

ДИНАМИКА РЕШЕТКИ
И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

УДК 537.638.5

ЗНАКОПЕРЕМЕННЫЙ МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ
В СОЕДИНЕНИЯХ $R_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$ ($R = \text{Dy}$ И Ho)© 2023 г. Н. Ю. Панкратов^{1,*}, И. С. Терёшина¹, А. Ю. Карпенков², С. А. Никитин¹¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия²Тверской государственный университет, Тверь, Россия

*E-mail: pankratov@phys.msu.ru

Поступила в редакцию 10.01.2023 г.

После доработки 10.01.2023 г.

Принята к публикации 18.01.2023 г.

Изучены магнитные свойства редкоземельных ферромагнитных соединений $\text{Dy}_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$ и $\text{Ho}_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$ с кристаллической структурой типа $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$. Температурные зависимости намагниченности и магнитокалорического эффекта исследованы в области температур 4.2–300 К в магнитных полях до 70 и 18 кЭ соответственно. Установлены температуры магнитной компенсации намагниченности подрешеток редкоземельных элементов и железа. Магнитокалорический эффект определен прямым методом. Установлено, что знак эффекта меняется вблизи температуры магнитной компенсации. Это явление может быть перспективным для практического использования.

DOI: 10.31857/S0023476123700157, EDN: XCJGCO

ВВЕДЕНИЕ

Редкоземельные интерметаллические соединения с высоким содержанием железа $R_2\text{Fe}_{17}$ (R — редкоземельный элемент) на протяжении нескольких последних десятилетий привлекают к себе огромное внимание исследователей благодаря уникальным магнитным свойствам, которые крайне чувствительны к различным замещениям (как в подрешетке железа, так и в подрешетке редкоземельного элемента), а также к внедрению атомов легких элементов (азота, углерода, водорода и других) [1–4]. Так, например, соединение $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ имеет все необходимые магнитные характеристики, чтобы на его основе можно было получить высокоэнергетический постоянный магнит, превосходящий по своим свойствам магнит на основе $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [5–8].

Структура бинарных соединений $R_2\text{Fe}_{17}$ зависит от типа редкоземельного металла (РЗМ) [3, 4]. В случае тяжелых РЗМ формируется гексагональная кристаллическая структура типа $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ (рис. 1а), тогда как в случае легких РЗМ — ромбоэдрическая типа $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ (рис. 1б). Отметим, что в зависимости от типа редкоземельного атома соединения образуют различные магнитные структуры: так, в случае соединений с легкими РЗМ формируется коллинеарная ферромагнитная структура, а в случае тяжелых РЗМ — магнитные моменты редкоземельных ионов и подрешетки железа упорядочены антиколлинеарно. Замеще-

ние в подрешетке РЗМ и подрешетке железа и/или внедрение в междоузлия кристаллической решетки легких элементов в соединении $R_2\text{Fe}_{17}$ приводит к увеличению объема элементарной ячейки (к увеличению межатомных расстояний), а также к изменению электронной структуры и, как следствие, к значительному изменению их магнитных свойств [9–12].

В отличие от бинарных соединений $R_2\text{Fe}_{17}$ с тяжелыми РЗМ со структурой типа $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ “замещенные” составы типа $R_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$ обладают структурой типа $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ [13]. Ферромагнитная структура двухподрешеточных магнетиков при этом сохраняется. Температура Кюри (T_C) бинарных составов $R_2\text{Fe}_{17}$ варьируется в зависимости от типа РЗМ от 495 К для $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}$ до 265 К для $\text{Lu}_2\text{Fe}_{17}$ [1]. В то же время соединения $\text{Dy}_2\text{Fe}_{17}$ и $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$ демонстрируют значения T_C , превышающие комнатную температуру — 365 и 322 К соответственно [1, 9]. Высокая концентрация атомов алюминия, с одной стороны, приводит к уменьшению температуры Кюри, а с другой — к уменьшению магнитного момента подрешетки железа настолько, что его величина становится сравнима с величиной магнитного момента подрешетки РЗМ, направленного антипараллельно моменту подрешетки Fe [14]. Благодаря этому в соединениях типа $R_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$ вблизи некоторой температуры можно наблюдать явление магнитной компенсации, т.е. фазовый магнитный переход, при котором сум-

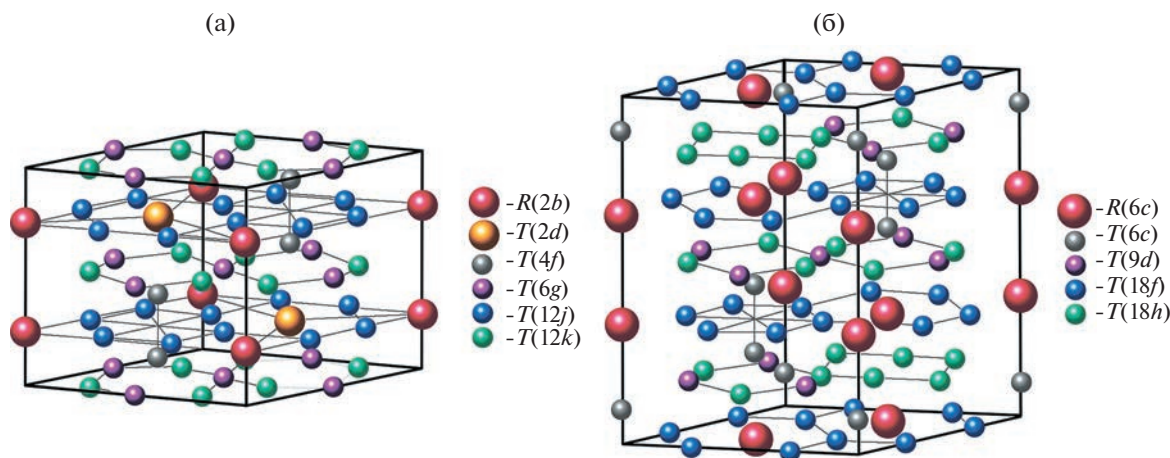


Рис. 1. Кристаллические структуры $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ (а) и $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ (б).

марная намагниченность всего соединения равна нулю [15, 16]. Экспериментальные исследования ферромагнетиков с точкой магнитной компенсации на сегодня немногочисленны [15–17]. Однако такие материалы представляют особый интерес для исследования не только их магнитных, но и магнитотепловых свойств [17], поскольку могут демонстрировать как обычный, так и знакопеременный магнитокалорический эффект. Детальное изучение и анализ основных магнитокалорических характеристик ферромагнитных материалов откроют возможность для поиска новых материалов с заданным комплексом свойств для использования в магнитных рефрижераторах.

Цель настоящей работы — исследование температурных зависимостей намагниченности и магнитокалорического эффекта в широкой области температур, включая температуру магнитной компенсации и температуру перехода из магнитоупорядоченного состояния в неупорядоченное (температуру Кюри).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Соединения $R_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$ ($R = \text{Dy}$ и Ho) получали методом индукционной плавки из исходных металлов (чистотой не менее 99.5 ат. %) в атмосфере аргона [18]. При подготовке навесок содержание РЗМ завышали на 5–5.5%, поскольку при плавке происходит частичное испарение металла. В процессе плавки контролировали массу сплава. Полученные слитки в дальнейшем подвергали отжигу в кварцевой ампуле в атмосфере аргона при температуре 1100°C в течение 72 ч с последующей закалкой в ледяной воде.

Аттестацию полученных образцов проводили методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-2 (CuK_α -излучение, $\lambda = 0.1540598$ нм).

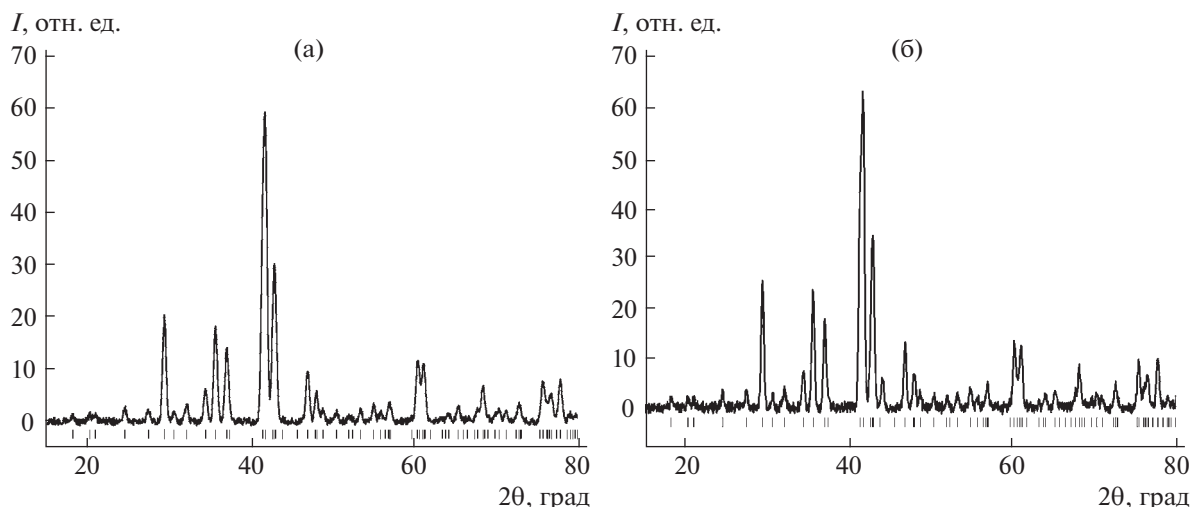
Параметры элементарной ячейки определяли по отражениям в области углов $2\theta = 15^\circ\text{--}105^\circ$. Дифрактограммы анализировали с помощью программного обеспечения FullProf. Фазовый состав образца определяли методом Ритвельда с использованием программы Powder Cell 2.4.

Для изучения магнитных свойств соединений $R_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$ ($R = \text{Dy}$ и Ho) были выполнены измерения на стандартном оборудовании PPMS-9. Термомангнитный анализ образцов проводили в слабых магнитных полях ($H = 30$ Э) в температурном интервале 4.2–300 К. Магнитокалорический эффект исследовали прямым методом с использованием автоматизированного измерительного комплекса MagEq 201 (ООО “ПМТик” Россия) в температурном диапазоне 90–350 К в магнитных полях до 18 кЭ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены дифрактограммы соединений $\text{Dy}_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$ и $\text{Ho}_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$ при комнатной температуре. Анализ показал, что в исследуемых соединениях объем основной фазы со структурой типа $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ (пр. гр. $R\bar{3}m$) составляет не менее 95%. Кроме основной фазы в образцах $\text{Dy}_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$ обнаружено небольшое количество (до 5%) примесной кубической фазы Fe_3Al (пр. гр. $Fm\bar{3}m$). Параметры решетки основной фазы показаны в табл. 1 вместе с параметрами бинарных гексагональных соединений $\text{Dy}_2\text{Fe}_{17}$ и $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$ со структурой типа $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ (пр. гр. $P6_3/mmc$).

На рис. 3 показаны результаты термомангнитного анализа образца $\text{Ho}_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$, выполненного в слабом магнитном поле $H = 30$ Э. Были определены температуры магнитных фазовых переходов, а именно температура Кюри и точка магнитной компенсации (T_{comp}) (табл. 1).


 Рис. 2. Дифрактограммы соединений $\text{Ho}_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$ (а) и $\text{Dy}_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$ (б).

На рис. 4 показаны температурные зависимости намагниченности для соединения $\text{Dy}_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$, измеренные в достаточно сильных магнитных полях 8, 12 и 70 кЭ в интервале температур 4.2–300 К. Видно, что в поле 8 кЭ намагниченность $\text{Dy}_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$ близка к нулю в точке магнитной компенсации, как и на рис. 3, где величина приложенного внешнего магнитного поля была на 2 порядка меньше и составляла всего 30 Э. Более того, из рис. 4 видно, что и температура магнитной компенсации, и температура Кюри слабо зависят от величины приложенного внешнего магнитного поля. Намагниченность в точке магнитной компенсации возрастает заметным образом при увеличении напряженности магнитного поля.

Как упоминалось выше, соединения $R_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$ ($R = \text{Dy}$ и Ho) представляют собой ферримангнетики, в которых магнитные моменты тяжелых редкоземельных ионов Dy и Ho превышают магнитный момент ионов Fe. Более того, магнитные моменты двух подрешеток выстроены антипараллельно друг другу при температурах, близких к абсолютному нулю. С повышением температуры магнитные моменты обеих подрешеток уменьшаются из-за их частичного разупорядочения благодаря тепловому движению. Магнитный момент подрешетки РЗМ убывает быстрее, чем магнитный момент подрешетки Fe, что в конечном итоге и приводит к их компенсации ($M_R = M_{\text{Fe}}$) при некоторой температуре (T_{comp}).

При температурах ниже T_{comp} вектор намагниченности (суммарной, равной векторной сумме магнитных моментов подрешеток R и Fe) совпадает с ориентацией магнитного момента редкоземельной подрешетки. При температурах выше T_{comp} он совпадает с ориентацией магнитного момента подрешетки железа.

Особо отметим тот факт, что намагниченность достаточно резко возрастает при изменении температуры в областях $T > T_{\text{comp}}$ и $T < T_{\text{comp}}$, что, как правило, может сопровождаться выделением или поглощением тепла. Другими словами, в области точки магнитной компенсации, как и при другом магнитном фазовом переходе (например, при температуре Кюри), может проявляться магнитокалорический эффект.

Две величины, как правило, характеризуют магнитокалорический эффект: изменение температуры магнетика при адиабатическом намагничивании

$$\Delta T = -\frac{T}{C_{H,p}} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,p} \Delta H$$

и изотермическое изменение магнитной части энтропии

$$\Delta T = \frac{1}{T_2 - T_1} \left[\int_0^{H_f} M(T_2, H) dH - \int_0^{H_f} M(T_1, H) dH \right]$$

 Таблица 1. Структурные и магнитные характеристики соединений $R_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$ ($R = \text{Dy}$ и Ho) и $R_2\text{Fe}_{17}$ [19, 20]

Соединение	a , Å	c , Å	c/a	V , Å ³	T_C , К	T_{comp} , К
$\text{Dy}_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$	8.723	12.648	1.450	2455	235	135
$\text{Ho}_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$	8.692	12.637	1.454	2385	198	114
$\text{Dy}_2\text{Fe}_{17}$	8.460	8.325	0.984	515.4	365	
$\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$	8.493	8.293	0.976	530.9	322	

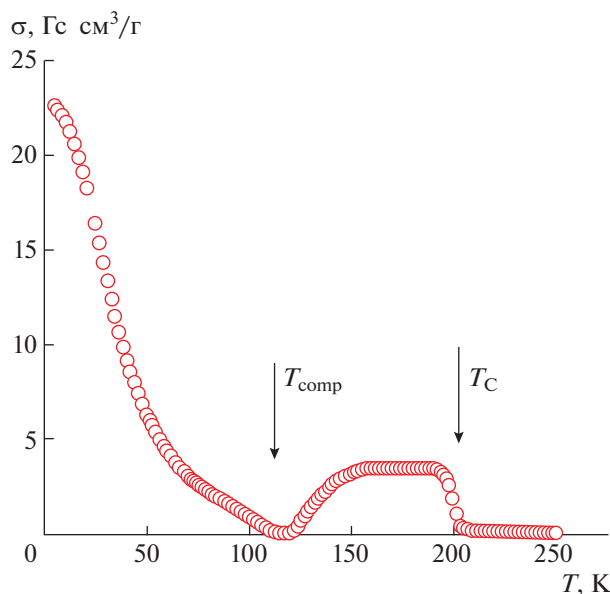


Рис. 3. Термомангнитный анализ соединения $\text{Ho}_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$, $H = 30$ Э.

при изменении внешнего магнитного поля от нуля до величины H_f . Между этими двумя величинами существует следующая связь:

$$\Delta T = -\frac{T}{C_{H,p}} \Delta S_m,$$

где $C_{H,p}$ — теплоемкость магнетика.

Поэтому исследование магнитокалорического эффекта можно проводить как прямым, так и косвенным методом [21–23]. В работе его исследовали прямым методом, т.е. было зафиксировано изменение температуры (ΔT) образцов $\text{R}_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$ при соблюдении адиабатических условий. На рис. 5 представлена температурная зависимость магнитокалорического эффекта соединений $\text{Dy}_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$ и $\text{Ho}_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$ при изменении внешнего магнитного поля до 12 кЭ в интервале температур 80–250 К. Видно, что формы кривых $\Delta T(T)$ обоих соединений схожи. Магнитокалорический эффект вблизи T_{comp} меняет знак с положительного на отрицательный при нагревании образцов [24–26]. При температуре ниже T_{comp} температурная зависимость в случае $\text{Dy}_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$ демонстрирует широкий максимум.

В диапазоне температур выше точки магнитной компенсации, но ниже температуры Кюри (150–210 К для $\text{Dy}_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$ и 110–175 К для $\text{Ho}_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$) при изменении магнитного поля $\Delta H = 12$ кЭ наблюдается обратный магнитокалорический эффект (отрицательный). Максимальный положительный эффект наблюдается в этих соединениях в области температуры Кюри ($T_C = 235$ К для $\text{Dy}_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$ и 198 К для $\text{Ho}_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$), что

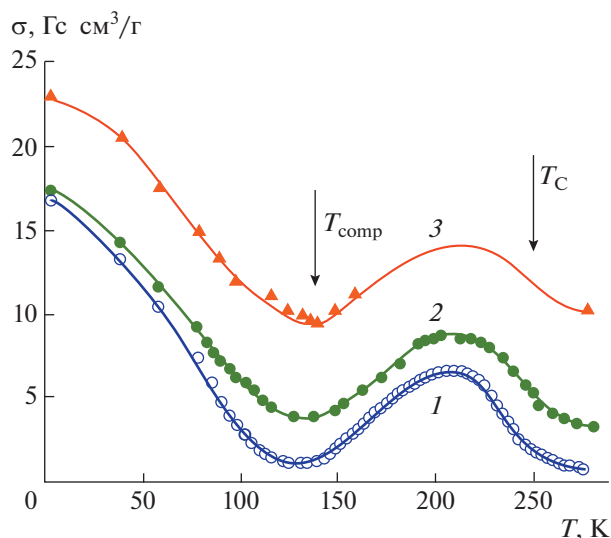


Рис. 4. Температурные зависимости намагниченности для $\text{Dy}_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$, измеренные в поле H : 8 (1), 12 (2), 70 кЭ (3).

связано с ориентирующим влиянием внешнего магнитного поля как на магнитные моменты железа, так и РЗМ.

На рис. 6 представлены температурные зависимости магнитокалорического эффекта соединения $\text{Ho}_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$ в магнитном поле 5, 10, 15 и 18 кЭ в интервале температур 80–250 К. Видно, что с увеличением поля величина эффекта возрастает. В то же время температурный диапазон обратного эффекта слегка сужается. Это может быть связано с дополнительным вкладом, возни-

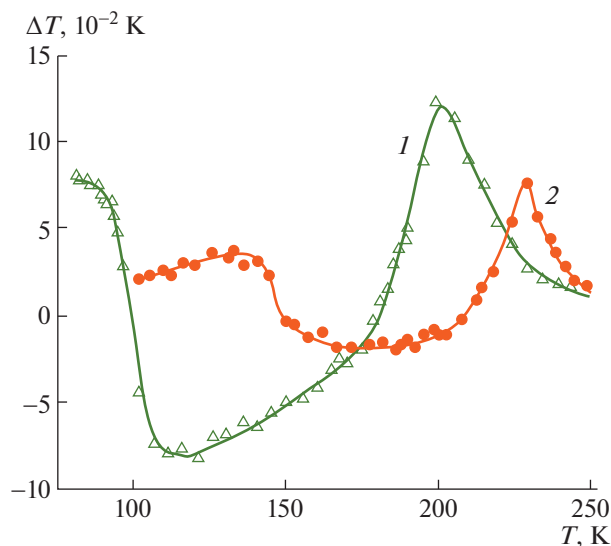


Рис. 5. Температурные зависимости магнитокалорического эффекта в $\text{Ho}_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$ (1) и $\text{Dy}_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$ (2) при изменении внешнего магнитного поля до $H = 12$ кЭ.

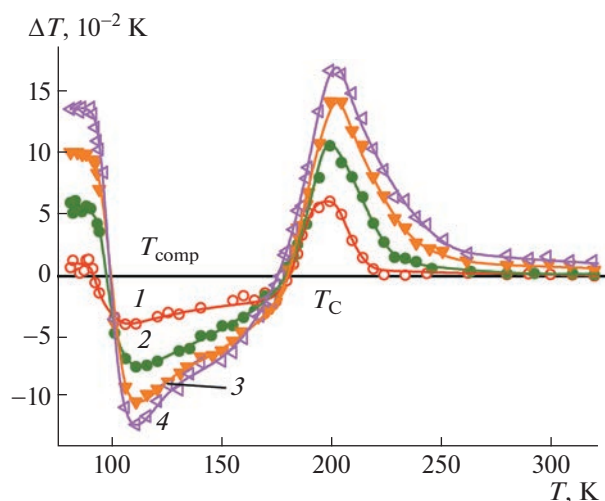


Рис. 6. Температурные зависимости магнитокалорического эффекта в $\text{Ho}_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$ во внешнем магнитном поле H : 5 (1), 10 (2), 15 (3), 18 кЭ (4).

кающим под действием магнитного поля, возможно, связанным с нарушением коллинеарной магнитной структуры, появлением угла между векторами намагниченности отдельных подрешеток.

Подобные соединения со сложной температурной зависимостью небольшого по величине магнитокалорического эффекта могут быть привлекательными для практического применения. Одно из важных направлений — использование этих соединений в качестве рабочих тел датчиков температуры, а также устройств для стабилизации заданной температуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Соединения $R_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$ ($R = \text{Dy}$ и Ho) со структурой типа $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ синтезированы и исследованы в широкой области температур и магнитных полей. Установлено, что температурная зависимость магнитокалорического эффекта в соединениях $\text{Dy}_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$ и $\text{Ho}_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$ имеет знакопеременный характер благодаря наличию двух магнитных переходов. При переходе из неупорядоченного состояния в магнитоупорядоченное (при температуре Кюри) наблюдается ярко выраженный симметричный пик на кривой $\Delta T(T)$. Магнитокалорический эффект имеет положительный знак. Однако с понижением температуры дважды происходит смена знака. Основной причиной такого поведения является наличие для соединений $\text{Dy}_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$ и $\text{Ho}_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$ точки магнитной компенсации намагниченности, вплоть до которой наблюдается обратный (отрицательный) эффект. Ниже точки компенсации магнитокалорический эффект вновь становится положительным, на кривой $\Delta T(T)$ может наблю-

даться широкий пик асимметричной формы. Полученные материалы перспективны при разработке систем магнитного охлаждения или нагрева.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-29-00773, <https://rscf.ru/project/22-29-00773/>).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андреев А.В., Дерягин А.В., Задворкин С.М. и др. // Физика магнитных материалов / Ред. Мишин Д.Д. Калинин: Калининский гос. ун-т, 1985. С. 1.
2. Fujii H., Sun H. // Handbook of Magnetic Materials / Ed. Buschow K.H.J. Elsevier, 1995. V. 9. Ch. 3. P. 303.
3. Buschow K.H.J. // Rep. Prog. Phys. 1977. V. 40. P. 1179.
4. Givord D., Lemaire R. // IEEE Trans. Mag. 1974. V. 10. P. 109.
5. Tereshina I.S., Pankratov N.Y., Karpenkov A.Y. et al. // J. Appl. Phys. 2021. V. 130. P. 220902.
6. He Y., Li C., Chen X. et al. // Chin. J. Mater. Res. 2022. V. 36. P. 321.
7. Веселова С.В., Терёшина И.С., Вербецкий В.Н. и др. // Письма в ЖТФ. 2021. Т. 47. С. 6.
8. Veselova S.V., Tereshina I.S., Verbetsky V.N. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2020. V. 502. P. 166549.
9. Tereshina I.S., Veselova S.V., Verbetsky V.N. et al. // J. Alloys Compd. 2022. V. 897. P. 163228.
10. Iwasieczko W., Pankratov N.Y., Tereshina E.A. et al. // J. Alloys Compd. 2014. V. 587. P. 739.
11. Nikitin S.A., Pankratov N.Y., Smarzhovskaya A.I. et al. // J. Appl. Phys. 2015. V. 117. P. 193908.
12. Zvonov A.I., Pankratov N.Y., Karpenkov D.Y. et al. // Solid State Phenomena. 2015. V. 233. P. 196.
13. Itoh K., Ohkubo N., Kanematsu K., Kobayashi K.-I. // J. Alloys Compd. 1993. V. 193. P. 239.
14. Nikitin S.A., Pankratov N.Y., Smarzhovskaya A.I. et al. // J. Alloys Compd. 2021. V. 854. P. 156214.
15. Sabdenov C.K., Davydova M.D., Zvezdin K.A. et al. // J. Alloys Compd. 2017. V. 708. P. 1161.
16. Sabdenov C.K., Davydova M.D., Zvezdin K.A. et al. // Low Temp. Phys. 2017. V. 43. P. 551.
17. Ma S., Zhong Z., Wang D. et al. // Eur. Phys. J. B. 2013. V. 86. P. 133.
18. Панкратов Н.Ю., Каминская Т.П., Терешина И.С. и др. // ФТТ. 2020. Т. 62. С. 719.
19. Tereshina I.S., Nikitin S.A., Stepien-Damm J. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2003. V. 258–259. P. 427.
20. Tereshina I., Nikitin S., Suski W. et al. // J. Alloys Compd. 2005. V. 404. P. 172.
21. Андреев А.С., Белов К.П., Никитин С.А., Тишин А.М. // Успехи физ. наук. 1989. Т. 158. С. 553.
22. Pecharsky V.K., Gschneidner K.A., Jr. // J. Appl. Phys. 1999. V. 86. P. 565.
23. Coey J.M.D. Magnetism and Magnetic Materials. Cambridge: Cambridge University Press, 2010.
24. Tishin A.M., Spichin Y.I. The Magnetocaloric Effect and its Applications, Bristol and Philadelphia: Institute of Physics Publishing, 2003.
25. Kitanovski A., Tušek J., Tomc U. et al. Magnetocaloric Energy Conversion. From Theory to Applications Cham: Green Energy and Technology (GREEN) 2015. 456 p.
26. Koshkid'ko Y., Pandey S., Quetz A. et al. // J. Alloys Compd. 2017. V. 695. P. 3348.