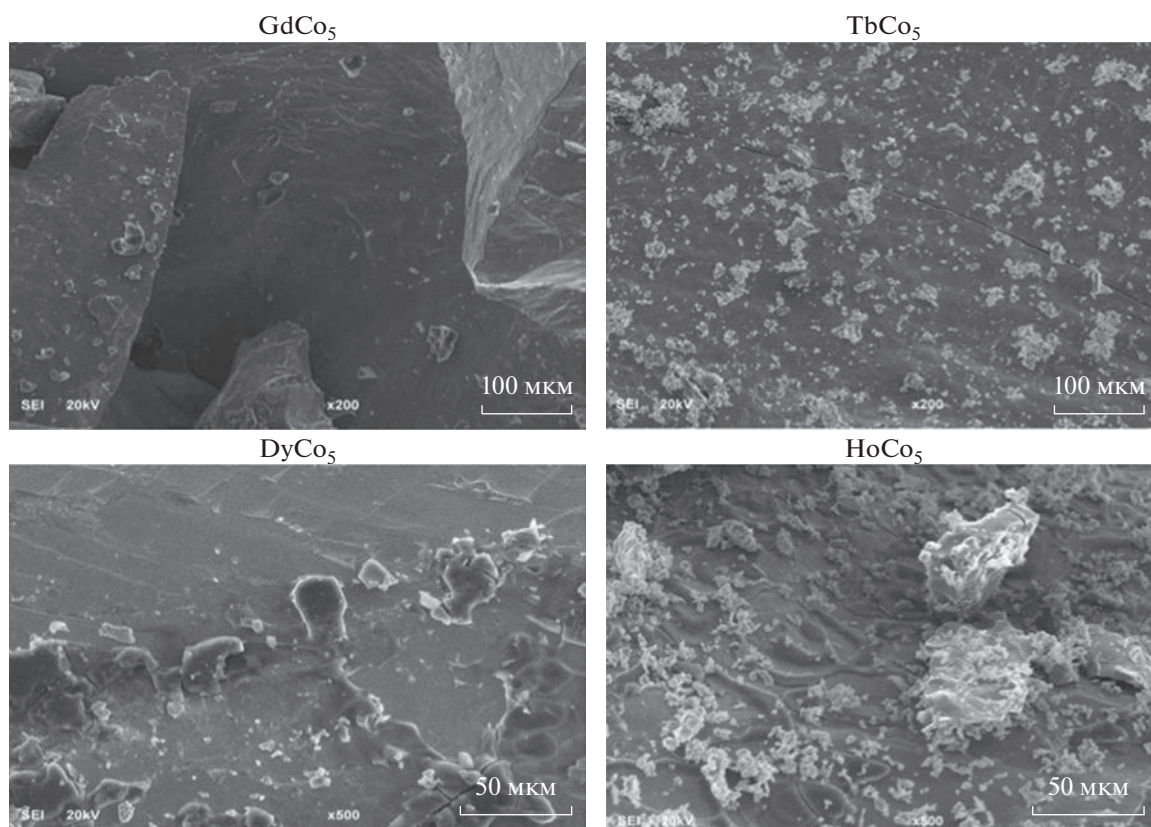


Рис. 2. Изображения микроструктуры сплавов RCO_5 ($\text{R} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$) и морфологии их поверхности, полученные методом электронной микроскопии в режиме вторичных электронов.

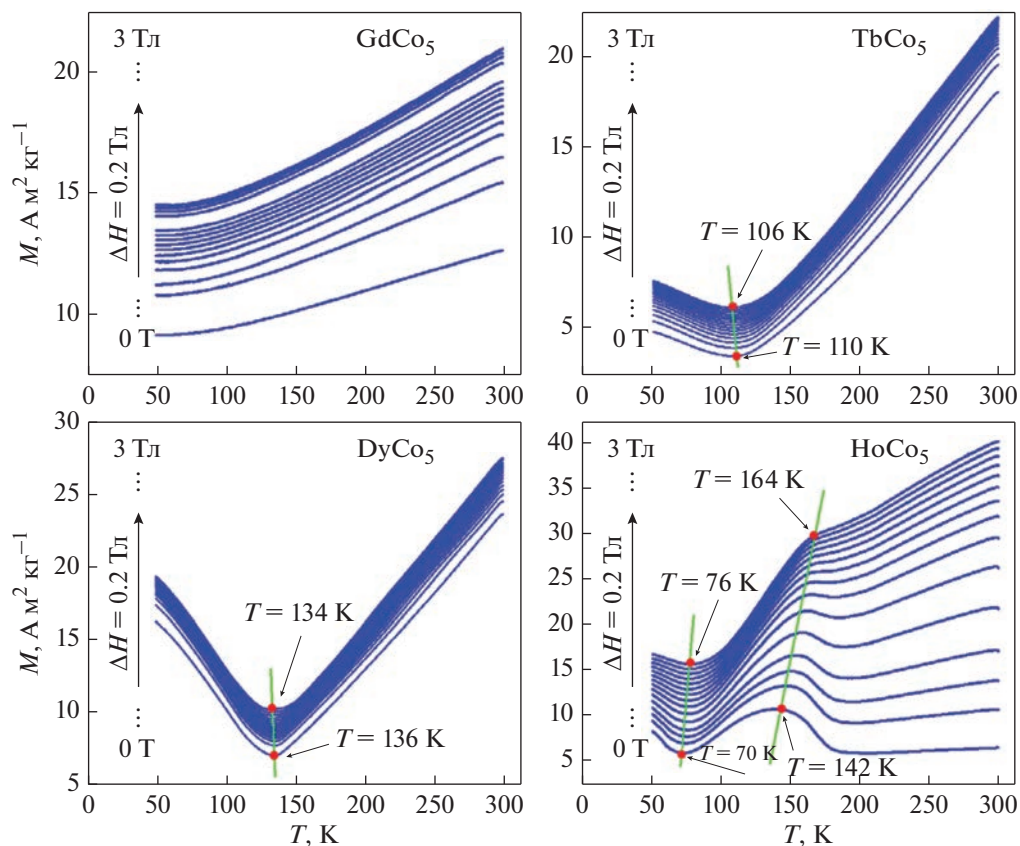


Рис. 3. Температурные зависимости намагниченности для GdCo_5 , TbCo_5 , DyCo_5 и HoCo_5 в магнитных полях 0.2 до 3 Тл.

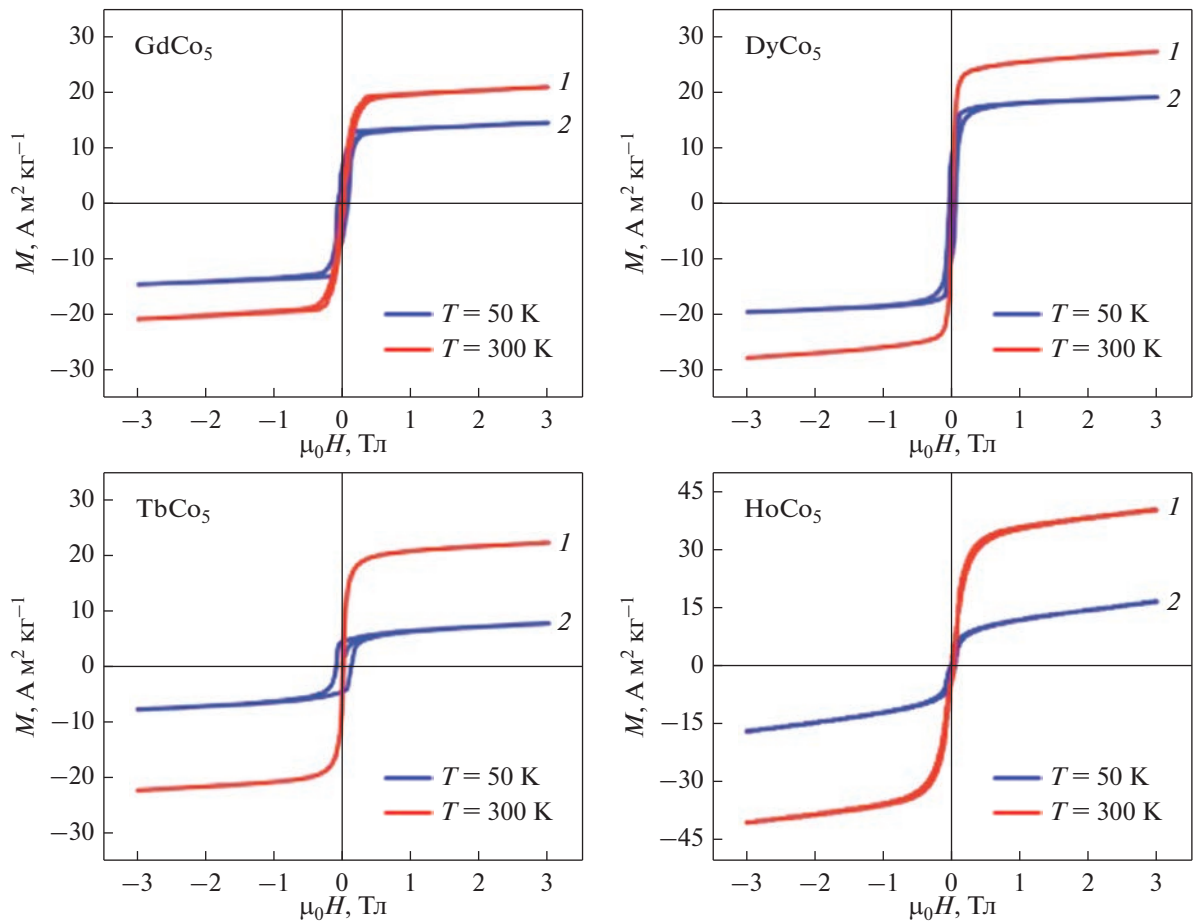


Рис. 4. Полевые зависимости намагниченности для GdCo₅, TbCo₅, DyCo₅ и HoCo₅, измеренные при температурах 50 и 300 К.

Результаты расчета изотермического изменения магнитной части энтропии ΔS_m из полевых зависимостей намагниченности по формуле (1) показаны на рис. 5.

Для практического использования представляет интерес не только максимальное значение МКЭ, но и температурный диапазон, в котором он наблюдается, и его значение сопоставимо с максимальным. В связи с этим мы приводим в табл. 3 эти значения во внешнем магнитном поле

Таблица 3. Изотермическое изменение магнитной части энтропии исследованных сплавов

Соединение	ΔS_m , Дж/кг ⁻¹ К ⁻¹ (для $\mu_0 H = 3$ Тл)	Температурный диапазон МКЭ, К
GdCo ₅	0.7	152–295
TbCo ₅	0.29	154–297
DyCo ₅	0.44	65–114; 153–297
HoCo ₅	0.09	96–140

3 Тл. В указанном температурном диапазоне величина магнитного изменения энтропии составляет не менее 80% от максимального значения, приведенного в этой таблице для соответствующего соединения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного исследования получены следующие выводы.

1. Изменение магнитной части энтропии в исследованных соединениях обладает малой величиной в магнитных полях 3 Тл по сравнению с монокристаллами этих соединений и иными редкоземельными соединениями. Для GdCo₅ МКЭ наблюдается в широком температурном диапазоне 152–295 К, а для HoCo₅, DyCo₅, TbCo₅ имеет несколько областей, сопоставимых по величине эффекта. Причина малости эффекта в поликристаллических образцах по сравнению с монокристаллами связана с зависимостью эффекта (в том числе и его знака) от направления приложения внешнего магнитного поля к кристаллографической ориентации кристаллита. Для примера, при

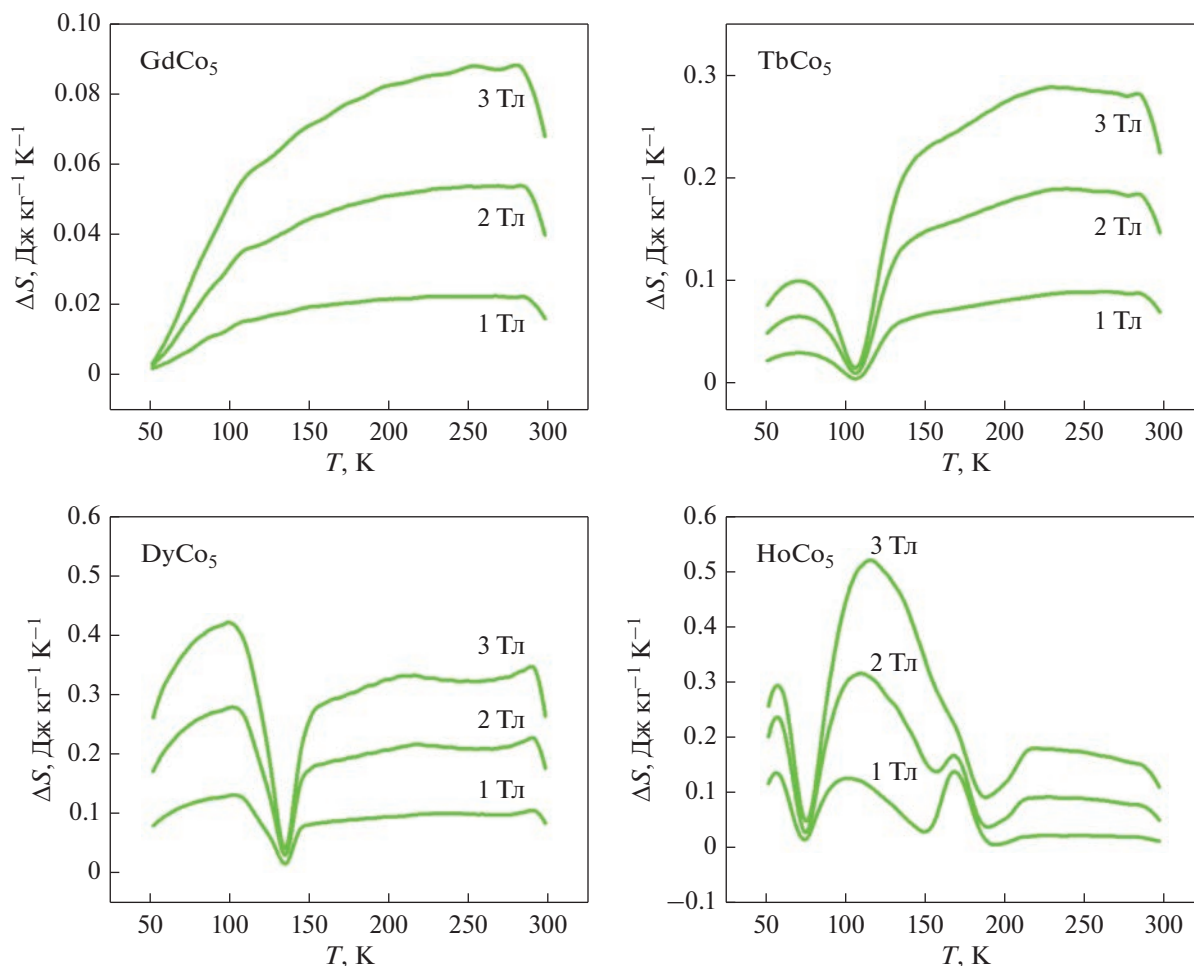


Рис. 5. Температурные зависимости изменения магнитной части энтропии GdCo_5 , TbCo_5 , DyCo_5 и HoCo_5 в магнитных полях 1, 2 и 3 Тл.

приложении внешнего поля в монокристалле TbCo_5 вдоль оси c наблюдается положительный МКЭ 0.6 К в магнитном поле 1.85 Тл, а при приложении поля вдоль оси a наблюдается отрицательное значение эффекта в 1.2 К. Подобное поведение наблюдается и в остальных изучаемых соединениях. В изученных поликристаллических материалах наблюдается суперпозиция отдельных термических эффектов от кристаллов, что приводит к уменьшению величины итогового эффекта. Возможным путем увеличения МКЭ в такого рода поликристаллических материалах является создание кристаллографической текстуры с преобладающей ориентацией вдоль одного из кристаллографических направлений.

2. Показано существование широкого диапазона температур, в котором наблюдается МКЭ, низкая коэрцитивная сила и доступность сверхпроводящих источников магнитного поля с высокой индукцией. Это делает изученные интерметаллиды GdCo_5 , TbCo_5 , DyCo_5 и HoCo_5 потенциально инте-

ресными материалами для использования в качестве рабочего тела в устройствах сжижения природных газов, работающих на МКЭ.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-22-20033, <https://rscf.ru/project/22-22-20033/>, ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет», Челябинская обл.).

Нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tishin A.M., Spichkin Y.I. The magnetocaloric effect and its applications. Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia. 2003. P. 480.
2. Соколовский В.В., Мирошкина О.Н., Бучельников В.Д. Обзор современных теоретических методов исследования магнитокалорических материалов // ФММ. 2022. Т. 123. № 4. С. 344–402.
3. Соколовский В.В., Мирошкина О.Н., Бучельников В.Д., Марченков В.В. Магнитокалорический эффект в

- металлах и сплавах // ФММ. 2022. Т. 123. № 4. С. 339–343.
4. Liu W., Bykov E., Taskaev S., Bogush M., Khovaylo V., Fortunato N., Aubert A., Zhang H., Gottschall T., Wosnitza J., Scheibel F., Skokov K., Gutfleisch O. A study on rare-earth Laves phases for magnetocaloric liquefaction of hydrogen // *Appl. Materials Today*. 2022. V. 29. P. 101624.
 5. Инишев А.А., Герасимов Е.Г., Терентьев П.Б., Гави-ко В.С., Мушников Н.В. Магнитокалорический эффект в нестехиометрических соединениях ErM_2Mn_x ($M = \text{Ni, Co, Fe}$) // ФММ. 2022. Т. 123. № 9. С. 929–934.
 6. Franco V., Bl'azquez J.S., Ipus J.J., Law J.Y., Moreno-Ramírez L.M., Conde A. Magnetocaloric effect: from materials research to refrigeration devices // *Prog. Mater. Sci.* 2018. V. 93. P. 112–232.
 7. Kitanovski A. Energy applications of magnetocaloric materials // *Adv. Energy Mater.* 2020. V. 10. P. 1903741.
 8. Scheibel F., Gottschall T., Taubel A., Fries M., Skokov K., Terwey A., Keune W., Ollefs K., Wende H., Farle M., Acet M., Gutfleisch O., Gruner M. Hysteresis Design of Magnetocaloric Materials – From Basic Mechanisms to Applications // *Energy Technology* 2018. V. 6. P. 1397–1428.
 9. Bartashevich M.I., Goto T., Yamaguchi M., Yamamoto I. Effect of hydrogen on the magnetocrystalline anisotropy of RCO_5 // *J. Magn and Magn. Mater.*, 1995. V. 140. P. 855.
 10. Tedstone A.L., Patrick C.E., Kumar S., Edwards R.S., Lees M.R., Balakrishnan G., Staunton J.B. Structural and magnetic properties of $\text{GdCo}_{5-x}\text{Ni}_x$ // *Phys. Rev. Materials* 2019. V. 3. P. 034409.
 11. Pang H., Qiao L., Li F.S. Calculation of magnetocrystalline anisotropy energy in NdCo_5 // *Phys. Stat. Sol.* 2009. V. 246. P. 1345.
 12. Sousat J.B., Moreirat J.M., Del Morales A., Algarabel P., Ibarra R. Spin-reorientation transitions in NdCo_5 and critical effects on the electrical resistivity temperature derivative // *J. Phys. Condens. Matter* 1990. V. 2. P. 3897.
 13. Donges A., Khmelevskiy S., Deak A., Abrudan R.-M., Schmitz D., Radu I., Radu F., Szunyogh L., Nowak U. Magnetization compensation and spin reorientation transition in ferrimagnetic DyCo_5 : Multiscale modeling and element-specific measurements // *Phys. Rev. Mater.* 2017. V. 96. P. 024412.
 14. Koshkid'ko Y.S., Skokov K.P., Pastushenkov Yu.G., Nikitin S.A., Ivanova T.I. Magnetocaloric Effect of RCO_5 Single Crystals in the Region of Spin Reorientation Transitions // *Solid State Phenomena* 2011. V. 168–169. P. 134–137.
 15. Andreev A.V., Deryagin A.V., Zadvorkin S.M. Magnetostriction anisotropy in the rare-earth compounds RCO_5 following spontaneous spin-flip transitions // *Sov. Phys. JETP*. 1983. V. 58. P. 566.

Magnetocaloric Effect in RCO_5 ($R = \text{Gd, Tb, Dy, Ho}$) Alloys

M. V. Utarbekova^{1, *}, M. A. Orshulevich¹, D. S. Bataev¹, A. G. Fazlitdinova¹, and S. V. Taskaev¹

¹ Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, 454001 Russia

*e-mail: shchichko.marina.csu@gmail.com

Abstract—Experimental studies of magnetic and magnetocaloric properties of polycrystalline RCO_5 alloys ($R = \text{Gd, Tb, Dy, Ho}$) in external magnetic fields up to 3 Tesla have been carried out. The results of magnetic measurements have shown that these compounds have small coercivity and reach saturation in small fields. It was found that the magnetocaloric effect in the studied co-compounds is observed in a wide temperature range, and for the intermetallics TbCo_5 , DyCo_5 , HoCo_5 has several regions of existence, comparable in magnitude of the effect. The presence of several MCE existence intervals is caused by a series of magnetic phase transitions in these ferrimagnetic compounds.

Keywords: magnetocaloric effect, magnetic refrigeration, natural gas liquefaction, rare earth metals and alloys