

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА**

Физический факультет

На правах рукописи

Звонов Алексей Игоревич

**МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ И МАГНИТОСТРИКЦИЯ
В СПЛАВАХ И СОЕДИНЕНИЯХ
ТЯЖЕЛЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Специальность 01.04.11 – физика магнитных явлений

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
профессор С.А. Никитин

Москва - 2019

Содержание

Введение	5
Глава 1. Литературный обзор	13
§1.1. Обменное взаимодействие	13
§1.2. Обменные взаимодействия в соединениях РЗМ и Fe	18
§1.3. Магнитокристаллическая анизотропия	19
§1.4. Магнитокалорический эффект	21
§1.5. Магнитокалорический эффект в области магнитных фазовых переходов II рода	24
§1.6. Магнитокалорический эффект, обусловленный вращением вектора намагниченности	25
§1.7. Магнитострикционные деформации	29
§1.8. Структурные и магнитные свойства тяжелых редкоземельных металлов Gd, Tb и Dy	31
§1.9. Магнитные и структурные свойства сплавов Tb-Gd	37
§1.10. Кристаллическая структура и магнитные свойства соединений R_2Fe_{17}	42
§1.11. Кристаллическая структура и магнитные свойства соединений $Y_2Fe_{17-x}Mn_x$	47
§1.12. Влияние наноструктурного состояния на магнитные и магнитокалорические свойства материалов	49
§1.13. Выводы по обзору и постановка задачи исследований	57
Глава 2. Методика эксперимента и образцы	60
§2.1. Монокристаллические образцы сплавов системы Tb-Gd	60
§2.2. Образцы диспрозия и соединений системы $Y_2Fe_{17-x}Mn_x$	63
§2.3. Методика рентгеноструктурного анализа	66

§2.4.	Методика исследования микроструктуры.....	67
§2.5.	Методика измерения намагниченности	71
§2.6.	Методика измерения магнитокалорического эффекта в средних магнитных полях	74
§2.7.	Методика измерения магнитокалорического эффекта в больших магнитных полях	78
§2.8.	Методика измерения магнитострикции	81
Глава 3.	Результаты и обсуждение. Магнитные, магнитострикционные и магнитокалорические свойства монокристаллов сплавов системы Tb-Gd.....	82
§3.1.	Намагниченность и магнитная анизотропия монокристаллов сплавов Tb _{0,2} Gd _{0,8} и Tb _{0,1} Gd _{0,9}	82
§3.2.	Магнитокалорический эффект в монокристалле сплава Tb _{0,2} Gd _{0,8}	92
§3.3.	Гигантская объемная и линейная магнитострикция в монокристалле сплава Tb _{0,2} Gd _{0,8}	100
§3.4.	Вклады в магнитокалорический эффект в монокристалле сплава Tb _{0,2} Gd _{0,8}	110
§3.5.	Заключение к Главе 3	112
Глава 4.	Результаты и обсуждение. Влияние быстрой закалки на структурные, магнитные и магнитотепловые свойства диспрозия	115
§4.1.	Структурные свойства быстрозакаленного диспрозия.....	115
§4.2.	Магнитные и магнитотепловые свойства быстрозакаленного диспрозия	117
§4.3.	Заключение к Главе 4	123
Глава 5.	Результаты и обсуждение. Влияние быстрой закалки на структурные, магнитные и магнитотепловые свойства соединений Y ₂ Fe _{17-x} Mn _x	124

§5.1.	Структурные свойства быстрозакаленных соединений $Y_2Fe_{17-x}Mn_x$.	124
§5.2.	Магнитные и магнитотепловые свойства быстрозакаленных соединений $Y_2Fe_{17-x}Mn_x$	125
§5.3.	Заключение к Главе 5	127
Выводы		128
Список литературы		130

ВВЕДЕНИЕ

Исследование свойств редкоземельных металлов (РЗМ) и их соединений интенсивно проводится в последние десятилетия. Большой интерес к РЗМ и их соединениям связан как с фундаментальными проблемами магнетизма, так и с прикладными аспектами. С практической точки зрения, интенсивное исследование РЗМ и их соединений вызвано рядом характеристик (высокие значения магнитокристаллической анизотропии (МКА), магнитострикции и магнитокалорического эффекта (МКЭ)), которыми обладают указанные материалы [1-5].

Ведущие лаборатории в России и зарубежных странах активно проводят исследования материалов с большими значениями МКЭ. Особое внимание уделяется перспективам использования таких материалов в магнитных рефрижераторах, которые обладают рядом преимуществ по сравнению с холодильными устройствами фреонового типа, благодаря большей эффективности и экологичности. Важными параметрами магнитоохлаждающих систем являются величина изменения магнитной энтропии ΔS_M и изменение температуры при адиабатическом намагничивании ΔT [6-8]. Как известно, гадолиний является перспективным хладагентом для магнитных холодильных устройств, в частности, вследствие температуры Кюри близкой к комнатной температуре. Однако, и сплавы с высоким содержанием гадолиния могут обладать высокими магнитокалорическими свойствами, обеспечивая работу рефрижератора в рабочем интервале температур вблизи комнатной температуры. Одними из таких сплавов являются сплавы Tb_xGd_{1-x} [9-16], свойства которых не были исследованы в области сильных магнитных полей.

Известно, что значительное число соединений РЗМ с $3d$ -металлами обладают гигантскими значениями МКЭ не только при низких температурах, но и в области комнатных температур, то есть, в температурном диапазоне, где возможно создание рефрижераторов на основе МКЭ [17-21].

Редкоземельные металлы и их сплавы образуют важный класс материалов с гигантской магнитострикцией. Магнитострикционные материалы широко применяются в различных технических устройствах, например в магнитострикционных преобразователях высокой мощности, в актуаторах и в устройствах точного позиционирования.

Необходимо отметить, что ранее исследование магнитострикции сплавов редкоземельных металлов проводилось в основном на поликристаллических образцах, а сведения о магнитострикции монокристаллических образцов сплавов РЗМ носит фрагментарный характер. Кроме того, не уделялось значительного внимания изучению объемной магнитострикции РЗМ и их соединений.

Определение материалов, которые обладают гигантской объемной магнитострикцией крайне важно для решения ряда технических задач (в гидравлике и гидроакустике). Наличие больших по величине МКЭ и магнитострикции, а также больших значений МКА в ряде сплавов РЗМ ставит вопрос о связи этих характеристик и о необходимости определения вклада магнитоупругой энергии и энергии МКА в МКЭ.

Следует отметить, что развитие современной техники требует создания принципиально новых материалов с более высокими техническими характеристиками, чем традиционные кристаллические материалы. Таким новым классом материалов являются аморфные и нанокристаллические металлы и сплавы. Эти материалы обладают уникальными, по сравнению с микрокристаллическими материалами, сочетаниями физических свойств. Современное направление исследований заключается в получении новых материалов с помощью таких методов, как аморфизация, изменение структуры с помощью отжига или закалки, получение композитов и многослойных образцов. Все эти методы приводят к изменению температур магнитных фазовых переходов (МФП).

В последние несколько лет ведутся обширные исследования возможности расширения рабочего интервала температур хладагентов для магнитных холодильных устройств. Достичь этого можно с помощью образования

нескольких фаз, или изменению температур МФП в материалах. Исследование МКЭ наноструктурированных материалов является весьма перспективным для достижения этой цели. В случае наночастиц или нанокристаллических материалов величина МКЭ, как правило, не превышает её величину для объемных материалов, но полуширина пика на температурной зависимости ΔT значительно шире, что способствует увеличению рабочего интервала температур. В наноструктурированных материалах МКЭ зависит не только от характеристик исходных материалов (объемная фаза), но и от других факторов: таких как размер частиц (дисперсия распределения частиц по размерам), концентрация частиц, взаимодействие между частицами [22-29].

Цели диссертационной работы

Целью диссертационной работы является определение магнитокалорических и магнитострикционных свойств, величин магнитоупругого вклада и вклада МКА в МКЭ в монокристалле $Tb_{0,2}Gd_{0,8}$ в сильных магнитных полях до 140 кЭ, а также, определение влияния быстрой закалки на МКЭ диспрозия и интерметаллических соединений $Y_2Fe_{17-x}Mn_x$.

Задачи диссертационной работы

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Экспериментальное и теоретическое исследование полевых и температурных зависимостей МКЭ, намагниченности, линейной и объёмной магнитострикции, а также определение магнитострикционных констант в высоких статических магнитных полях в широком диапазоне температур в монокристалле $Tb_{0,2}Gd_{0,8}$ (для различных кристаллографических направлений).
2. Экспериментальное и теоретическое исследование полевых и температурных зависимостей намагниченности в высоких статических магнитных полях в широком диапазоне температур в монокристалле $Tb_{0,1}Gd_{0,9}$ (для различных кристаллографических направлений).
3. Исследование структуры, полевых и температурных зависимостей

магнитокалорического эффекта прямым методом в быстрозакаленном (БЗ) Dy и БЗ интерметаллических соединений $Y_2Fe_{17-x}Mn_x$.

Положения, выносимые на защиту

1. МКЭ в монокристалле $Tb_{0,2}Gd_{0,8}$ достигает величины ~ 19 К при температуре Кюри ($T_C = 280$ К) в магнитном поле 140 кЭ, направленном вдоль оси лёгкого намагничивания b . В магнитных полях превышающих 40 кЭ выполняется линейная зависимость ΔT от $H^{2/5}$. Максимальный вклад в МКЭ, обусловленный энергией МКА составляет 3 К в магнитных полях выше 60 кЭ, приложенных вдоль оси c и достигается при ~ 220 К. Вклад от магнитоупругой энергии в МКЭ в области T_C составляет 2,5%.

2. Одноионная теория справедлива для описания МКА в монокристаллах $Tb_{0,2}Gd_{0,8}$ и $Tb_{0,1}Gd_{0,9}$ в магнитных полях до 140 кЭ в области температур $T < T_C$. В сильных магнитных полях от 40 до 140 кЭ вблизи T_C выполняется линейная зависимость намагниченности от $H^{1/5}$.

3. В монокристалле $Tb_{0,2}Gd_{0,8}$ наблюдается гигантская линейная и объёмная магнитострикция в диапазоне от гелиевых до комнатных температур. В области низких температур магнитострикция обусловлена как магнитокристаллическим, так и обменным взаимодействием. Магнитострикция парапроцесса вблизи T_C обусловлена двухионным обменным взаимодействием и обладает сильной анизотропией вследствие резкой зависимости обменного взаимодействия от межатомных расстояний вдоль оси c .

4. В результате быстрой закалки из расплава диспрозий сохраняет свою кристаллическую структуру. Быстрая закалка приводит к существенному уменьшению температур магнитных фазовых переходов и небольшому увеличению абсолютной величины МКЭ в области фазового перехода антиферромагнетизм-парамагнетизм в БЗ диспрозии.

5. Размер кристаллитов в БЗ интерметаллических соединения $Y_2Fe_{17-x}Mn_x$ ($x = 1, 3$ и 4) составляет ~ 100 нм. Температура Кюри монотонно уменьшается при увеличении концентрации Mn как для поликристаллических, так

и для БЗ соединений $Y_2Fe_{17-x}Mn_x$.

Научная новизна работы

Научная новизна определяется тем, что диссертация содержит новый экспериментальный материал по физике магнетизма РЗМ, их сплавов и соединений. РЗМ, их сплавы и соединения, изученные в данной работе, ранее изучались недостаточно, так как магнитные поля, которые использовались для изучения магнитных фазовых переходов, не превышали 15 кЭ.

1. Обнаружены гигантские значения МКЭ в области комнатных температур в монокристалле $Tb_{0,2}Gd_{0,8}$ в магнитном поле 140 кЭ. На примере монокристалла $Tb_{0,2}Gd_{0,8}$ показано, что в сильных магнитных полях от 40 до 140 кЭ вблизи МФП выполняется прямая пропорциональность ΔT от $H^{2/5}$. Определены вклады в МКЭ, обусловленные энергией МКА и магнитоупругой энергией в монокристалле $Tb_{0,2}Gd_{0,8}$.

2. Показано, что в монокристаллах $Tb_{0,2}Gd_{0,8}$ и $Tb_{0,1}Gd_{0,9}$ в сильных магнитных полях от 40 до 140 кЭ вблизи МФП выполняется линейная зависимость намагниченности от $H^{1/5}$.

3. В магнитных полях до 140 кЭ и в температурном диапазоне от 4,2 до 300 К определены магнестрикционные константы и их температурные зависимости для монокристалла $Tb_{0,2}Gd_{0,8}$. Обнаружены гигантские значения объемной магнестрикции в области комнатных температур в монокристалле $Tb_{0,2}Gd_{0,8}$. Найдено, что в области низких температур магнестрикция парапроцесса в данном сплаве обусловлена как магнитокристаллическим, так и обменным взаимодействием. Установлено, что наибольший вклад в магнестриксию вблизи МФП обусловлен резкой зависимостью обменного взаимодействия от межатомных расстояний вдоль гексагональной оси.

4. Впервые методом прямого измерения МКЭ определены температуры МФП в БЗ Dy. Установлено существенное уменьшение температур магнитных фазовых переходов в БЗ Dy по сравнению с микрокристаллическим.

5. Впервые методом прямого измерения МКЭ определены температуры

МФП в БЗ интерметаллических соединениях $Y_2Fe_{17-x}Mn_x$. Установлено существенное увеличение температур магнитных фазовых переходов в БЗ интерметаллических соединениях $Y_2Fe_{17-x}Mn_x$ по сравнению с микрокристаллическими. Обнаружено сильное влияние быстрой закалки на величину МКЭ в интерметаллических соединениях $Y_2Fe_{17-x}Mn_x$.

Достоверность полученных результатов

Достоверность обеспечивалась за счёт применения исходных металлов высокой чистоты, всесторонней аттестацией полученных образцов и контролем за воспроизводимостью получаемых результатов. Экспериментальная часть работы выполнена с использованием высокоточной измерительной техники серийного производства отечественных и зарубежных компаний: ДРОН-3М (НПП Буревестник), Axiovert 200MAT (Zeiss), Neophot-30 (Zeiss), NT-MDT Solver P47, PPMS (Quantum Design). Калибровка установок по измерению МКЭ, намагниченности и магнитострикции проводилась с использованием высокочистых эталонных образцов Gd и Ni, соответственно. В расчетах использованы корректные физические модели и математические методы, а теоретические выводы соответствуют экспериментальным результатам и не противоречат данным, известным из научной литературы. Кроме того, достоверность была достигнута за счет обсуждения результатов на международных конференциях и научных мероприятиях различного уровня.

Научная и практическая значимость работы

Полученные результаты являются новыми и позволяют понять природу процессов, протекающих в магнитных материалах, расширяют существующие представления о характере МФП при наличии внешнего магнитного поля вблизи температуры Кюри. Показана необходимость учета высоких степеней намагниченности в разложении термодинамического потенциала, вплоть до 6-ой степени, вблизи температуры Кюри в сильных магнитных полях. Определён существенный вклад в МКЭ, обусловленный энергией МКА и магнитоупругой

энергией при различных температурах.

В диссертационной работе также обнаружена гигантская объемная магнестрикция в области комнатных температур и выявлена роль магнитокристаллических и обменных взаимодействий в магнестрикции под действием сильных магнитных полей.

Практическая значимость работы определяется тем, что результаты экспериментов имеют прямое практическое значение для разработки устройств магнитного охлаждения, работающих на основе магнитокалорического эффекта в области комнатных температур, а также для разработки точных актуаторов и гидравлических устройств, работающих на основе эффекта гигантской магнестрикции.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы были представлены в виде устных и стендовых докладах на следующих международных конференциях: XX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам "Ломоносов - 2013", МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия, 8 - 12 апреля 2013; Donostia International Conference on Nanoscaled Magnetism and Applications, Donostia - San Sebastian, Spain, 2013; Moscow International Symposium on Magnetism (MISM - 2014), Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия, 29 июня – 3 июля 2014; VI Международная конференция с элементами научной школы для молодежи "Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества", г. Суздаль, Россия, 3 - 7 октября 2016; Moscow International Symposium on Magnetism (MISM - 2017), Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия, 1 - 5 июля 2017; XXV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов - 2018", МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия, 9 - 13 апреля 2018; XXVI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам "Ломоносов - 2019", МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия, 8 - 12 апреля 2019.

Также часть результатов была доложена на семинаре в Международной лаборатории сильных магнитных полей и низких температур, г. Вроцлав, Польша, и на семинарах кафедры общей физики и физики конденсированного состояния физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 15 печатных работ, в том числе 5 статей в рецензируемых изданиях, индексирующихся в базах данных Web of Science и Scopus, 1 статья в сборнике трудов конференции и 9 тезисов докладов.

Личный вклад автора

Выбор темы, постановка задачи, планирование работы и обсуждение полученных результатов проводились самим автором, или совместно с научным руководителем. Все экспериментальные данные были получены либо лично автором, либо с его непосредственным участием. Автором лично произведены прямые измерения МКЭ в средних магнитных полях, модернизирована установка для измерения МКЭ, разработана и внедрена методика измерения МКЭ на образцах с малой массой. Измерения МКЭ прямым методом, намагниченности и магнитострикции в сильных магнитных полях и при низких температурах проводились автором при поддержке коллективов Международной лаборатории сильных магнитных полей и низких температур и Института низких температур и структурных исследований им. В. Тшебятковского, г. Вроцлав, Польша. Лично автором проведена интерпретация экспериментальных данных и на их основе произведены теоретические расчёты.

Структура и объём диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав с основными результатами, выводов и списка литературы. Работа изложена на 146 страницах машинописного текста, содержит 53 рисунка и 12 таблиц. Список цитируемой литературы состоит из 166 наименований.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

§1.1. Обменное взаимодействие

В 1927 году советский ученый Френкель и немецкий физик Гейзенберг почти одновременно высказали гипотезу о том, что к ферромагнитному (ФМ) упорядочению приводит электростатическое взаимодействие электронов друг с другом. При этом необходимо учитывать квантовый характер движения электронов и наличие спина электрона. Та часть энергии электростатического взаимодействия электронов, которая зависит от взаимной ориентации их спинов, получила название обменной [30].

Существование обменной энергии следует непосредственно из квантовомеханического принципа Паули, по которому два электрона в атомной системе не могут находиться в одном и том же энергетическом состоянии. Соответственно принципу Паули можно сделать вывод, что взаимная ориентация спинов электронов накладывает ограничение на их орбитальное движение. Если имеются два близко расположенных друг к другу атома, можно считать, что их электронные орбиты в какой-то степени перекрываются, происходит обмен электронами между этими атомами. При этом именно взаимная ориентация спинов определяет стационарное состояние и энергию системы. Разница в энергии двух электронов в системах с параллельными и антипараллельными спинами как раз и характеризует обменную энергию. Эту энергию обменного взаимодействия между двумя спинами S_1 и S_2 , как показывает теория, можно представить в виде [30].

$$E_{обм} = -2JS_1S_2 \cos \varphi, \quad (1.1)$$

где φ – угол между направлениями спинов; J – обменный интеграл.

Если $J > 0$, то обменная энергия будет минимальна при параллельной ориентации спинов, то есть при ФМ упорядочении; при $J < 0$ минимуму

обменной энергии соответствует антипараллельное расположение спинов - антиферромагнитное упорядочение ($\cos\varphi = -1$).

Рассмотренное обменное взаимодействие называется прямым, так как при этом его типе непосредственно взаимодействуют между собой электроны двух соседних магнитных атомов. Прямое обменное взаимодействие наблюдается в некоторых металлических ферромагнетиках.

Однако имеются вещества, в которых орбиты электронов не полностью заполненных подболочек непосредственно не перекрываются, а между тем, в этих веществах существует магнитное упорядочение. В них происходит косвенное обменное взаимодействие, при котором магнитные электроны взаимодействуют не напрямую, а через промежуточные ионы или электроны.

В редкоземельных металлах (РЗМ) осуществляется электронный тип косвенного обменного взаимодействия. В кристаллических решетках этих магнетиков расстояния между соседними атомами значительно больше, чем размеры не полностью заполненных $4f$ -оболочек этих атомов, поэтому прямое обменное взаимодействие в них невозможно. В РЗМ обменное взаимодействие между $4f$ -электронами возникает через электроны проводимости, которые можно рассматривать как газ электронов в решетке. $4f$ -электрон взаимодействует с электроном проводимости, находящимся около него, в результате чего спин электрона проводимости ориентируется параллельно (или антипараллельно) спину $4f$ -электрона. При перемещении электрона проводимости по решетке он взаимодействует с другими $4f$ -электронами и устанавливает ориентацию спинов этих электронов параллельно (или антипараллельно) друг другу. Существенным отличием этого типа обмена является его дальное действие, обусловленное тем, что электроны проводимости могут передвигаться по решетке на значительное расстояние, связывая между собой спины $4f$ -электронов достаточно удаленных атомов. Как показывают расчеты, косвенный обмен через электроны проводимости является осциллирующим, то есть меняющимся по колебательному закону: в зависимости от расстояний меняется не только величина, но и знак

интеграла обмена. Это и приводит к неколлинеарным магнитным структурам, обнаруженным в РЗМ.

Рассмотрим подробнее, в чем заключается причина возникновения сложных магнитных структур в тяжелых РЗМ. Энц впервые высказал идею [31], что в РЗМ существует конкуренция положительных и отрицательных обменных взаимодействий между различными атомными плоскостями гексагональной решетки. Для Ду было предложено, что между атомами, лежащими в одной базисной плоскости, действует сильное положительное обменное взаимодействие, которое приводит к ФМ упорядочению магнитных моментов M_J в каждой плоскости [1,32].

Далее учитываются как обменные взаимодействия между атомами, лежащими в соседних плоскостях (обменный интеграл J_1), так и атомами, лежащими в слоях следующих за соседним (обменный интеграл J_2). При этом предполагается, что обменное взаимодействие между атомами, находящимися в ближайших плоскостях, положительно, а между атомами, находящимися в плоскостях, следующих за ближайшими, отрицательно ($J_1 > 0$, $J_2 < 0$). В результате конкуренции положительного и отрицательного межплоскостных обменных взаимодействий результирующие магнитные моменты в соседних плоскостях поворачиваются на постоянный угол, и возникает геликоидальная магнитная структура.

Энергию обменного взаимодействия между слоями, отнесенную к одному атому, для этого случая можно написать в следующем виде:

$$W_{обм} = -M_J^2 (J_1 \cos \alpha + J_2 \cos 2\alpha), \quad (1.2)$$

где M_J – магнитный момент атома, α – угол между магнитными моментами, лежащими в первом и втором слоях, а 2α – угол между моментами, лежащими в первом и третьем слоях. Пренебрегая энергией магнитокристаллической анизотропии и магнитоупругой энергией, из условия равновесного значения угла α :

$$\frac{\partial W_{обм}}{\partial \alpha} = 0, \quad (1.3)$$

получаем:

$$J_1 \sin \alpha + 2J_2 \sin 2\alpha = 0. \quad (1.4)$$

Для равновесного угла геликоида α_0 :

$$\cos \alpha_0 = -J_1/4J_2, \quad (1.5)$$

откуда вытекает условие возникновения устойчивой геликоидальной структуры:

$$|J_2| \geq J_1/4, \quad (1.6)$$

т.е. должно быть определенное соотношение между величинами J_1 и J_2 . Если модуль J_2 меньше величины $J_1/4$, то взаимодействие между соседними слоями, следующими за ближайшими, недостаточно, чтобы образовалась геликоидальная структура и $\alpha_0 \rightarrow 0$, т.е. в этом случае реализуется ФМ структура. Если же $|J_2| > J_1/4$, то геликоидальная структура устойчива. Данные соображения носят феноменологический характер, истинная природа взаимодействий, приводящих к образованию геликоидальных антиферромагнитных структур в РЗМ строится на базе учета энергии электронов проводимости в этих металлах.

В РЗМ средний радиус $4f$ -оболочки, как уже было сказано выше, очень мал по сравнению с межатомным расстоянием, и составляет примерно одну десятую этого расстояния. Важную роль в механизме косвенного обменного взаимодействия в РЗМ играет представление о $s-f$ -обменном взаимодействии, впервые выведенное Вонсовским [33]. Согласно этому представлению в редкоземельных (РЗ) магнетиках существуют две группы электронов – локализованные электроны нескомпенсированных $4f$ -оболочек, дающих основной вклад в магнетизм, и коллективизированные электроны валентных (s, p, \dots) энергетических полос, ответственные за электрические свойства.

Для Gd ($L = 0$) гамильтониан $s-f$ -обменного взаимодействия можно записать в форме, которую впервые дали Вонсовский и Туров [33] и немного позднее и независимо от них Касуя и Иосида [34,35]:

$$\hat{\mathcal{H}}_{s-f} = -2 \sum_{i,n} J_{s-f}(r_i - R_n) \hat{s}_i \hat{S}_n, \quad (1.7)$$

где $J_{s-f}(r_i - R_n)$ – интеграл $s-f$ -обменного взаимодействия, r_i – радиус вектор i -го электрона проводимости, R_n – радиус-вектор n -го узла решетки, \hat{s}_i и \hat{S}_n – спины соответствующих узлов.

Под действием $s-f$ -обмена спины электронов проводимости подмагничиваются (поляризуются) локализованными f -электронами. Так как $\hat{\mathcal{H}}_{s-f}$ зависит от направления спинов, электроны проводимости с различными направлениям спинов по-разному реагируют на $s-f$ -обмен. Например, электроны со спинами \hat{S}_i , направленными одинаково с \hat{S}_n , предпочитают находиться вблизи n -го узла кристаллической решетки, тогда как электроны с обратным спином удаляются от него. Это явление приводит к осцилляции электронной плотности, т.е. плотность электронов с заданным направлением спина периодически изменяется при удалении по радиус-вектору r от иона n . Таким образом, $s-f$ -обменное взаимодействие вызывает поляризацию спинов электронов проводимости осцилляционного характера.

Поляризация электронов проводимости, вызванная спином одного $4f$ -атома, находящегося в точке R_n , оказывает влияние на спин другого $4f$ -атома, расположенного в точке R_m , т.е. они осуществляют косвенную обменную связь между $4f$ -атомами. Гамильтониан этого взаимодействия по Рудерману, Киттелю, Касуе и Иосиде (сокращенно РККИ) [36] можно записать в виде:

$$\mathcal{H}_{n,m} = -2 \sum_{n,m} J(R_{n,m}) \hat{S}_n \hat{S}_m, \quad (1.8)$$

где \hat{S}_n и \hat{S}_m – спины $4f$ -электронов в узлах n и m , $J(R_{n,m})$ – интеграл косвенного обменного взаимодействия между ионами РЗМ в узлах n и m .

Вычисления для простейшего случая сферической поверхности Ферми дали следующее выражении для $J(R_{n,m})$:

$$J(R_{n,m}) = -\frac{9}{2} \frac{\pi J_{s-f}^2}{\epsilon_F} \left(\frac{N_s}{N}\right)^2 F(2k_F, R_{n,m}), \quad (1.9)$$

здесь N_s – полное число электронов проводимости в объеме кристалла, содержащем N атомов, ϵ_F – энергия Ферми и k_F – ферми-импульс электрона. Функция F , названная рудерман-киттелевской, носит осциллирующий характер и имеет вид:

$$F(x) = \frac{x \cos x - \sin x}{x^4}, \quad (1.10)$$

где x зависит от k_F и R_{mn} .

Обменный интеграл $J(R_{n,m})$ характеризуется следующими двумя особенностями. Во-первых, он является дальнедействующим, ибо убывает по степенному закону (1.10). Дальнедействие этого интеграла легко понять, поскольку взаимодействие обусловлено электронами проводимости, которые перемещаются по всей кристаллической решетке. Во-вторых, данное взаимодействие носит осциллирующий характер. Данный $4f$ -атом связан со своими соседями в ближайшей кристаллографической плоскости, составленной векторами a и b и последующей попеременно ферро- и антиферромагнитно, что и является причиной образования в тяжелых РЗМ сложных магнитных структур, таких как: геликоидальных, циклоидальных и синусоидальных.

Согласно вычислениям, например для Dy, обмен между атомами, принадлежащими одной базисной плоскости гексагональной решетки, является ферромагнитным. Взаимодействие между соседними слоями так же ферромагнитно. Однако взаимодействие между данным слоем и следующим за ближайшим является антиферромагнитным. То же справедливо и для Tb [1].

§1.2. Обменные взаимодействия в соединениях РЗМ и Fe

Широкое применение для оценки параметров обменных взаимодействий в соединениях редкоземельных элементов с железом получила теория, развитая Неелем [37]. В данной теории рассматривается модель кристалла, состоящая из нескольких магнитных подрешеток, в узлах которых локализованы магнитные моменты РЗ и $3d$ -ионов. Таким образом, в свете теории Нееля, соединения РЗМ-Fe можно рассматривать как двухподрешеточный магнетик, имеющий подрешетки РЗМ и Fe.

Теорию Нееля возможно применять в случае соединений РЗМ-Fe, так как магнитный момент редкоземельных атомов локализован ($4f$ -электроны экранированы внешними электронами $5s^25p^6$), а магнитный момент Fe также в

значительной степени локализован, на что указывают данные по магнитным свойствам и сверхтонким полям [38,39]. Обе магнитные подрешетки связаны друг с другом межподрешеточным обменным взаимодействием [40,41]. Причем магнитные моменты подрешеток антипараллельны у соединений с тяжёлыми РЗ (ферримагнетизм) и параллельны для соединений с лёгкими РЗ (ферромагнетизм) [3]. В интерметаллических соединениях РЗМ с железом различают обменные взаимодействия трех типов: $4f-4f$ - взаимодействия, $3d-3d$ - взаимодействия, $3d-4f$ - взаимодействия [3].

Было показано [3,42-45], что в рассматриваемых соединениях самыми сильными являются обменные $3d-3d$ взаимодействия, а самыми слабыми - взаимодействия $4f-4f$. Волновые функции $4f$ -электронов, принадлежащих различным РЗ ионам, не перекрываются напрямую из-за очень малого радиуса подболочек $4f$ -электронов. Поэтому, очевидно, обмен между $4f$ -орбиталями осуществляется косвенным путем, через электроны проводимости, которые поляризуются РЗ ионами. $3d-4f$ взаимодействие занимает по величине промежуточное положение между $3d-3d$ и $4f-4f$ взаимодействиями. При этом $3d-4f$ взаимодействие значительно влияет на магнитную анизотропию соединений, поэтому изучению $3d-4f$ взаимодействий в РЗ соединениях посвящено много экспериментальных и теоретических работ [42-45].

§1.3. Магнитокристаллическая анизотропия

Явление анизотропии магнитных свойств может быть вызвано различными причинами. Магнитная анизотропия может быть связана с анизотропией внешней формы, с деформацией вдоль определенного направления, текстурой и многими другими причинами [46]. Но в данном разделе будет обсуждаться основной вклад в магнитную анизотропию – магнитокристаллическая анизотропия (МКА), заключающаяся в различии между магнитными свойствами монокристалла

магнетика вдоль различных кристаллографических [47]. МКА ферро- и ферримагнетиков обусловлена зависимостью свободной энергии от направления вектора намагниченности по отношению к кристаллографическим осям.

Тяжелые РЗМ, обладают огромными значениями магнитокристаллической анизотропии, много большими, чем для металлов группы железа (кроме Gd, по причине того, что у него отсутствует орбитальный момент). Выражение для энергии магнитной анизотропии зависят от типа симметрии кристалла и для тяжелых РЗМ, обладающих гексагональной кристаллической структурой, можно воспользоваться формулой для одноосного кристалла [3,46,48]:

$$E_A = K_2 \sin^2 \theta + K_4 \sin^4 \theta, \quad (1.11)$$

где θ - угол между вектором спонтанной намагниченности и осью c , а K_2 и K_4 – константы магнитокристаллической анизотропии первого и второго порядка. Константы более высокого порядка не рассматриваются, так как учёт первых двух членов ряда даёт хорошее совпадение с экспериментальными данными [48].

Анализ выражения (1.11) позволяет сделать выводы о типе магнитокристаллической анизотропии в гексагональном (одноосном) магнетике. В зависимости от соотношения величин и знаков констант K_2 и K_4 в отсутствие внешнего магнитного поля реализуются различные ориентации намагниченности относительно основных кристаллографических осей. В случае, если $K_2 < 0$ и $K_4 = 0$ наблюдается ферромагнетик с осью лёгкой анизотропии (кристаллографическая ось c), по-другому называемой осью лёгкого намагничивания. При $K_2 > 0$ и $K_4 = 0$ наблюдается ферромагнетик с плоскостью осей лёгкой анизотропии (перпендикулярно кристаллографической оси c), также называемой плоскостью лёгкого намагничивания, или ферромагнетик типа «лёгкая плоскость».

Кроме перечисленных выше, возможны и более сложные случаи. Так, при $K_2 < 0$ и $1 > K_2/2K_4 > 0$ можно наблюдать ферромагнетик с конусом осей лёгкого намагничивания (высота конуса совпадает с кристаллографической осью c), или иначе, ферромагнетик типа «лёгкий конус». Для учёта анизотропии при вращении вектора спонтанной намагниченности в пределах «лёгкой плоскости» и «лёгкого

конуса» необходимо введение дополнительных членов ряда в выражение (1.11) [48].

§1.4. Магнитокалорический эффект

Магнитокалорическим эффектом (МКЭ) называется обратимое выделение или поглощение тепла в магнетике при адиабатическом включении или выключении магнитного поля. Измеряют МКЭ по изменению температуры (ΔT) вещества [1,7,9,49-53]. МКЭ в 1917 году открыли Вейс и Пиккар [54,55], наблюдая обратимое изменение температуры образца никеля вблизи температуры Кюри под действием магнитного поля. Им удалось отделить теплоту, вызванную МКЭ, от теплоты, получающейся в результате гистерезиса, и разработать удовлетворительное термодинамическое описание наблюдаемого эффекта [54-59]. На сегодняшний день термин МКЭ объединяет в себе как адиабатическое изменение температуры, так и изотермическое изменение энтропии магнетика под действием магнитного поля [8,50-53].

Рассмотрим магнетик, находящийся в магнитном поле H . Если увеличить магнитное поле на величину dH , то намагниченность образца изменится на величину dI , а изменение внутренней энергии согласно первому началу термодинамики [60] составит:

$$dU = dQ + HdI = TdS_M + HdI, \quad (1.12)$$

где dS_M – изменение магнитной части энтропии магнетика. Свободная энергия магнетика определяется формулой:

$$G = U - TS_M - IH, \quad (1.13)$$

где IH – потенциальная энергия взаимодействия магнетика с полем H . Она берется с отрицательным знаком, что соответствует равновесному состоянию магнетика в этом поле.

Записав формулу (1.13) в дифференциальной форме (при малых изменениях T и H), получим величину изменения свободной энергии:

$$dG = dU - TdS_M - S_M dT - HdI - IdH. \quad (1.14)$$

Подставляя dU из (1.12) в (1.14), получаем:

$$dG = -S_M dT - IdH. \quad (1.15)$$

Согласно (1.14) IdH представляет собой изменение свободной энергии магнетика при наложении поля dH . Это говорит о том, что тело в магнитном поле приобретает намагниченность, совершая работу HdI и, кроме того, поворачивается по полю (изменение работы $-d(-IH)$). Свободная магнитная энергия понижается на величину $-IdH = HdI + d(-IH)$. В частном случае, когда происходит только намагничивание (без его поворота в магнитном поле, $d(-IH) = 0$), учитывая последнее соотношение, можно с помощью выражения (1.15) заменить величину $-IdH$ на HdI , т.е. HdI в данном случае будет представлять собой изменение свободной энергии магнетика. Дифференцируя свободную энергию по T при $H = const$, согласно термодинамике [60], получим:

$$S_M = -H \left(\frac{dI}{dT} \right)_H. \quad (1.16)$$

Подставляя сюда $S_M = C_{P,H} dT/T$, найдем, что

$$dT = -\frac{T}{C_{P,H}} \left(\frac{dI}{dT} \right)_H dH. \quad (1.17)$$

Это одно из наиболее распространенных термодинамических соотношений для магнитокалорического эффекта [1,7,9,49,61,62]. Оно применимо как для парамагнетиков, так и для магнитоупорядоченных веществ: ферро-, ферри-, и антиферромагнетиков (в области парапроцесса). Для пара- и ферромагнетиков величина $(dI/dT)_H$ отрицательна (намагниченность уменьшается с возрастанием температуры), поэтому ΔT -эффект при быстром изменении поля на величину ΔH имеет положительный знак (температура магнетика повышается). При быстром выключении поля (адиабатическое размагничивание образца), ΔI имеет отрицательный знак (температура понижается).

Для антиферромагнетиков в области магнитного фазового перехода порядок - беспорядок (ниже температуры перехода) величина $(dI/dT)_H$

положительна (намагниченность возрастает с увеличением температуры), поэтому ΔT -эффект при быстром включении поля ΔH имеет отрицательный знак (температура магнетика понижается). [1,49].

Из соотношения (1.12) вытекает другое термодинамическое соотношение для магнитокалорического эффекта. Так как dU является полным дифференциалом, то из (1.12) следует:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S_M}\right)_H = T, \quad (1.18)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial I}\right)_{S_M} = H. \quad (1.19)$$

Продифференцировав выражение (1.18) по I , а выражение (1.19) – по S_M , получим:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial I}\right)_{S_M} = \left(\frac{\partial H}{\partial S_M}\right)_I. \quad (1.20)$$

Подставляя выражение для изменения энтропии через количество выделившейся теплоты $dS_M = dQ/T$ (dQ – количество выделившейся теплоты), получаем:

$$dQ = T \left(\frac{dH}{dT}\right)_I dI, \quad (1.21)$$

а отсюда следует, что

$$dT = \frac{T}{C_{P,H}} \left(\frac{dH}{dT}\right)_I dI. \quad (1.22)$$

Выражения (1.21) и (1.22) показывают, что магнитокалорический эффект непосредственно связан с изменением намагниченности ΔI , которое создаёт импульс магнитного поля ΔH .

При адиабатических условиях изменение энтропии:

$$dS = d(S_M + S_{реш}) = 0, \quad (1.23)$$

где S_M – энтропия подсистемы магнитных моментов, $S_{реш}$ – энтропия подсистемы атомов решетки, поскольку

$$S = S_M + S_{реш} = const. \quad (1.24)$$

При адиабатическом включении магнитного поля вследствие повышения магнитного порядка в подсистеме магнитных атомных моментов M_J , т.е.

уменьшения его магнитной энтропии S_M , величина $S_{реш}$, согласно соотношению (1.24), будет возрастать, вследствие чего возникает положительный ΔT -эффект. Этот процесс можно объяснить тем, что при наложении поля подсистема моментов M_J выделяет избыток потенциальной энергии, который передается подсистеме атомов решетки в виде теплоты и повышает ее температуру на ΔT .

При адиабатическом выключении магнитного поля происходит размагничивание вещества, т.е. разрушение магнитного порядка, и, следовательно, S_M возрастает, что приводит к уменьшению $S_{реш}$. Это, в свою очередь, приведет к уменьшению температуры решетки на ΔT . Другими словами, процесс разрушения магнитного порядка (размагничивания) в подсистеме моментов M_J требует энергии, которая поставляется подсистемой атомов решетки. Таким образом, при адиабатическом намагничивании и размагничивании вещества происходит обратимое перераспределение энтропии, а, следовательно, и теплоты от магнитной подсистемы к решеточной подсистеме и обратно.

§1.5. Магнитокалорический эффект в области магнитных фазовых переходов II рода

В точке фазового перехода второго рода первые производные по температуре или обобщенной силе (давлению, магнитному полю и т.д.) термодинамического потенциала являются непрерывными функциями, а вторые производные терпят разрыв. Энтропия и другие обобщенные координаты системы, такие как объём или намагниченность, являются первыми производными термодинамических потенциалов. Поэтому не происходит разрывов в энтропии, тепловом расширении или намагниченности и не происходит выделения скрытого тепла $\Delta Q = T\Delta S$ в точке фазового перехода второго рода. Однако параметры, определяемые из вторых производных

термодинамического потенциала, такие как теплоемкость, должны в точке фазового перехода второго рода иметь разрыв и изменяться скачком.

В области фазового перехода второго рода, ΔT -эффект за счёт выделения теплоты перехода определяется изменением магнитной части энтропии:

$$dT(T, \Delta H) = -\frac{T}{c_{p,H}(T)} dS_M(T, \Delta H). \quad (1.25)$$

Используя соотношение Клапейрона-Клаузиуса:

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dS_M}{dI}, \quad (1.26)$$

можно получить:

$$dT = -\frac{T}{c_H} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_I dI. \quad (1.27)$$

Отсюда следует, что МКЭ в области фазового перехода пропорционален произведению изменения намагниченности магнетика и величины $(\partial H/\partial T)_I$.

§1.6. Магнитокалорический эффект, обусловленный вращением вектора намагниченности

Как известно, процесс намагничивания магнетика помимо парапроцесса может сопровождаться такими явлениями, как смещение доменных границ и вращение вектора намагниченности. В некоторых магнетиках также наблюдается выделение скрытой теплоты перехода, которое, в свою очередь, приводит к адиабатическому изменению температуры при приложении внешнего магнитного поля. В связи с этим в современной теории МКЭ выделяют несколько вкладов в общую величину МКЭ:

$$\Delta T_{\text{общ}} = \Delta T_{\text{пар}} + \Delta T_{\text{вращ}} + \Delta T_{\text{му}} + \Delta T', \quad (1.28)$$

где $\Delta T_{\text{общ}}$ – суммарный МКЭ, $\Delta T_{\text{пар}}$ – вклад от парапроцесса, $\Delta T_{\text{вращ}}$ – вклад от процессов вращения вектора намагниченности (обусловленный изменение энергии магнитокристаллической анизотропии), $\Delta T_{\text{му}}$ – магнитоупругий вклад, $\Delta T'$ – вклад процессов смещения доменных границ, и необратимых процессов

(экспериментально не наблюдаются в сплавах Tb_xGd_{1-x}). Выше было показано, что $\Delta T_{нар}$ можно описать как функцию магнитного поля с помощью выражения (1.17), или как функцию намагниченности с помощью выражения (1.21)

Первые предположения о влиянии вращения вектора намагниченности на магнитотепловые свойства магнитных материалов были сделаны в 1938 году Вонсовским [63]. В работе [63], посвященной изучению магнитной анизотропии монокристаллического кобальта (одноосный магнетик с осью легкого намагничивания шестого порядка - c), впервые было получено уравнение, определяющее магнитный вклад в энтропию, вызванный вращением вектора намагниченности:

$$\Delta S_A = - \frac{\partial E_A}{\partial T}, \quad (1.29)$$

где ΔS_A – энергия магнитокристаллической анизотропии.

В 1940 году Акулов и Киренский независимо от Вонсовского не только экспериментально обнаружили, но и теоретически описали адиабатическое изменение температуры в монокристаллах никеля [64,65], связанное с вращением вектора намагниченности (рисунок 1.1).

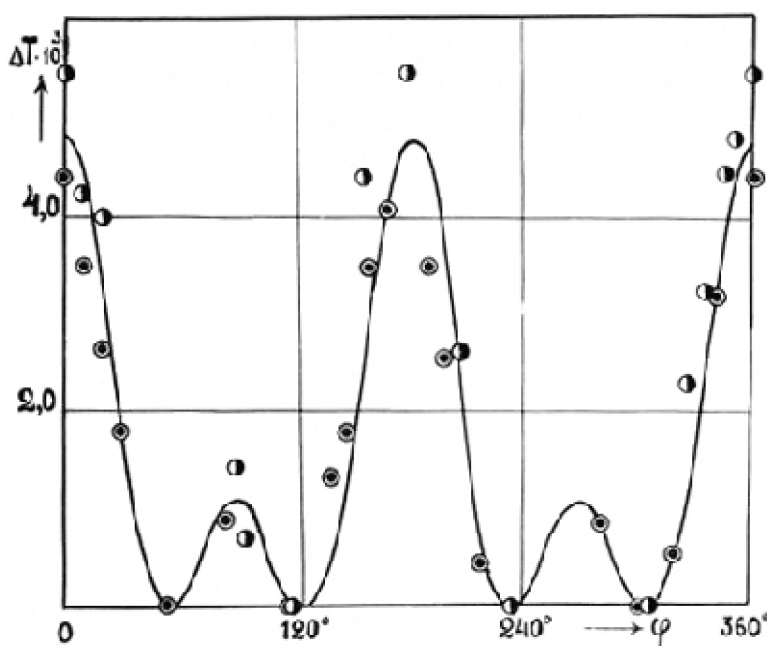


Рисунок 1.1. Расчетные (сплошная линия) и экспериментальные (точки) значения МКЭ для монокристалла никеля [64,65].

Для уменьшения возможного влияния эффекта парапроцесса (особенно сильного в области магнитных фазовых переходов) на величину МКЭ, измерения МКЭ в монокристалле никеля проводились при температуре жидкого азота, т. е. вдали от точки Кюри и в магнитных полях, достаточных для достижения насыщения сферическим образцом вдоль оси трудного намагничивания (~ 6 кЭ). В результате проведенных экспериментов была получена угловая зависимость МКЭ (Рис.1.1). Также в работе [65] было получено выражение для вызванного вращением вектора намагниченности МКЭ, в магнетиках с кубической симметрией:

$$\Delta T_{\text{вращ}} = -\frac{T}{C_H} K \sum_{i \neq j} \alpha_i^2 \alpha_j^2, \quad (1.30)$$

где $\Delta T_{\text{вращ}}$ - МКЭ, связанный с вращением вектора намагниченности, K - константа магнитокристаллической анизотропии, α_i , и α_j - направляющие косинусы вектора намагниченности.

Затем Ивановский, обобщив теорию, развитую Вонсовским, Акуловым и Киренским, получил уравнение для вращательного МКЭ магнетиков с гексагональной симметрией:

$$\Delta T_{\text{вращ}} = \frac{T}{C_{p,\theta}} \left[\frac{\partial K_2}{\partial T} d \sin^2 \theta + \frac{\partial K_4}{\partial T} d \sin^4 \theta \right], \quad (1.31)$$

где K_2 и K_4 - константы магнитокристаллической анизотропии, $C_{p,\theta}$ - теплоёмкость при постоянном угле θ .

В работе [66] Ивановский оценил влияние процессов вращения вектора намагниченности на МКЭ образцов поликристаллического кобальта и сделал вывод, что МКЭ в большей степени будет изменяться у магнетиков с большой величиной энергии МКА. В работе [67] Беловым были обнаружены более высокие значения вращательного МКЭ в области спин-переориентационных фазовых переходов (СППФП). Подобный фазовый переход наблюдается, например, в чистом гадолинии, и заключается в том, что при температуре ниже 240 К переходит из состояния «лёгкая ось» в состояние «лёгкий конус», угол раствора которого изменяется с температурой. Кроме того, в данной работе было получено

уравнение, описывающее МКЭ, связанный с процессом вращения вектора намагниченности в области СППФП:

$$\Delta T_{\text{вращ}} = \frac{T}{c_{p,\theta}} \left[\frac{\partial K_2}{\partial T} (\sin^2 \theta_K - \sin^2 \theta_0) + \frac{\partial K_4}{\partial T} (\sin^4 \theta_K - \sin^4 \theta_0) + \frac{\partial K_6}{\partial T} (\sin^6 \theta_K - \sin^6 \theta_0) \right], \quad (1.32)$$

где K_2 , K_4 и K_6 - константы магнитокристаллической анизотропии, θ_K – угол между направлением внешнего поля и кристаллографической осью c , θ_0 – угол между вектором намагниченности и кристаллографической осью c .

В некоторых случаях константы анизотропии могут зависеть от величины внешнего магнитного поля [68], тогда в выражении (1.32) будет появляться дополнительный вклад ΔT_{AH} :

$$\Delta T_{AH} = \frac{T}{c_H} \left[\frac{\partial K_2}{\partial H \partial T} \sin^2 \theta_K + \frac{\partial K_4}{\partial H \partial T} \sin^4 \theta_K + \frac{\partial K_6}{\partial H \partial T} \sin^6 \theta_K \right] \Delta H. \quad (1.33)$$

В работах [67,68] показана возможность определения угла раствора конуса осей лёгкого намагничивания, и его изменения с температурой с помощью измерения полевых зависимостей МКЭ, для различных ориентаций исследуемого монокристаллического образца в магнитном поле.

Значительно более высокие значения вращательного МКЭ были обнаружены в сплавах РЗМ между собой [69-74]. На рисунке 1.2 представлена угловая зависимость МКЭ монокристалла сплава $Tb_{0,39}Gd_{0,61}$ [75]. Как видно из данного графика, вращательный МКЭ имеет существенную анизотропию. При этом максимальное значение вращательного МКЭ в поле 8,2 кЭ составляет 0,3 К и достигается при температуре 290 К. В работах [76-78] было показано, что при достаточно высоких значениях вращательного МКЭ, возможно создание магнитных холодильных машин, в основе работы которых лежит явление анизотропии вращательного МКЭ. Подробные теоретические исследования анизотропии вращательного МКЭ были проведены в работах [77-83].

В случаях, когда спонтанная намагниченность имеет значительную величину (вдали от температуры Кюри), необходимо учитывать вклад в общую величину МКЭ, обусловленный смещением доменных границ [49,75].

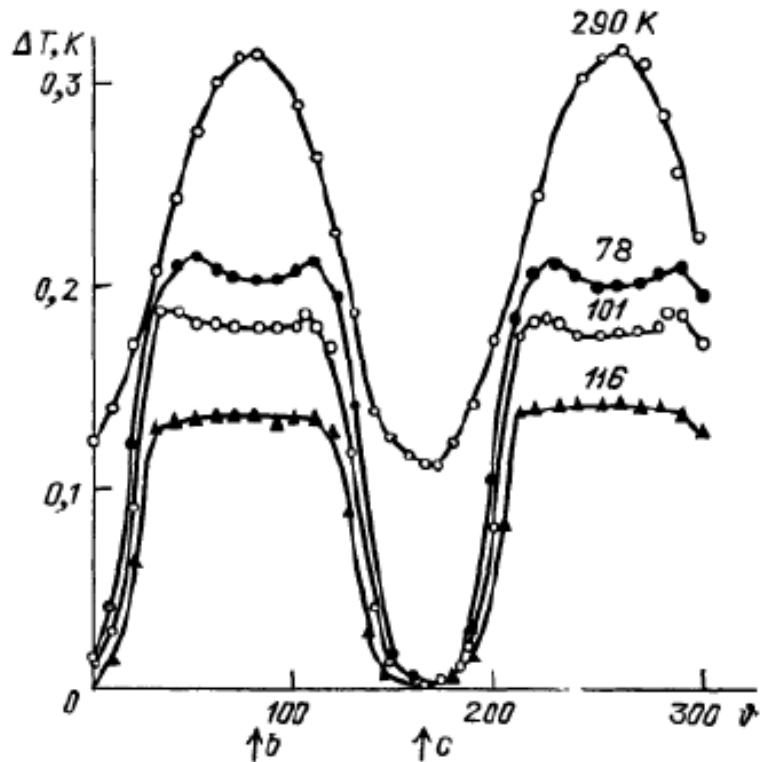


Рисунок 1.2. Зависимость вращательного МКЭ от направления приложенного поля в плоскости (b, c) для монокристалла сплава $Tb_{0,39}Gd_{0,61}$ [75].

§1.7. Магнитоэстрокиционные деформации

Изменение величины и ориентации магнитного момента под действием внешнего магнитного поля приводит к изменению равновесных расстояний между ионами в кристаллической решетке магнетиков, что приводит к возникновению магнитоэстрокиционных деформаций. Данное явление происходит по причине зависимости энергии обменного взаимодействия РЗ иона с кристаллическим полем от параметров кристаллической решетки.

Иными словами, магнитоэстрокицией называется изменение размеров магнетика под действием изменяющегося по величине или направлению магнитного поля.

Теория магнитострикции РЗМ, их сплавов и соединений была развита несколькими исследователями [84-93]. В общем случае для кристаллов гексагональной симметрии теории были разработаны Калленами [89-91] и Кларком [92,93]. С точки зрения геометрии искажений кристаллической решетки более наглядной является теоретическое выражение в работе Кларка. По Кларку магнитострикционные деформации можно выразить через константы магнитострикции, направляющие векторы намагниченности α_i и направляющие косинусы направления измерения β_i . Полученное теоретическое выражение удобно сравнивать с данными экспериментальных исследований:

$$\begin{aligned} \lambda = & \lambda_1^{\alpha,0}(\beta_x^2 + \beta_y^2) + \lambda_2^{\alpha,0}\beta_z^2 + \\ & + \lambda_1^{\alpha,2}(\beta_x^2 + \beta_y^2)\left(\alpha_z^2 - \frac{1}{3}\right) + \lambda_2^{\alpha,2}\beta_z^2\left(\alpha_z^2 - \frac{1}{3}\right) + \\ & + \lambda^{\gamma,2}\left\{\frac{1}{2}(\beta_x^2 + \beta_y^2)(\alpha_x^2 - \alpha_y^2) + 2\beta_x\beta_y\alpha_x\alpha_y\right\} + \\ & + 2\lambda^{\epsilon,2}(\beta_x\alpha_x + \beta_y\alpha_y)\beta_z\alpha_z. \end{aligned} \quad (1.34)$$

Здесь первые две константы магнитострикции $\lambda_1^{\alpha,0}$ и $\lambda_2^{\alpha,0}$ изотропные и обусловлены только двухионным обменным взаимодействием, они не зависят от направления намагниченности и изменяются только с изменением ее величины. $\lambda_1^{\alpha,0}$ описывает деформацию в базисной плоскости. $\lambda_2^{\alpha,0}$ относится к изменению размеров вдоль гексагональной оси. Анизотропные константы магнитострикции $\lambda_1^{\alpha,2}$ и $\lambda_2^{\alpha,2}$, обусловленные как одноионным, так и двухионным обменными взаимодействиями, связаны с изменением объема и соотношения c/a при сохранении гексагональной симметрии, соответственно.

$\lambda^{\gamma,2}$ представляет собой искажение круговой симметрии базисной плоскости при вращении компоненты вектора намагниченности в этой плоскости. $\lambda^{\epsilon,2}$ описывает искажение прямого угла между направлением гексагональной оси и базисной плоскостью.

§1.8. Структурные и магнитные свойства тяжелых редкоземельных металлов Gd, Tb и Dy

Металлы гадолиний, тербий и диспрозий относятся к семейству РЗМ – лантанидов, насчитывающему в своем составе 15 элементов. РЗМ подразделяются на две группы, существенно различающиеся по магнитным свойствам: легкие (от Ce до Eu) и тяжелые (от Gd до Lu).

В последовательности кристаллических структур внутри ряда тяжелых РЗМ (ТРЗМ) от Gd до Lu обнаруживается множество интересных особенностей. Для металлов в твердой фазе могут наблюдаться две нормальные металлические модификации ОЦК (объемоцентрированная кубическая) и ГПУ (гексагональная плотно упакованная) [1-4].

Типы кристаллических структур трех тяжелых РЗМ (гадолиния, тербия и диспрозия) и параметры их кристаллических решеток при комнатной температуре приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1. Типы кристаллических структур, пространственные группы, параметры кристаллических решеток и ионные радиусы Gd, Tb и Dy при комнатной температуре.

РЗМ	Тип структуры	Пространственная группа	a , нм	c , нм	c/a	Металлический радиус иона, нм
Gd	ГПУ	$P6_3/mmc$	0,3634	0,5781	1,5910	0,1802
Tb	ГПУ	$P6_3/mmc$	0,3606	0,5697	1,5800	0,1782
Dy	ГПУ	$P6_3/mmc$	0,3593	0,5654	1,5735	0,1773

Металлический радиус иона R^{3+} , параметры кристаллической решетки и осевое соотношение в ряду РЗМ непрерывно уменьшаются с ростом атомного номера (за исключением Eu и Yb), что прослеживается в таблице 1.1 на примере

гадолия, тербия и диспрозия. Этот эффект обусловлен лантаноидным сжатием и возникает из-за влияния заряда ядра на распределение электронов в $4f$ -оболочке [1-4].

Кристаллические структуры большинства РЗМ, соответствующие комнатной температуре, испытывают структурные фазовые переходы при изменении температуры [1-4]. Тяжелые РЗМ (ТРЗМ) гадолиний, тербий и диспрозий не составляют исключения. На рисунке 1.3 показаны температурные области существования (при атмосферном давлении) различных кристаллических фаз для этих трех элементов.

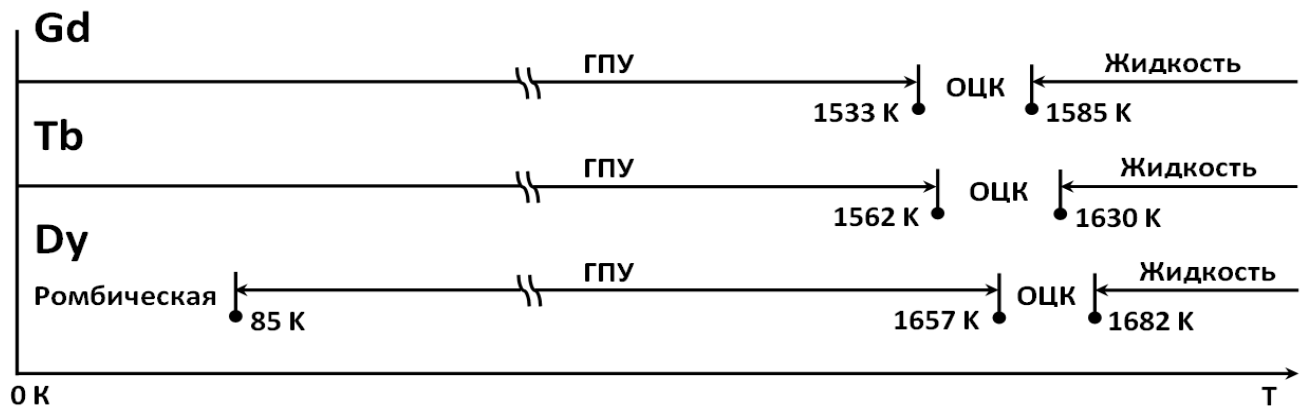


Рисунок 1.3. Температуры существования различных кристаллических структур при атмосферном давлении в Gd, Tb и Dy.

Как видно из рисунка 1.3, кристаллические структуры Gd, Tb и Dy переходят в структуру ОЦК при температуре кристаллического фазового перехода ($T_{c.p.t}$) вблизи точки плавления ($T_{m.p}$). Область температур существования ОЦК фазы $T_{m.p} - T_{c.p.t}$ для Gd, Tb и Dy очень мала, и составляет 52, 68 и 25 К, соответственно. Параметры кристаллической структуры в ОЦК фазе, температуры структурных переходов и температуры плавления при атмосферном давлении для гадолия, тербия и диспрозия представлены в таблице 1.2.

Таблица 1.2. Параметры кристаллической решетки в ОЦК фазе, температуры структурных переходов из ГПУ в ОЦК фазу $T_{c.p.t}$ и температуры плавления $T_{m.p}$ в Gd, Tb и Dy при атмосферном давлении.

РЗМ	a , нм	$T_{c.p.t}$, К	$T_{m.p}$, К
Gd	0,406	1533	1585
Tb	0,402	1562	1630
Dy	0,398	1657	1682

При охлаждении ниже 86 К при атмосферном давлении диспрозий переходит из ГПУ кристаллической структуры в ромбическую [5].

Свойства ТРЗМ изучались более интенсивно, чем легких. Магнитные свойства гадолиния, тербия и диспрозия к настоящему времени достаточно хорошо изучены [1-3,94].

Магнитные структуры ТРЗМ гадолиния, тербия и диспрозия, а так же температурные области их существования в отсутствии внешнего магнитного поля представлены на рисунке 1.4. Каждый шестиугольник на рисунке 1.4 соответствует одной базисной плоскости в кристалле.

Особое место среди РЗМ со своими магнитными свойствами занимает гадолиний: он имеет центральное положение в ряду лантанидов в периодической системе Менделеева, и обладает $4f$ -оболочкой, заполненной наполовину. Орбитальный момент этой $4f$ -оболочки равен нулю. Поэтому магнитокристаллическая анизотропия в Gd существенно меньше, чем в остальных ТРЗМ.

При температуре 293 К (температура Кюри) [1-4,95,96] гадолиний испытывает магнитный фазовый переход из коллинеарного ферромагнитного (ФМ) состояния в парамагнитное (ПМ) состояние. При понижении температуры ниже температуры Кюри в гадолинии обнаруживается необычное среди прочих ТРЗМ поведение намагниченности.

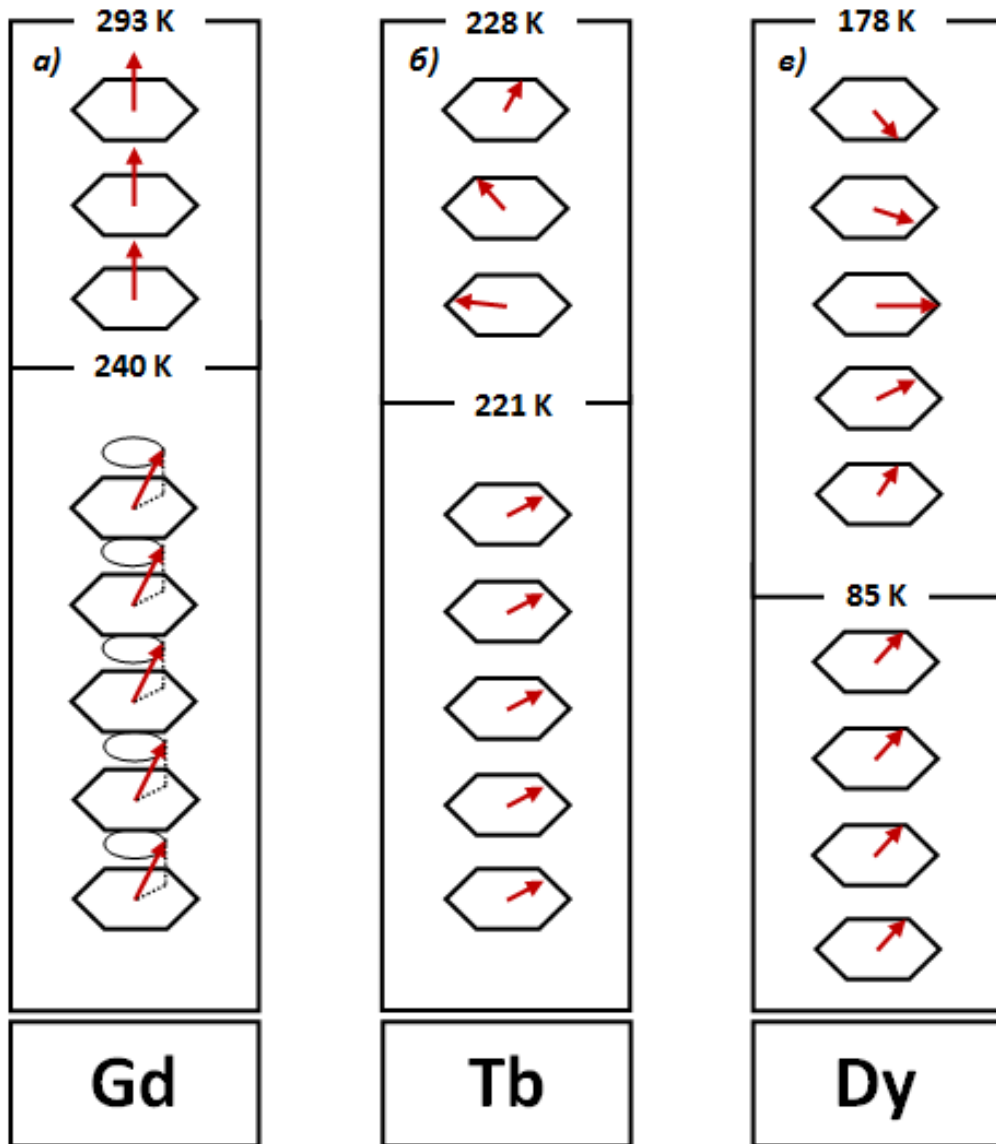


Рисунок 1.4. Магнитные структуры тяжелых РЗМ Gd, Tb и Dy, и температурные области их существования в отсутствие внешнего магнитного поля.

В гадолинии наблюдается нехарактерная для других ТРЗМ зависимость констант магнитокристаллической анизотропии от температуры и магнитного поля [1,2].

При низкой температуре для константы магнитокристаллической анизотропии K_2 гадолиния наблюдается максимум и минимум, при температуре 240 К она изменяет знак. При тех же температурах константа K_4 монотонно убывает и имеет положительное значение. Это приводит к тому, что направление легкого намагничивания в кристалле гадолиния меняется с температурой.

Направления осей легкого намагничивания в области температур от 0 до 240 К образуют конус под углом φ к оси c , причем угол раствора конуса меняется с температурой [1,2,95,96]. При температуре ~ 240 К происходит «схлопывание» конуса и он вырождается в ось легкого намагничивания, направленную по оси c . Это, так называемый спин-переориентационный (СПП) магнитный фазовый переход. Температурная зависимость угла раствора конуса φ , представлена на рисунке 1.5.

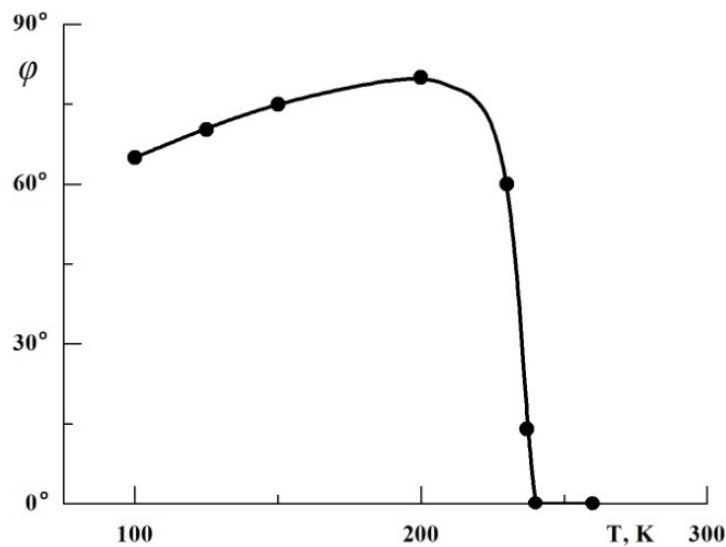


Рисунок 1.5. Температурная зависимость угла раствора конуса φ , образованного спинами в гадолинии.

В тяжелых редкоземельных металлах (исключая Gd) в определенном для каждого металла температурном интервале $\theta_1 - \theta_2$, образуются сложные магнитные структуры: геликоидальные, циклоидальные и синусоидальные. Тербий и диспрозий, в температурном интервале $\theta_1 - \theta_2$ пребывают в геликоидальной магнитной структуре [1-4,6-8,32,97,98]. Эта структура приводит к антиферромагнитному (АФМ) поведению данных веществ в упомянутом температурном диапазоне [1-4,8]. Тербий обладает структурой геликоидального АФМ (ГАФМ) при $\theta_1 - \theta_2 = 221 - 228$ К, а диспрозий при $\theta_1 - \theta_2 = 85 - 174$ К [1-3].

При охлаждении ниже температуры $T < \theta_1$ ГАФМ состояние сменяется ФМ состоянием с коллинеарным (параллельным) расположением атомных моментов M_J .

При $T > \theta_2$ ГАФМ структуры разупорядочиваются и возникает парамагнитное (ПМ) состояние.

На рисунке 1.4б показан пример эволюции магнитных структур в диспрозии при переходе из ФМ в ГАФМ упорядочение. В области $T < 85$ К схематически изображена коллинеарная ФМ структура D_u , которая при нагреве выше 85 К переходит в ГАФМ структуру, показанную для области $178 \text{ К} > T > 85 \text{ К}$. В данной области направление оси легкого намагничивания при переходе от одной базисной плоскости к другой непрерывно поворачивается вокруг оси c , оставаясь при этом в базисной плоскости [1-4,97,98].

Тот же вид ГАФМ упорядочения характерен и для тербия [1-4], с той лишь разницей, что угол поворота вектора намагниченности между двумя соседними базисными плоскостями в кристалле для тербия и диспрозия различны. Различие между ФМ упорядочениями в тербии и диспрозии состоит в том, что осью легкого намагничивания в тербии является кристаллографическая ось b , а в диспрозии ось a , что так же отражено на рисунке 1.4.

При наложении внешнего магнитного поля H более некоторой величины $H_{кр}$, ГАФМ структуры в тербии и диспрозии разрушаются и возникает индуцированная полем ФМ структура. При этом для каждой температуры в интервале $\theta_1 - \theta_2$ имеется свое собственное значение $H_{кр}$.

На рисунке 1.6а показаны типичные для ТРЗМ тербия и диспрозия кривые зависимости намагниченности от температуры в различных магнитных полях [1,3]. При $H = H_{кр}$ антиферромагнетизм полностью разрушается и возникает индуцированный полем ферромагнетизм (пунктирная кривая). При полях $H < H_{кр}$ происходит плавное уменьшение температурного диапазона существования ГАФМ структуры в тербии и диспрозии за счет увеличения температуры θ_1 магнитного фазового перехода из ФМ структуры в ГАФМ и

понижения температуры магнитного фазового перехода θ_2 из ГАФМ структуры в ПМ состояние.

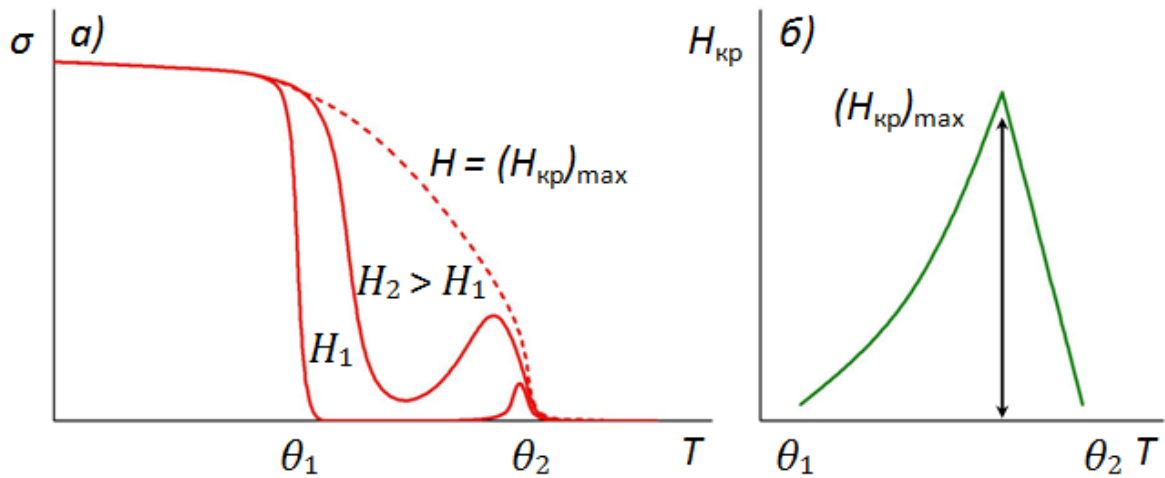


Рисунок 1.6. Температурные зависимости намагниченности в различных полях ($H_1 < H_2 < H_{кр}$) и температурная зависимость $H_{кр}$, характерные для Tb и Dy [1].

На рисунке 1.6б показана типичная для этих металлов температурная зависимость $H_{кр}$, где максимально возможное поле существования ГАФМ упорядочения обозначено $(H_{кр})_{\max}$. Для Tb $(H_{кр})_{\max} = 0,18$ кЭ, а для Dy $(H_{кр})_{\max} = 11$ кЭ [1,3,7].

§1.9. Магнитные и структурные свойства сплавов Tb-Gd

При сплавлении тербий и гадолиний образуют сплошной ряд твердых растворов замещения [16] (см. рисунок 1.7). Сплавы Tb_xGd_{1-x} с $x > 0,06$ являются сильно анизотропными легкоплоскостными ферромагнетиками с направлением трудного намагничивания вдоль оси c [9]. Эти сплавы демонстрируют спин-переориентационный переход с появлением компоненты намагниченности вдоль трудной оси ниже некоторой температуры. Изменение МКЭ и магнитной

энтропии в сплавах РЗМ исследовалось Никитиным и др. [9-12], Кшнайдером и Печарским [13], Лонгом и др. [14], Хианом и др. [15]. Никитин и др. использовали прямой метод измерения МКЭ, Кшнайдер и Печарский определили его из измерения теплоемкости, а Лонг и др., Хиан и др. рассчитали температурные зависимости магнитной энтропии $\Delta S_M(T)$ из кривых намагниченности.

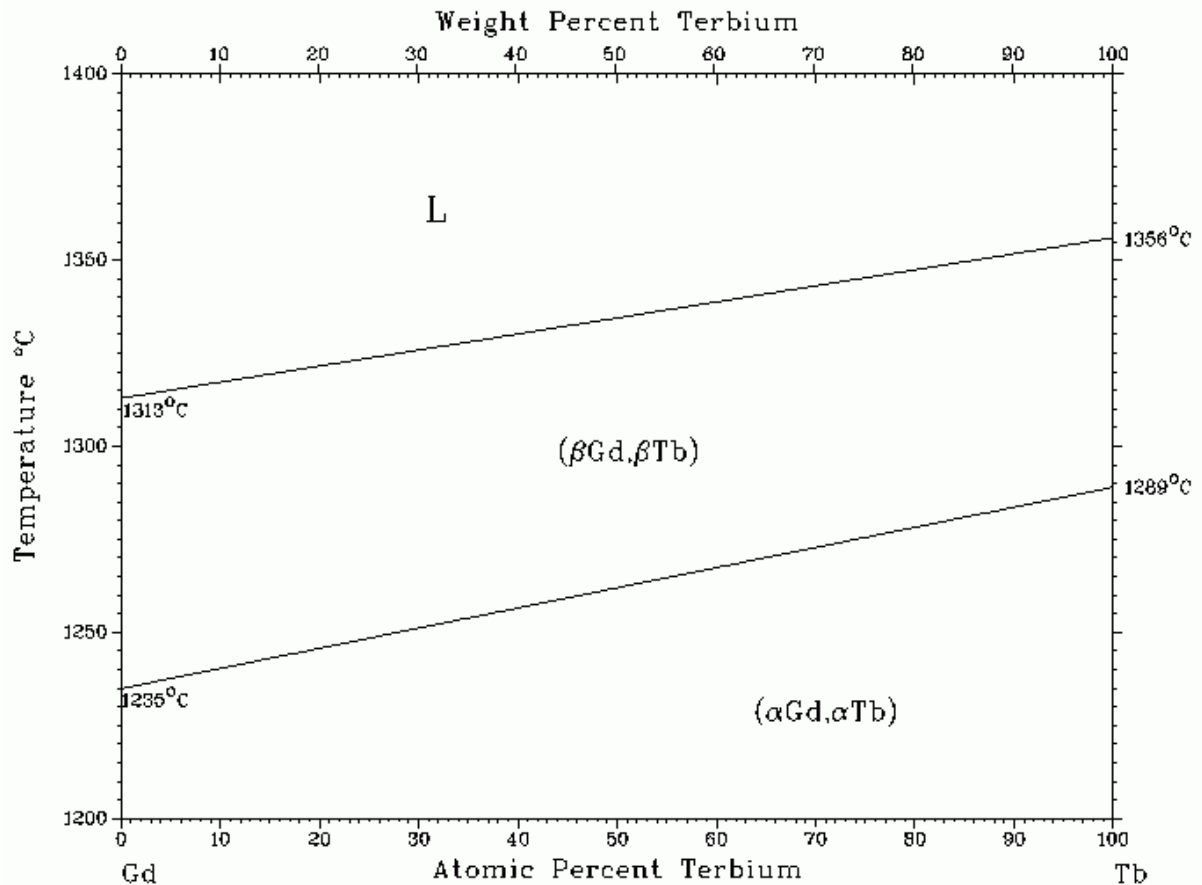


Рисунок 1.7. Диаграмма системы Tb-Gd [16].

Температурные зависимости МКЭ, измеренные на монокристаллах сплавов Tb_xGd_{1-x} в полях, приложенных в базисной плоскости (легкая плоскость), имеют максимумы вблизи точки Кюри [11]. Аналогичная картина наблюдалась на поликристаллических образцах Tb_xGd_{1-x} у Кшнайдера и Печарского [13] и у Лонга и др. [14]. Измеренные значения МКЭ приведены в таблице 1.3.

Таблица 1.3. Температуры Кюри, Температуры максимума МКЭ (ΔT_{max}), наибольшая величина МКЭ в данном поле, поле и $\Delta T/\Delta H$ сплавов системы Tb-Gd [7,8].

Сплав	T_C , К	ΔT_{max} , К	ΔT , К	ΔH , кЭ	$\Delta T/\Delta H \times 10^2$, К/кЭ
Gd _{0.3} Tb _{0.7}	253	252	9.1 ($\parallel \mathbf{b}$)	60	15.2
		252	0.4 ($\parallel \mathbf{c}$)	12	3.3
Gd _{0.6} Tb _{0.4}	271	270	8 ($\parallel \mathbf{b}$)	60	13.3
Gd _{0.8} Tb _{0.2}	282	281	2.2 ($\parallel \mathbf{b}$)	8	27.5
		282	7.2 ($\parallel \mathbf{c}$)	60	12
		282	0.9 ($\parallel \mathbf{c}$)	9.1	9.9
Gd _{0.74} Tb _{0.26}	280	280	19	100	19
		275	5.6	20	28

Измерения вдоль трудной оси c выявили более сложное поведение МКЭ. Температурная зависимость МКЭ в монокристалле сплава Tb_{0.2}Gd_{0.8} в полях 10 и 60 кЭ показана на рисунке 1.8 (кривые 1 и 2). Максимум положительного МКЭ наблюдается вблизи $T_C = 282$ К в случае поля H , направленного вдоль оси \mathbf{b} . Однако когда образец охлаждается, изменение знака МКЭ происходит ниже T_C , где МКЭ становится отрицательным. Температура инверсии знака сдвигается к более низким температурам в более высоких полях. Рядом с T_C поведение МКЭ коррелирует с температурными зависимостями намагниченности (см. рисунок 1.8 и уравнение (1.35)). Для $\mu_0 H = 60$ кЭ кривая намагничивания $\sigma(T)$ (кривая 3) имеет вид, обычно наблюдаемый у ферромагнетиков, а МКЭ имеет максимум. При $\mu_0 H = 10$ кЭ виден максимум на зависимости $\sigma(T)$. Максимум появляется из-за упорядочения магнитных моментов в базисной плоскости в полях, которые недостаточно высоки, чтобы ориентировать моменты вдоль оси c ниже T_C . Максимум на кривой $\Delta T(T)$ в поле $\mu_0 H = 10$ кЭ наблюдается при температуре, где

$d\sigma/dT$ отрицательно, и ее абсолютное значение имеет максимум (см. кривые 2 и 4 на рисунке 1.8). Отрицательное МКЭ соответствует положительному $d\sigma/dT$.

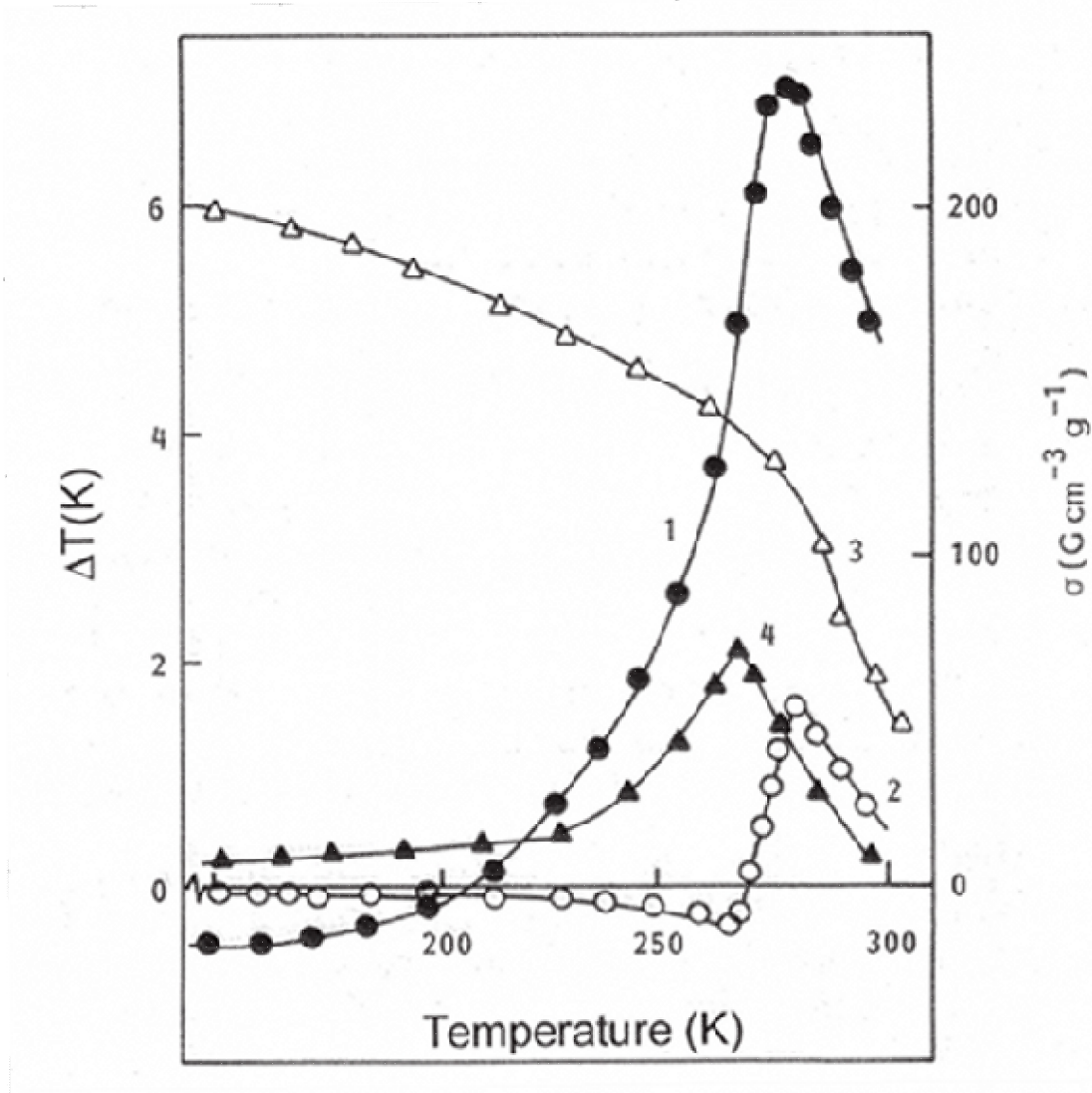


Рисунок 1.8. Температурные зависимости МКЭ монокристалла $Tb_{0.2}Gd_{0.8}$, измеренные в поле, приложенном вдоль оси c , в поле 60 кЭ (кривая 1) и 10 кЭ (кривая 2). Кривые 3 и 4 - удельная намагниченность, измеренная в полях 60 кЭ и 10 кЭ, соответственно [8,12].

В работе [12] были рассмотрены причины появления отрицательного МКЭ в сплавах Tb-Gd в низкотемпературном диапазоне в полях, приложенных вдоль трудной оси. Общий МКЭ был представлен как состоящий из трех вкладов:

$$\Delta T \approx -\frac{T}{c_{H,p}} \left[\frac{\partial I_s}{\partial T} H \cos \theta + \frac{\partial K_2}{\partial T} (\sin^2 \theta - 1) + I_{RR} \left(\frac{\partial I_{Tb}}{\partial T} I_{Gd} + \frac{\partial I_{Gd}}{\partial T} I_{Tb} \right) \times \right. \\ \left. (\cos^2(\theta_{Tb} - \theta_{Gd}) - 1) \right], \quad (1.35)$$

где θ - угол между суммарным вектором спонтанной намагниченности I_s и осью c , K_2 - константа анизотропии, I_{RR} - интеграл косвенного обменного взаимодействия между магнитными моментами Tb и Gd, I_{Tb} и I_{Gd} - намагниченности подрешеток Tb и Gd соответственно, а θ_{Tb} и θ_{Gd} - углы между векторами намагниченности подрешеток I_{Tb} и I_{Gd} и осью c .

Первый член, рассчитанный по уравнению (1.35), относится к изменению обменного взаимодействия внутри подрешеток Tb и Gd ($H \cos \theta$ - проекция поля на вектор намагниченности I_s), то есть к парапроцессу. Второй член в уравнении (1.35) связан с вращением I_s из базисной плоскости к оси c против сил анизотропии. Последний вклад описывает изменение обменного взаимодействия между магнитными подрешетками Tb и Gd, что приводит к изменению угла между I_{Tb} и I_{Gd} и образованию неколлинеарной магнитной структуры. Вычисления по уравнению (1.35), выполненные для сплава Tb_{0.2}Gd_{0.8} на основе экспериментальных данных, показали, что для $\Delta H = 60$ кЭ анизотропный вклад в МКЭ (второй член в уравнении (1.35)) отрицателен и его абсолютная величина возрастает до температуры спин-переориентационного перехода вблизи 223 К (где появляется компонента намагниченности вдоль оси c), а затем остается постоянной (со значением приблизительно -4 К). Вклад от парапроцесса положителен во всех диапазонах температур и является весьма существенным по величине вблизи температуры Кюри. При $T = 223$ К его значение достигает около 4,3 К. Последний член в уравнении (1.35) мал и отрицателен ниже 223 К. Экспериментально измеренный отрицательный МКЭ ниже температуры спин-переориентации 223 К в поле $\mu_0 H = 60$ кЭ оказался в хорошем соответствии с полным МКЭ, рассчитанным как сумма трех вкладов [12].

§1.10. Кристаллическая структура и магнитные свойства соединений R_2Fe_{17}

При сплавлении с РЗМ и иттрием железо образует ряд интерметаллических фаз: RFe_2 , RFe_3 , R_6Fe_{23} и R_2Fe_{17} [99-101] (см. рисунок 1.9). Последнее из перечисленных интерметаллических соединений представляет особый интерес по причине того, что оно является модельным объектом для исследования физики магнитоупругих и магнитокалорических явлений. Кроме того, с практической точки зрения, важна низкая стоимость данного материала, что обусловлено невысоким содержанием дорогостоящего редкоземельного элемента – R (10,5 ат.%).

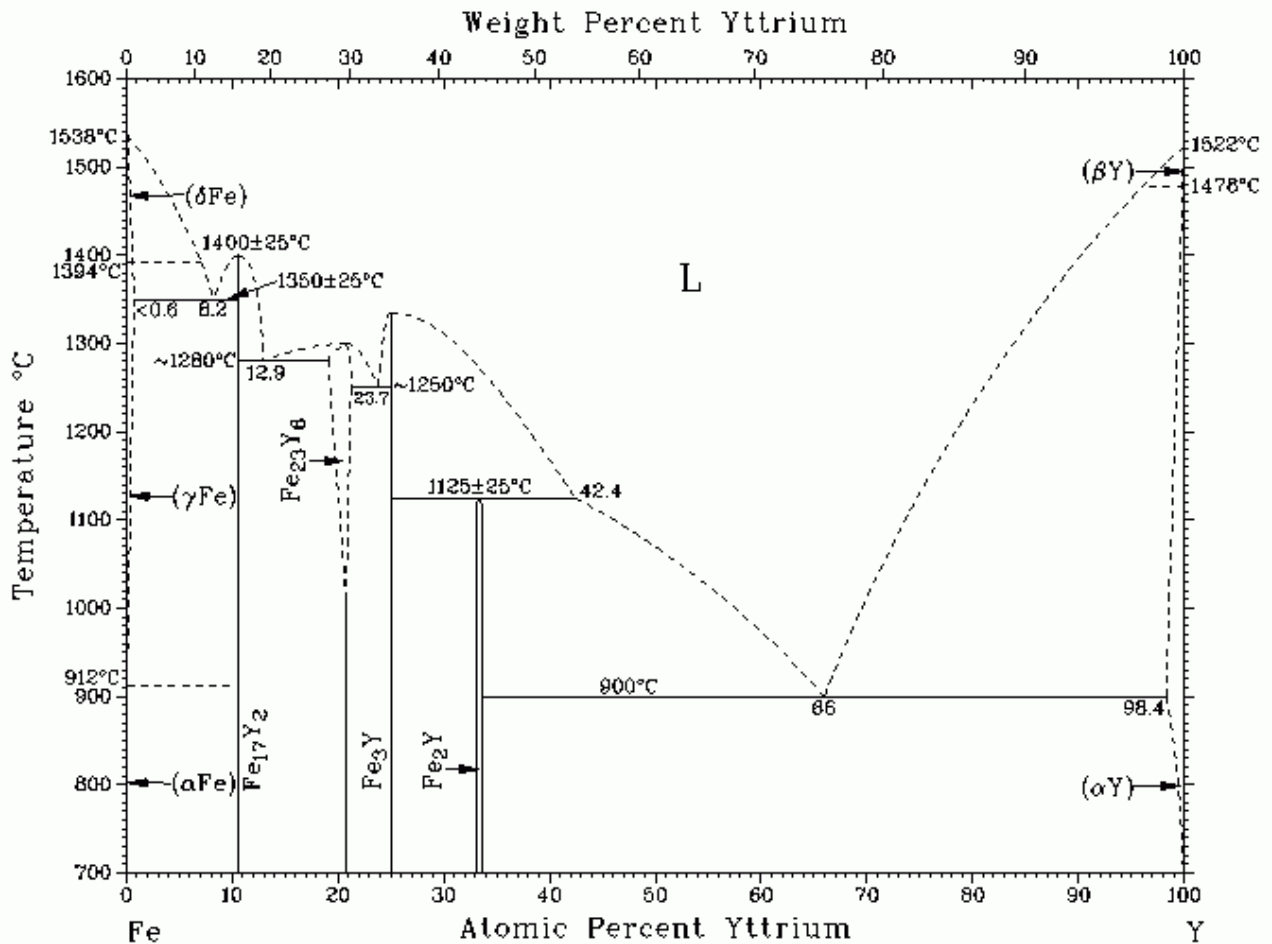


Рисунок 1.9. Фазовая диаграмма системы Fe-Y [99-101].

Кристаллическая структура соединений R_2Fe_{17} родственна кристаллической структуре $CaCu_5$ (пространственная группа $P6/mmm$) [20]. $CaCu_5$ – гексагональная структура с шестью атомами на элементарную ячейку. Эту структуру можно считать состоящей из последовательных слоев, в одном из которых присутствуют только $3d$ -атомы, а в других $3d$ -атомы, частично замещенные на РЗ атомы. Пары атомов железа, замещающие R атомы при образовании стехиометрии R_2Fe_{17} , располагаются возле кристаллографической позиции РЗ атомов [21], образуя так называемую «гантель» с осью параллельной оси c . Существует два типа структуры R_2Fe_{17} : Th_2Ni_{17} , относящаяся к гексагональной сингонии (группа симметрии $P6_3/mmc$) и Th_2Zn_{17} ромбоэдрической сингонии (группа симметрии $R3m$). Эти структуры отличаются характером чередования «гантелей», замещающих атом РЗ (рисунок 1.10).

Среди соединений R_2Fe_{17} структурой Th_2Ni_{17} обладают соединения с тяжелыми РЗМ и иттрием, а соединения с легкими РЗМ обладают структурой Th_2Zn_{17} [3].

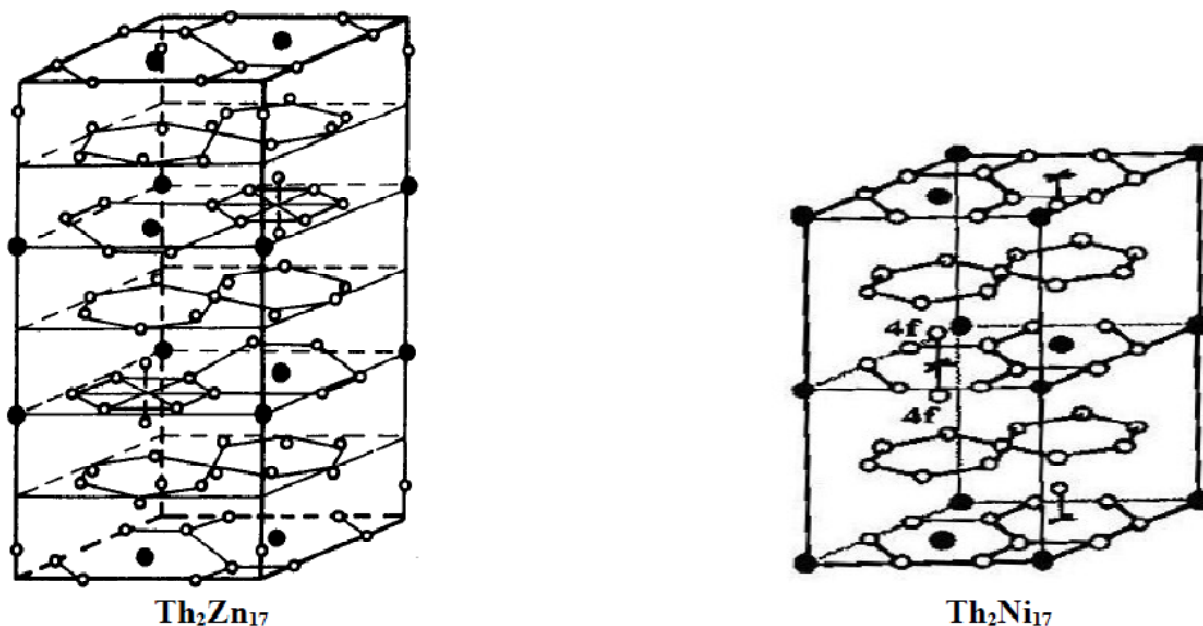


Рисунок 1.10. Схемы расположения атомов для кристаллических структур Th_2Zn_{17} и Th_2Ni_{17} [21].

Для описания магнитных свойств соединений R_2Fe_{17} используется двухподрешеточная модель. Соединения с тяжелыми РЗМ являются

ферромагнетиками, а с легкими РЗМ и иттрием – ферромагнетиками [102]. Магнитные свойства соединений R_2Fe_{17} исследовались в работах [19,20]. В работе [101] были проведены измерения намагниченности и магнитострикции в импульсных магнитных полях на монокристаллических образцах, почти для всех РЗ элементов иттриевой подгруппы. В работе [21] исследовалась намагниченность и определялись поля анизотропии для соединений R_2Fe_{17} на композитных образцах, представляющих собой монокристаллы в виде измельченного порошка в связующей матрице из эпоксидной смолы, предварительно ориентированные в магнитном поле во время застывания связующего. При рентгеноструктурных исследованиях было показано, что соответствующие кристаллографические плоскости всех монокристаллов в затвердевших образцах были параллельны друг другу. Также исследования МКА соединений R_2Fe_{17} проводились в работах [21,102-106].

Таблица 1.4. Кристаллические и магнитные свойства, данные о полях анизотропии, для соединений R_2Fe_{17} [21].

R_2Fe_{17}	a , нм	c , нм	T_C , К	$\sigma(0)$, Ам ² /кг	$M(0)$, μВ/ф.е.	$\mu_0 H_a$, Тл	$\mu_0 H_{CR}$, Тл
Y	0.846	0.829	310	162.1	32.7	0.40	-
Ce	0.849	1.242	225	145.1	32.0	-	-
Pr	0.858	1.247	295	164.7	36.3	0.66 ^с	5.90
Nd	0.857	1.247	326	166.7	37.0	2.45	11.60
Sm	0.855	1.245	423	163.3	36.6	3.01	11.20
Gd	0.855	0.824	479	93.5	21.2	4.02	
Tb	0.849	0.830	410	70.8	16.1	3.05	9.94 3.70
Dy	0.846	0.839	370	67.0	15.3	4.83	-
Ho	0.845	0.828	335	64.8	14.8	2.48	-
Er	0.844	0.827	310	73.1	16.8	0.65	5.51
Tm	0.842	0.827	289	84.1	19.4	-	-
Lu	0.840	0.826	273	144.8	33.7	-	-

Все соединения R_2Fe_{17} , исключая Ce_2Fe_{17} и Lu_2Fe_{17} , обладают при комнатной температуре анизотропией типа «легкая плоскость». Кристаллические и магнитные свойства, данные о полях анизотропии, по данным [21] для соединений R_2Fe_{17} представлены в таблице 1.4. Поле анизотропии H_a для подрешетки Fe было найдено из измерений намагниченности на образцах Y_2Fe_{17} и Gd_2Fe_{17} . Зависимость поля анизотропии от температуры для подрешетки Fe показывает монотонный характер (рисунок 1.11). Наибольшим значением поля анизотропии при комнатной температуре (48,3 кЭ) обладает соединение Dy_2Fe_{17} .

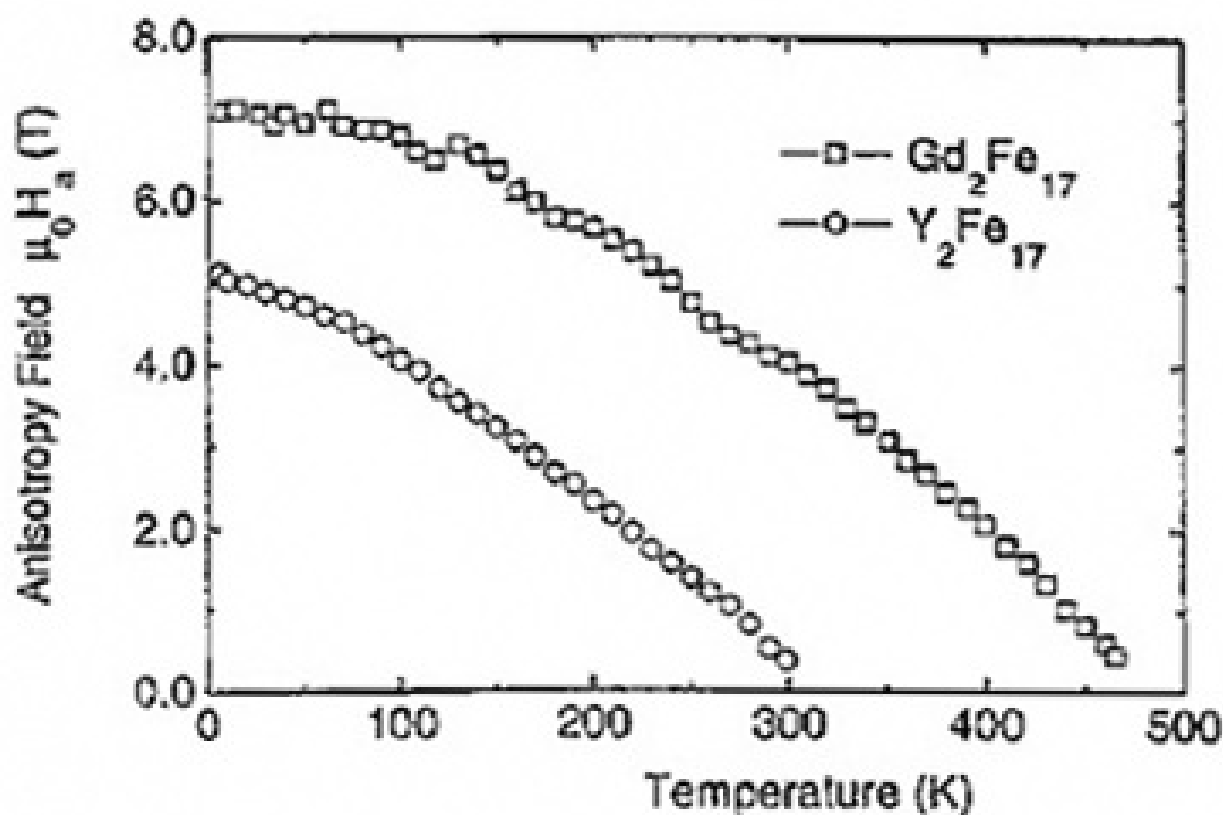


Рисунок 1.11. Температурная зависимость поля анизотропии H_a , определенная на магнитно ориентированных образцах Y_2Fe_{17} и Gd_2Fe_{17} [21].

Температуры Кюри соединений R_2Fe_{17} , как видно из таблицы 1.4, невысоки (в интервале 300-450 К почти для всех РЗМ), по сравнению с температурой Кюри чистого железа ($T_C = 1050$ К). Их значения в основном определяются обменными взаимодействиями внутри подрешетки железа. Данное явление (снижение

температур Кюри) объясняется на основе классических представлений о зависимости энергии обмена от расстояния между ионами.

На кривой Бете-Слетера [107] точки, соответствующие железу (см. рисунок 1.12), расположены на участке, пересекающем ноль и имеющем большой наклон. Можно сказать, что в исходных составах R_2Fe_{17} атомы железа находятся в положениях, когда расстояния между атомами близки к критическим. Потому незначительное изменение расстояния между атомами железа приводит к существенным изменениям значений интеграла обменного взаимодействия и даже изменению его знака. Антиферромагнитное обменное взаимодействие возникает в $3d$ -подрешетке соединений R_2Fe_{17} вследствие малого расстояния между атомами Fe, находящимися в $4f$ -позициях (в «гантельных» парах).

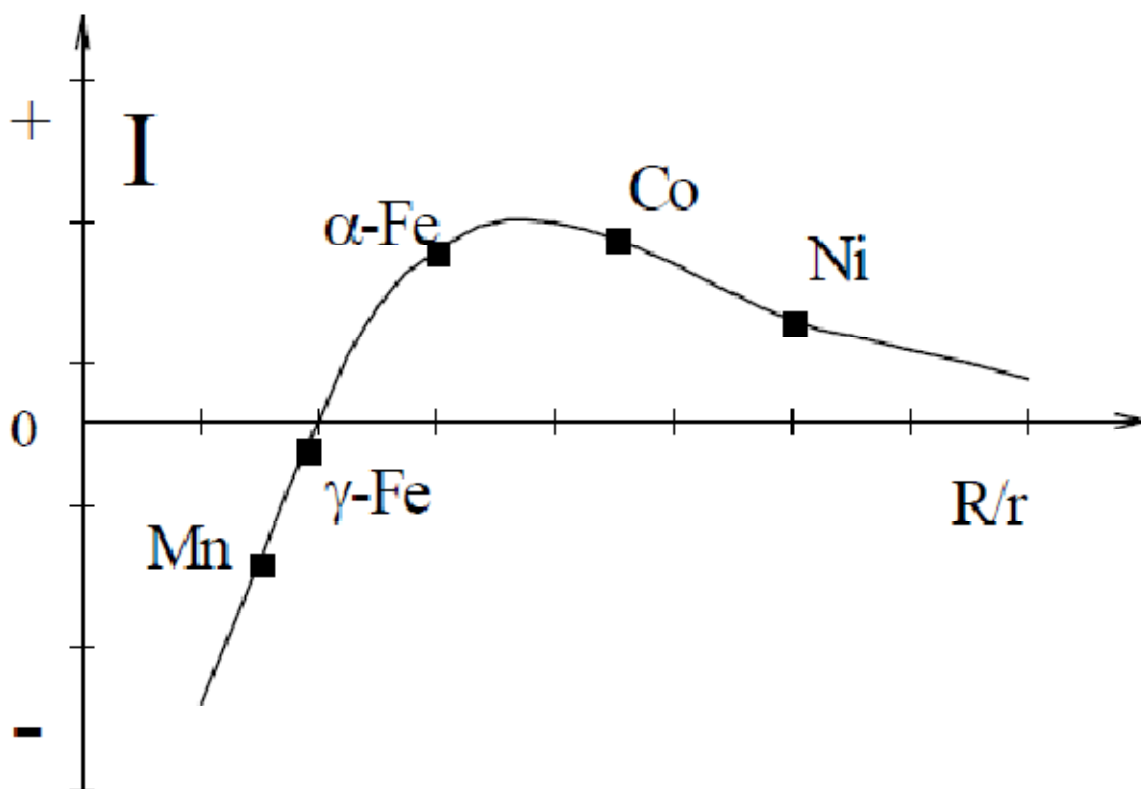


Рисунок 1.12. Кривая Бете-Слетера. Зависимость обменного интеграла I от расстояния между ионами R нормированного на ионный радиус r [107].

Имеется большое число работ, посвященных изучению магнитных свойств соединений R_2Fe_{17} при внедрении атомов замещения в подрешетку Fe, а также

гидрировании и азотировании [103,104] соединений R_2Fe_{17} или при действии гидростатического давления [108,109]. Интерес к исследованию магнитных свойств в указанных случаях объясняется значительным изменением магнитных свойств соединений R_2Fe_{17} . В связи с вышеназванными особенностями подрешетки Fe, введение атомов легких элементов в кристаллическую решетку приводит к возрастанию межатомных расстояний, что уменьшает отрицательное обменное взаимодействие атомов железа.

§1.11. Кристаллическая структура и магнитные свойства соединений $Y_2Fe_{17-x}Mn_x$

В работе [110] были исследованы структурные и магнитные свойства соединений $Y_2Fe_{17-x}Mn_x$, $x = 0 - 6$. Все соединения $Y_2Fe_{17-x}Mn_x$ с концентрацией $x = 0 - 6$ кристаллизуются в гексагональную структуру Th_2Ni_{17} (пространственная группа $R6_3/mmc$), аналогичную структуре соединения Y_2Fe_{17} . Ионы марганца замещают в кристаллической решетке ионы железа. Кристаллические параметры a и c , и, соответственно, объем кристаллографической ячейки V увеличиваются при повышении концентрации Mn, за исключением области $1 < x < 2$. Предполагается, что увеличение параметров в области $x < 1$ связано с тем, что радиус атома Mn больше в сравнении с атомом Fe.

Кривые намагниченности $\sigma(T)$ для составов с $x = 0 - 6$ показывают типичное ферромагнитное поведение. При этом, кривые намагниченности для составов с $x = 4$ и $x = 6$ показывают более сложное поведение, с уменьшением намагниченности вблизи низких температур.

Кристаллические и магнитные свойства, по данным [110] для соединений $Y_2Fe_{17-x}Mn_x$ представлены в таблице 1.5. График зависимости температуры Кюри составов $Y_2Fe_{17-x}Mn_x$ от концентрации Mn по данным работы [110] представлен на рисунке 1.13.

Таблица 1.5. Кристаллические и магнитные свойства для соединений $Y_2Fe_{17-x}Mn_x$ [110].

x	a, Å	c, Å	T_C , К	M_s , $\mu_B/\text{ф.е.}$	μ_{Mn} , $\mu_B/\text{ИОН}$
0	8,471	8,309	328	37,45	-
0,3	8,473	8,312	342	34,08	8,87
0,6	8,474	8,313	337	30,80	8,80
1,0	8,478	8,317	318	27,21	7,49
1,5	8,465	8,311	307	24,19	6,61
2,0	8,460	8,311	287	19,70	6,65
2,5	8,462	8,321	273	15,39	6,60
4,0	8,479	8,344	167	10,73	4,47
6,0	8,485	8,359	113	7,36	2,80

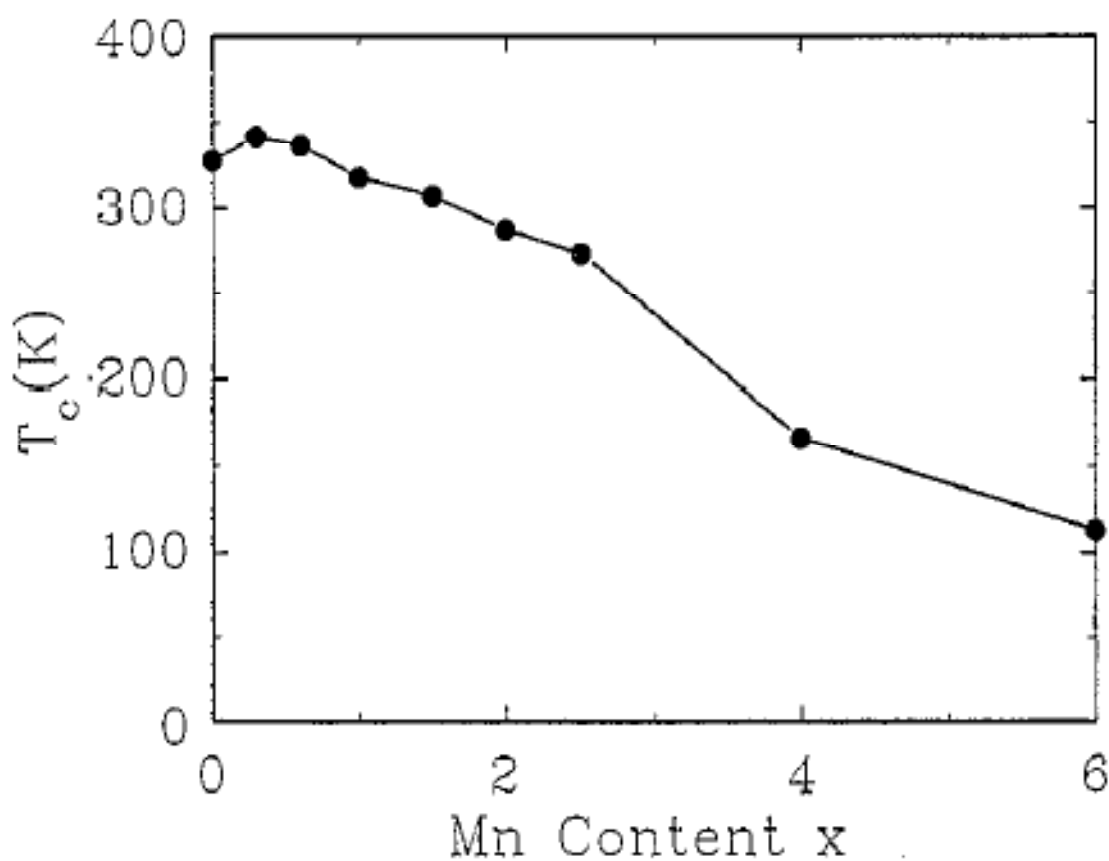


Рисунок 1.13. Зависимость температуры Кюри составов $Y_2Fe_{17-x}Mn_x$ от концентрации Mn [110].

Температуры Кюри для данных составов показывают немонотонную зависимость от концентрации Mn: повышение T_C до 342 К при $x = 0,3$ и затем уменьшение до 113 К при $x = 6$ (см. рисунок 1.13). Авторы объясняют начальное возрастание кривой T_C в основном эффектом увеличения объема кристаллической решетки при замещении Mn. Полевые зависимости намагниченности составов $Y_2Fe_{17-x}Mn_x$ показали, что намагниченность насыщения Mn показывает монотонное убывание с увеличением концентрации Mn, и значительно уменьшается по сравнению с незамещенным составом ($37,54 \mu_B$ для Y_2Fe_{17} , $7,36 \mu_B$ для $Y_2Fe_{11}Mn_6$). Рассчитанные из этих данных значения магнитного момента μ_{Mn} на ион Mn^{3+} также убывают монотонно с увеличением концентрации Mn.

§1.12. Влияние наноструктурного состояния на магнитные и магнитокалорические свойства материалов

Нанообъект – это физический объект, сильно отличающийся по свойствам от соответствующего массивного материала, и имеющий как минимум один из размеров в нанодиапазоне (не более 100 нм) [22].

К наноструктурированным материалам относятся изотропные по составу материалы, повторяющимися элементами структуры которых являются контактирующие между собой объекты нанометровых размеров [23-25]. Наночастицы, в которых наблюдается ярко выраженное упорядоченное расположение атомов (или ионов), называются нанокристаллическими.

Большинство нанокристаллических материалов можно представить как систему, состоящую из упорядоченных областей – кристаллитов, и находящимися между ними межзеренных границ (границы между кристаллитами). При этом, если в кристаллитах соблюдается одинаковое упорядочение атомов (различия заключаются в размере и форме кристаллитов), то структура границ сильно отличается: в частности в межзеренных границах плотность упаковки может быть

на 20-40% меньше теоретической [25]. Кроме того, возможно понижение координационного числа в связи с окружением, отличным от аналогичного в объеме кристаллита. Толщина межзеренной аморфной прослойки может варьироваться от 0,5 до 2 нм [25]. Ввиду особенного строения межзеренных границ, состояние атомов в межзеренном пространстве иногда называют «газоподобным», что отражает неупорядоченность их расположения.

На границе периодического потенциала, создаваемого кристаллической решеткой, наблюдается два типа краевых эффектов: уменьшение координационного числа атомов на поверхности и возникновение поверхностного потенциального барьера. В нашем случае интерес представляет первый из двух данных эффектов.

При уменьшении координационного числа атома или иона, находящегося на поверхности зерна, металлический радиус значительно уменьшается. Сокращение радиуса атома при уменьшении координационного числа не зависит от природы химической связи или размерности частицы. Металлические радиусы атомов уменьшаются на 3%, 4% и 12% при уменьшении координационного числа от 12 до 8, 6, и 4 соответственно [25]. Аналогичный подход может быть применен и к поверхностным атомам в поликристаллическом теле. Действительно, уменьшение координационного числа атома на поверхности частицы должно приводить к возникновению локально-избыточной (или наоборот недостаточной) электронной плотности, а, следовательно, к сокращению длины связей с остальными атомами (металлического радиуса). Таким образом, уменьшение длины связей на поверхности вещества оказывается энергетически выгодным и значительно уменьшает удельную поверхностную энергию системы.

Подводя итог, можно сказать, что в объемных нанокристаллических материалах возрастает влияние атомов, находящихся в межзеренных границах (на поверхностях кристаллитов) на физические свойства материала.

Подробное исследование влияния наноструктурного состояния на фундаментальные характеристики магнетиков на основе высокочистых РЗМ приведено в работе [111].

Влияние наноструктурированного состояния на магнитные свойства чистого диспрозия исследовалось в большом количестве работ, как для наночастиц диспрозия, так и для нанокристаллического диспрозия. Данные по температурам магнитных фазовых переходов для поли- и монокристаллического диспрозия даны в §1.8.

В работе [112] приводятся данные по магнитным фазовым переходам наночастиц диспрозия средним размером от 4 до 12 нм, запечатанных в напыляемую матрицу из алюминия. Данная техника применялась для защиты наночастиц диспрозия от воздействия кислорода воздуха, с исключением возможности получения сплава металлов частиц и матрицы. Для всех представленных в работе [112] размеров частиц обнаружено суперпарамагнитное (СПМ) поведение при температурах выше 14 – 20 К (при более низких температурах наблюдалось ФМ поведение). Для частиц крупнее 9 нм при температуре ~ 80 К наблюдался переход из СПМ в ПМ состояние. Авторы работы [113] проводили исследование магнитных свойств ещё более малых наночастиц диспрозия, полученных методом замещения диспрозия в воднорастворимых солях более активными металлами (металлы щелочной группы). Полученная пудра, ввиду высокой химической активности диспрозия, могла существовать, не окисляясь, лишь в атмосфере азота. Для определения размера частиц пудра выносилась на воздух, что приводило к её полному окислению. Таким образом, с помощью электронной микроскопии определялся размер частиц оксида диспрозия, который, по мнению авторов, лишь немного превышал размер исходных металлических частиц. В работе исследовались частицы со средним размером в 3 и 12 нм. В целом данные по температурам блокировки совпадают с данными из работы [112], но при этом для частиц размером 12 нм не наблюдался переход из СПМ в ПМ состояние.

Авторы работы [114] исследовали температуры МФП порошка наночастиц диспрозия, полученных методом плавки в дуговом разряде, с покрытием из оксида диспрозия, или оксида алюминия. После получения порошки наночастиц пассивировались в атмосфере чистого аргона в течение нескольких часов.

Частицы, покрытые оксидом диспрозия имели средний размер ядра из диспрозия в 3,6 нм, при общем среднем размере частиц в 34 нм. Для них наблюдался переход из ФМ в СПМ состояние при $T_B = 20$ К и переход из СПМ в ПМ состояние при температуре в 80 К. Частицы, покрытые оксидом алюминия имели средний размер ядра из диспрозия в 17,4 нм, при общем среднем размере частиц в 22 нм. В них наблюдался переход из ФМ в СПМ состояние при $T_B = 40$ К, переход из СПМ в ГАФМ состояние при температуре в 105 К, и переход в ПМ состояние при $T_N = 150$ К.

Исследование квази-двумерных систем наночастиц диспрозия проводились в работе [115]. На тонкие плёнки меди (10 нм) наносился слой диспрозия в виде отдельных частиц-гранул размерами в 2 и 4 нм.

Сводные данные по результатам работ [112-115] представлены в таблице 1.6.

Таблица 1.6. Температуры магнитных фазовых переходов наночастиц диспрозия.

Статья	Характерный размер частиц, нм	Температура блокировки, К	Температура Кюри, К	Температура Нееля, К
[115]	2	2,5	-	-
[113]	3	9	-	-
[114]	3,8	20	80	-
[115]	4	25	-	-
[112]	4	13	-	-
[112]	8	20	-	-
[112]	9	20	80	-
[112]	12	20	80	-
[113]	12	20	-	-
[114]	17,4	40	105	150

В работе [116] исследовались температуры МФП наночастиц диспрозия, переведённых в нанокристаллическое состояние (твёрдые макроскопические образцы) с помощью искро-плазменного спекания при различных температурах. Для получения наночастиц чистый металлический диспрозий предварительно размалывался в шаровой мельнице. Плотность массивных образцов составляла не менее 99% от плотности исходного диспрозия. Образцы, подвергавшиеся спеканию при температуре 573 К и 773 К имели средний размер кристаллитов 10 нм и 100 нм, соответственно. Структура МФП всех нанокристаллических образцов из работы [116] соответствовала литому диспрозию, но с различными температурами переходов. Так, образцы, со средним размером кристаллитов в 10 нм имели $T_C = 100$ К и $T_N = 171$ К, а образцы со средним размером кристаллитов в 100 нм имели $T_C = 63,5$ К и $T_N = 180,5$ К. Авторы работы [116] не объясняют увеличения температуры Кюри, для образца с размером кристаллитов 10 нм по сравнению с образцом со 100 нм кристаллитами. Объяснение данного эффекта можно найти в работе [117], авторы которой связывают уменьшение температурного диапазона существования ГАФМ фазы с недостаточными для появления отрицательного обменного взаимодействиями размерами кристаллитов вдоль оси c .

В работе [117] представлены данные о влиянии сильной пластической деформации на магнитные свойства диспрозия. Изначально образцы подвергались сильной пластичной деформации кручения. Средний размер кристаллитов, определенный методом электронной микроскопии составлял 200 нм. Аморфная фаза в образцах обнаружена не была, но было обнаружено очень много дислокаций. Рентгеноструктурный анализ показал сохранение ГПУ кристаллической структуры, как в обычном литом диспрозии. Измерения на вибрационном магнитометре показали наличие в деформированном образце только одного МФП из ФМ в ПМ состояния при температуре 160 К. Отсутствие ГАФМ фазы объясняется авторами работы сильной деформацией решетки и «тонкостью» кристаллитов вдоль оси c , что приводит к невозможности отрицательного обмена между ближайшими плоскостями. После отжига при

373 К средний размер кристаллитов не изменился, плотность дислокаций снизилась. Измерения на вибрационном магнитометре показали наличие в деформированном и отожженном при низкой температуре образце сложное магнитное поведение. При температуре 110 К начиналось появление и дальнейший рост с температурой ГАФМ фазы, которая полностью замещала собой ФМ фазу при достижении температуры в 160 К. Переход из ГАФМ в ПМ состояния происходил при температуре в 180 К. Отжиг деформированных образцов при 1023 К полностью возвращал температуры их МФП к значениям для литого диспрозия.

Сводные данные по результатам работ [116,117] представлены в таблице 1.7.

Таблица 1.7. Температуры магнитных фазовых переходов
в нанокристаллическом диспрозии.

Статья	Характерный размер кристаллитов, нм	Температура блокировки, К	Температура Кюри, К	Температура Нееля, К
[116]	10	-	100	171
[116]	100	-	63,5	180,5
[117]	200	-	160	-
[117]	200	-	110 - 160	180
[117]	200	-	86	181
[116]	2000	-	81,5	181

Таким образом, можно сделать вывод о влиянии нанкоструктурного состояния на температуры магнитных фазовых переходов в диспрозии. Во-первых, все уединённые наночастицы (без непосредственного контакта металлических поверхностей частиц) диспрозия проявляют СПМ поведение. С увеличением размера частиц до ~ 4 нм появляется ФМ упорядочение, исчезающее в диапазоне температуре 80 - 105 К. И только у частиц с размером ~ 17 нм появляется ГАФМ структура, но в гораздо более узком диапазоне температур,

нежели чем у поликристаллического диспрозия. Температуры всех трёх МФП увеличиваются с увеличением размера наночастиц, вплоть до 18 нм. Во-вторых, для всех образцов нанокристаллического диспрозия (кроме образца с большим количеством дислокаций) наблюдается существование ГАФМ фазы, температурный диапазон существования которой зависит от размера кристаллитов. Температура Кюри в нанокристаллическом диспрозии меняется заметно сильнее с изменением размеров кристаллитов, чем температура Нееля.

Влияние нанокристаллического состояния на магнитные свойства интерметаллидов РЗМ и элементов группы железа было исследовано в работах [27-29] на примере соединений $RFe_{11}Ti$, которые, так же как и соединения R_2Fe_{17} , можно рассматривать как двухподрешеточный магнетик. Было обнаружено, что в быстрозакаленных интерметаллических сплавах (БЗС) $RFe_{11}Ti$ ($R = Gd, Tb, Ho$) при уменьшении размера кристаллитов до нанометровых величин с использованием метода быстрой закалки, происходит уменьшение как величины МКЭ, так и температуры магнитного фазового перехода в данных составах (рисунок 1.14). При этом, используя прямой метод измерения МКЭ, было показано, что эффект уменьшения величины МКЭ и температуры магнитного фазового перехода наступает при достижении некоторого порогового значения размера кристаллитов, ~ 150 нм.

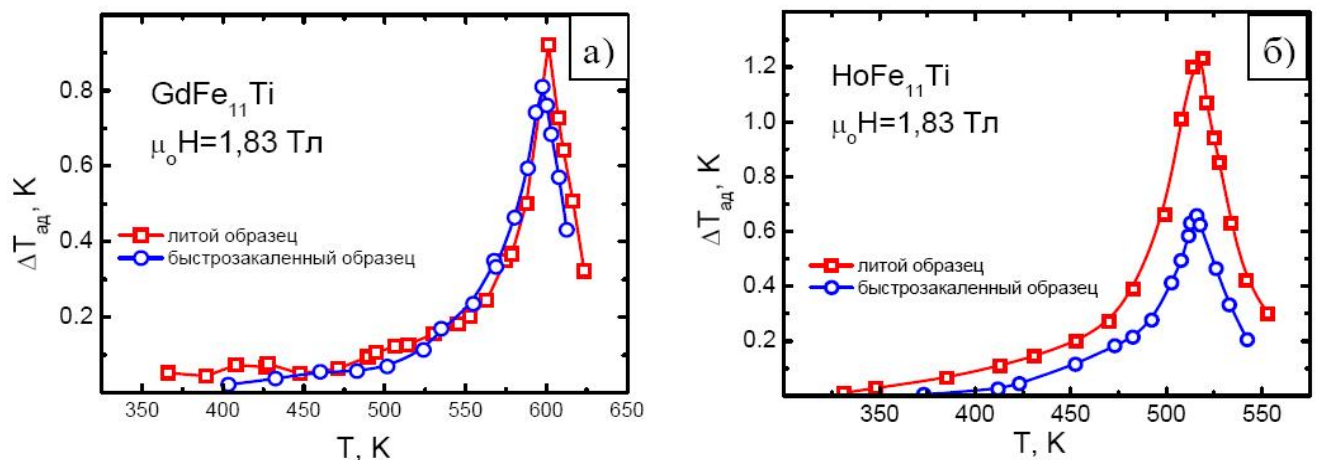


Рисунок 1.14. Магнитокалорический эффект микро- и нанокристаллических сплавов $GdFe_{11}Ti$ и $HoFe_{11}Ti$ в поле 18,3 кЭ [27].

В поликристаллических сплавах $TbFe_{11}Ti$ со средним размером кристаллитов (D_{cp}), превосходящим 150 нм, эффект уменьшения величины МКЭ и температуры магнитного фазового перехода не наблюдается. В случае, когда средний размер кристаллитов уменьшается ниже этой отметки, наблюдается уменьшение, как температуры магнитного фазового перехода, так и уменьшение величины МКЭ, как показано в таблице 1.8.

Таблица 1.8. Зависимость величины МКЭ от размеров кристаллитов в БЗС $TbFe_{11}Ti$ [27].

Размер кристаллитов (D_{cp}), нм	ΔT , К ($\mu_0 H = 18,3$ кЭ)
25	0,91
40	0,94
70	0,99
110	1,05
150	1,23
2000	1,23

В таблице 1.9 показаны результаты исследования МКЭ для всех составов системы соединений $RFe_{11}Ti$ ($R = Gd, Tb, Ho$). Из таблицы 1.9 видно, что в БЗС $GdFe_{11}Ti$ (в нанокристаллическом состоянии) происходит уменьшения величины максимума МКЭ на 9% по сравнению с литым сплавом. Для БЗС $TbFe_{11}Ti$ уменьшение МКЭ составило 26%, а для $HoFe_{11}Ti$ – 53%.

Явление уменьшения температуры фазового перехода и величины максимального МКЭ авторы работы связывают как с появлением межзеренного обменного взаимодействия, так и с проявлением локальных структурных особенностей на границах зерен [27,28].

Таблица 1.9. Средний размер зерен и величины максимального МКЭ в поле 18,3 кЭ в литых и быстрозакаленных сплавах $RFe_{11}Ti$ [27].

Состав	Литой сплав		Быстрозакаленный сплав	
	D_{cp} , мкм	ΔT , К	D_{cp} , мкм	ΔT , К
GdFe ₁₁ Ti	220	0,92	0,035	0,84
TbFe ₁₁ Ti	200	1,23	0,025	0,91
HoFe ₁₁ Ti	175	1,27	0,045	0,68

§1.13. Выводы по обзору и постановка задачи исследований

Анализ имеющихся в литературе данных показывает, что такие важные аспекты, как магнитные, магнитокалорические и магнитострикционные свойства высокоанизотропных монокристаллов сплавов Tb-Gd с большим содержанием гадолиния в высоких магнитных полях изучены недостаточно полно. Аналогичный вывод можно сделать из анализа данных о влиянии наноструктурного состояния на магнитокалорические свойства РЗМ со сложными магнитными структурами, а также о влиянии наноструктурного состояния на магнитокалорические свойства двухподрешёточных интерметаллических соединений РЗМ с $3d$ -элементами.

В связи с вышеизложенным, целью диссертационной работы является всестороннее исследование магнитокалорических свойств редкоземельных металлов, их сплавов и соединений в области как средних, так и сильных магнитных полей до 140 кЭ, определение вкладов от изменения энергии магнитокристаллической анизотропии и магнитоупругой энергии в МКЭ, определение зависимости МКЭ от намагниченности в сильных магнитных полях, а также определение влияния быстрой закалки на МКЭ.

В качестве объектов исследования были выбраны:

1. Монокристаллические сплавы $Tb_{0.2}Gd_{0.8}$ и $Tb_{0.1}Gd_{0.9}$, обладающие высокими температурами МФП и высокими значениями магнитокристаллической анизотропии, в которых можно ожидать высоких магнитокалорических и магнитострикционных свойств.

2. Поликристаллический диспрозий, подверженный быстрой закалке из расплава. Диспрозий был выбран, поскольку обладает сложной магнитной структурой, существующей при достаточно больших магнитных полях в широком диапазоне температур.

3. Поликристаллические интерметаллические соединения $Y_2Fe_{17-x}Mn_x$, подверженные быстрой закалке из расплава. Из всех интерметаллических соединений РЗМ с $3d$ -элементами соединения $Y_2Fe_{17-x}Mn_x$ были выбраны, т.к. они являются хорошими модельными объектами для исследования магнитокалорических свойств, при этом они обладают невысоким содержанием дорогостоящего редкоземельного элемента, что является немаловажным фактором с точки зрения практического применения. Кроме этого в данных соединениях температура МФП с изменением концентрации марганца меняется от 150 до 325 К.

Таким образом, монокристаллические сплавы $Tb_{0.2}Gd_{0.8}$ и $Tb_{0.1}Gd_{0.9}$, поликристаллический диспрозий и интерметаллические соединения $Y_2Fe_{17-x}Mn_x$, подверженные быстрой закалке из расплава, являются хорошими объектами для достижения поставленной задачи.

Кроме вышесказанного важно отметить, что все эти металлы, сплавы и соединения перспективны в роли хладагентов для бытовых магнитных охлаждающих устройств, т.к. обладают большими значениями МКЭ в области комнатных и более низких температур.

Для достижения поставленной в диссертационной работе на основе литературного обзора цели, решались следующие задачи:

1. Экспериментальное и теоретическое исследование полевых и температурных зависимостей МКЭ, намагниченности, линейной и объёмной

магнитострикции, а также определение магнитострикционных констант в высоких статических магнитных полях в широком диапазоне температур в монокристалле $Tb_{0,2}Gd_{0,8}$ (для различных кристаллографических направлений).

2. Экспериментальное и теоретическое исследование полевых и температурных зависимостей намагниченности в высоких статических магнитных полях в широком диапазоне температур в монокристалле $Tb_{0,1}Gd_{0,9}$ (для различных кристаллографических направлений).

3. Исследование структуры, полевых и температурных зависимостей магнитокалорического эффекта прямым методом в быстрозакаленном (БЗ) Dy и БЗ интерметаллических соединений $Y_2Fe_{17-x}Mn_x$.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБРАЗЦЫ

§2.1. Монокристаллические образцы сплавов системы Tb-Gd

Всестороннее изучение магнитных, магнитоупругих и магнитокалорических свойств РЗМ и их сплавов между собой требует использовать в качестве образцов крупные монокристаллы, обладающие совершенной структурой и имеющие равномерное распределение компонентов сплава по всему объему. Как было показано в предыдущей главе, самым приемлемым для этой цели являются процессы кристаллизации из расплава: либо метод бестигельной зонной плавки, либо метод вытягивания из расплава (метод Чохральского). Метод Чохральского получил наиболее широкое промышленное применение в производстве больших монокристаллов с контролируемыми воспроизводимыми свойствами [118-120]. В связи с этим, наиболее приемлемым является именно метод вытягивания кристалла из расплава.

Так как РЗМ и их сплавы обладают высокой химической активностью и легко загрязняются примесями, то первостепенное значение при получении кристаллов уделялось устранению возможных источников загрязнения кристаллизующегося металла; например, загрязнений из материала тигля; окружающей атмосферы; металлических частей, которые при нагреве могут выделять газы.

Используемая для выращивания монокристаллов РЗМ и их сплавов установка, собранная в ГИРЕДМЕТе [120-126], имела следующие характеристики: рабочее давление в камере не более 1×10^{-6} мм рт.ст., рабочая температура до 1700°C , вместимость тигля – 200 г расплава, скорость реверсивного вертикального перемещения верхнего и нижнего штоков 0,1-1,0 мм/мин (рабочая) и 10-50 мм/мин (холостого хода), скорость реверсивного вращения штоков 5-50 об/мин, нагрев резистивный. Температура тигля с

расплавом измерялась термопарой Pt-Pt/Rh и контролировалась с точностью $\pm 0,3^\circ$ вплоть до температуры 1500°C , электрическая схема стабилизации позволяла поддерживать постоянной выделяемую на нагревателе мощность. Смотровое окно позволяло вести визуальное наблюдение за ростом кристалла.

Для уменьшения загрязнения выращенных монокристаллов использовался тигель из сплава вольфрама, обладающего химической стойкостью к расплавам редкоземельных металлов [121,122], а также проводилась предварительная подготовка аппаратуры перед выращиванием монокристаллов, включающая в себя тщательную очистку стенок рабочей камеры от сконденсированных на них веществ, травление тигля, экранов и зажимов для затравки, многочасовой вакуумный отжиг рабочей камеры при температуре $1600-1700^\circ\text{C}$.

Выращивание проводилось в ГИРЕДМЕТе Чуприковым Г.Е. с использованием РЗ металлов высокой степени чистоты (99,99% по массе, оценка по разности содержания металлических примесей) при градиенте температуры по оси кристалла вблизи фронта кристаллизации $30-40^\circ$; скоростях вращения тигля и кристалла противоположных по направлению и равных по величине 20 об/мин, температуре расплава, превышающей температуру плавления на 50° и скорости вытягивания 0,2 мм/мин. Выращенные монокристаллы имели форму цилиндрических стержней диаметром 6-10 мм и длиной 40-60 мм.

Совершенство кристаллической решетки полученных монокристаллов проводилась с помощью метода Лауэ. Кроме того метод Лауэ позволяет определить направления кристаллографических осей в кристалле.

Путем аналитического и экспериментального исследований было показано, что вследствие выпуклой формы фронта кристаллизации, различные участки поперечного сечения монокристалла при выращивании методом Чохральского кристаллизуются в разное время [124]. В связи с этим, оттеснение растущим монокристаллом примесного элемента в расплав, и вследствие этого возможное усиленное испарение элемента-примеси, может привести к концентрационной неоднородности по длине и сечению выращиваемого кристалла.

В работах [124,125] в результате экспериментальных исследований было выявлено, что коэффициент распределения гадолиния в тербии близок к единице, что позволяет ожидать равномерное распределение состава по сечению в выращенных монокристаллах, и отклонение не более 1% от среднего значения концентрации компонент в сплаве на длине кристаллов 10-20 мм.

Содержание газовых примесей (по массе) не превышает $1-1,5 \times 10^{-2}\%$ кислорода, $0,8-1 \times 10^{-2}\%$ азота и менее $1 \times 10^{-3}\%$ водорода. Содержание углерода не более $1 \times 10^{-2}\%$ по массе. Анализ спектров рентгеновского излучения от нескольких выращенных монокристаллов выявил присутствие металлических примесей: тантала, железа, вольфрама и никеля. Суммарное содержание этих примесей по данным химического анализа не превышало $1 \times 10^{-3}\%$ по весу.

Для изучения магнитных свойств сплавов системы Tb-Gd, обладающих гигантской магнитной анизотропией, были вырезаны из монокристаллических слитков, образцы, имеющие поверхности, перпендикулярные к главным кристаллографическим направлениям *a*, *b* и *c*.

Ориентирование образцов производилось по методу Лауэ с помощью обратной съемки. Ошибка при определении положения кристаллографических осей методом Лауэ составляла не более 1° . Важно отметить, что основная погрешность при изготовлении образцов с выверенными кристаллографическими направлениями относительно граней возникает при вырезании из фрагмента монокристаллического слитка. Таким образом, суммарная ошибка от ориентирования и вырезания образцов не превышала 3° .

Разрезание образцов производилось с использованием проволочной пилы. Для снятия поверхностного деформированного слоя образцы протравливались в смеси из 7 частей обезвоженного этилового спирта и 3 частей азотной кислоты (HNO_3). Затем, для снятия внутренних напряжений образцы запаивались в кварцевые ампулы с вакуумом не хуже 10^{-5} мм рт.ст. и подвергались отжигу при температуре 600°C в течение 24 часов.

Для измерения намагниченности были изготовлены образцы в форме параллелепипедов длиной 4 мм и сечением 1 на 1 мм, с осями *b* и *c*,

направленными вдоль длинных сторон образцов. Для измерения МКЭ и магнитострикции применялись образцы кубической формы с диаметром стороны 6 мм.

§2.2. Образцы диспрозия и соединений системы $Y_2Fe_{17-x}Mn_x$

Микрокристаллические (литые) слитки соединений $Y_2Fe_{17-x}Mn_x$ ($x = 1, 3, \text{ и } 4$) были изготовлены в лаборатории профессора Пастушенкова Ю.Г. кафедры магнетизма физико-технического факультета Тверского Государственного Университета Скоковым К.П. и Панкратовым Н.Ю. с использованием метода высокочастотной индукционной плавки в атмосфере особо чистого аргона (содержание влаги менее $0,02 \text{ г/м}^3$, азота – $0,0005\%$, кислорода – $0,001\%$). После вакуумного обезгаживания в рабочей камере поддерживалось повышенное давление $1,1\text{--}1,2 \text{ атм.}$ для исключения просачивания в камеру воздуха извне. Использовались исходные металлы чистотой не менее $99,95\%$. Потери марганца на испарение при плавке компенсировались добавлением в навеску необходимого дополнительного количества марганца. Плавка производилась в индукционной печи «Донец-1» в алундовом тигле с последующим медленным остыванием со средней скоростью $\sim 1\text{--}2 \text{ К/с.}$ После остывания образцы запаивались в вакуумированные кварцевые ампулы и подвергались гомогенизации в печи при температуре 900°C в течение трех дней. Полученные таким образом слитки имели кристаллиты размером $2\text{--}5 \text{ мкм.}$

Алунд был выбран как материал для тигля в связи с тем, что он является одним из наиболее пассивных тигельных материалов для РЗМ, их сплавов и редкоземельных интерметаллидов.

Быстрозакалённые (БЗ) из расплава диспрозий и соединения системы $Y_2Fe_{17-x}Mn_x$ ($x = 1, 3, \text{ и } 4$), обозначенные в данной работе, как Dy-RQ и $Y_2(Fe,Mn)_{17}\text{-RQ}$, соответственно, были получены методом быстрой закалки из

расплава на установке, разработанной в лаборатории профессора Пастушенкова Ю.Г. кафедры магнетизма физико-технического факультета Тверского Государственного Университета Карпенковым Д.Ю. и Карпенковым А.Ю. (рисунок 2.1) [127].

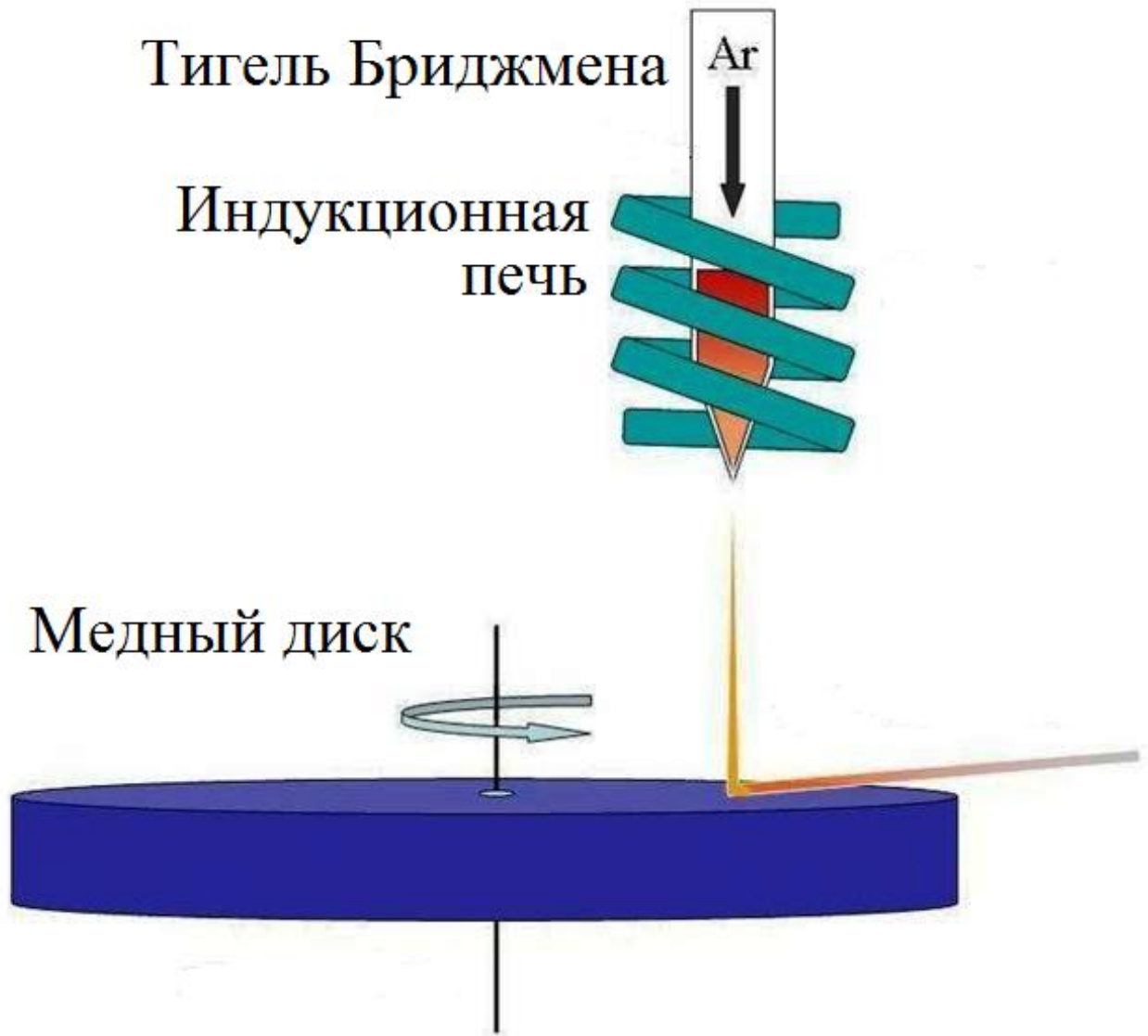


Рисунок 2.1. Установка для получения металлов и сплавов методом быстрой закалки из расплава [127].

Установка была сконструирована на базе индукционной печи «Донец-1». Исходные сплавы помещался в специально модифицированный алундовый тигель Бриджмена, в котором подвергались высокочастотной индукционной плавке. После перехода в жидкое состояние, с помощью инертного газа аргона под

давлением в 2 атм., расплавленный металл выдувался через отверстие, предварительно проделанное в нижней конусовидной части тигля ($d = 1$ мм), на горизонтально вращающийся медный диск, находящийся на расстоянии 10 см от тигля. Диск имел диаметр 8 см и вращался электродвигателем со скоростью 1600 об/мин (линейная скорость поверхности диска в точке падения капле расплава составляла 6,53 м/с). В результате БЗ Dy-RQ и соединения системы $Y_2(Fe,Mn)_{17}$ -RQ были получены в виде фрагментов тонких металлических лент (рисунок 2.2).

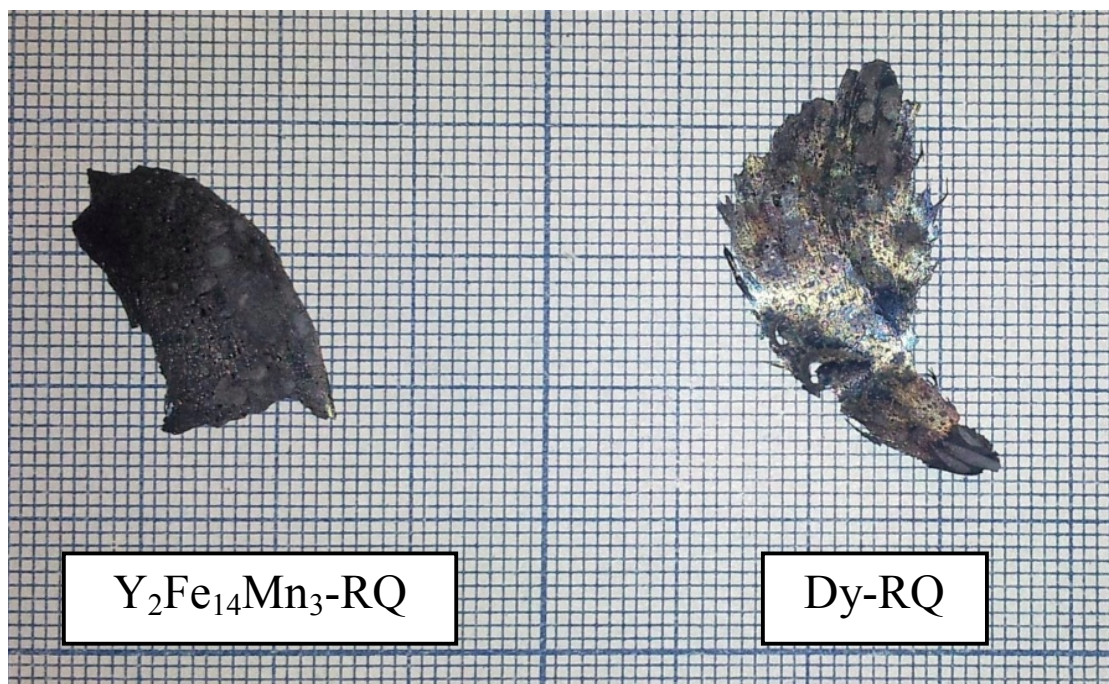


Рисунок 2.2. Общий вид фрагментов лент быстрозакаленных диспрозия (Dy-RQ) и интерметаллического соединения $Y_2Fe_{14}Mn_3$ -RQ.

Для измерения магнитокалорического эффекта (МКЭ) из микроструктурных слитков Dy и соединений системы $Y_2(Fe,Mn)_{17}$ вырезались образцы в форме цилиндров высотой не более 6 мм и диаметром 3 мм. В случае фрагментов металлических лент (БЗ из расплава образцы Dy-RQ и соединений системы $Y_2(Fe,Mn)_{17}$ -RQ) необходимая для измерения МКЭ масса материала набиралась в виде прессованной многослойной композиции фрагментов лент (сборки).

Для проведения термомагнитного анализа (ТМА) исходных микрокристаллических соединений и диспрозия вырезались образцы в форме цилиндров диаметром 0,5-0,8 мм и длиной 4 мм. Для измерения ТМА быстроокаленных металлических лент изготавливались прессованные многослойные композиции фрагментов лент в форме шайб диаметром 3 мм и высотой не менее 0,5 мм.

§2.3. Методика рентгеноструктурного анализа

Выявление кристаллической структуры и фазового состава БЗ металлических лент Dy-RQ и соединений системы $Y_2(Fe,Mn)_{17}RQ$ проводилось методом рентгеноструктурного анализа (РСА) на установке «ДРОН-3М» с использованием излучения Fe K_{α} при комнатной температуре в диапазоне углов 10–120°.

Анализ качественного содержания фаз производился в программах PowderCell и FullProf Rietveld. Предварительно, перед РСА металлические ленты подвергались размалыванию до состояния пудры.

Экспериментальные дифрактограммы, полученные при сканировании размолотых фрагментов металлических лент БЗ Dy-RQ и расчетные кривые представлены на рисунке 2.3.

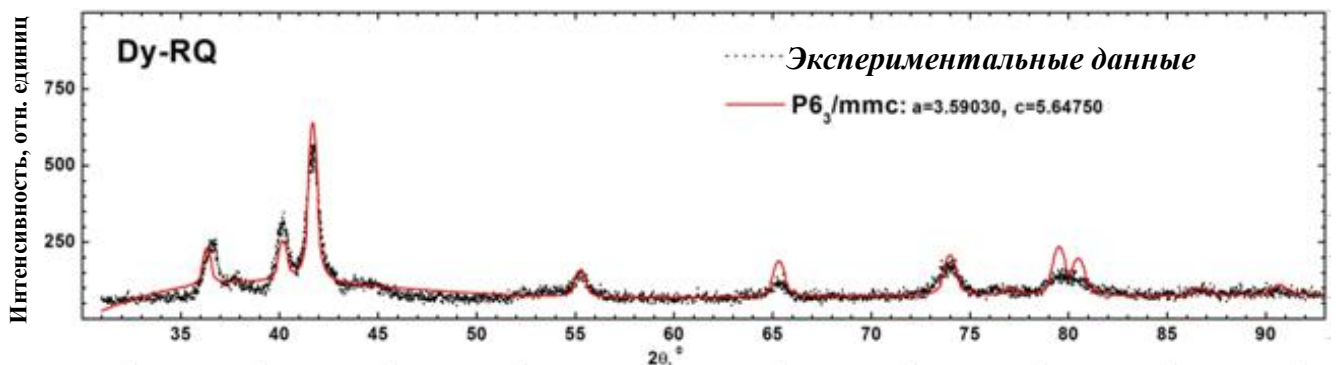


Рисунок 2.3. Экспериментальные и расчетные дифрактограммы БЗ Dy-RQ.

Экспериментальные дифрактограммы, полученные при сканировании размолотых фрагментов металлических лент БЗ соединений системы $Y_2(Fe,Mn)_{17}$ -RQ, а также расчетные рефлексы представлены на рисунке 2.4 [128].

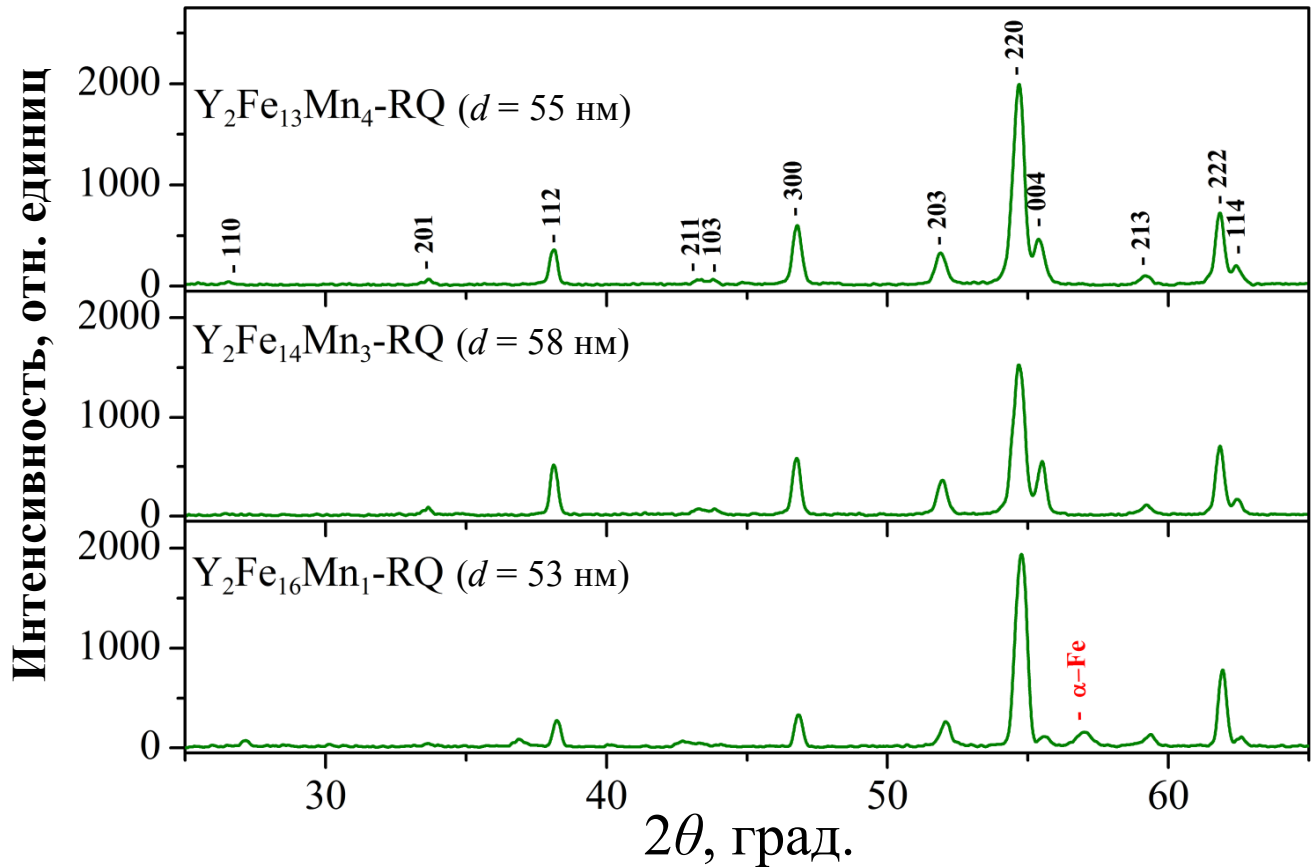


Рисунок 2.4. Экспериментальные дифрактограммы БЗ соединений системы $Y_2Fe_{17-x}Mn_x$ -RQ ($x = 1, 3, \text{ и } 4$) [128].

§2.4. Методика исследования микроструктуры

Микроструктура литых слитков Ду и соединений системы $Y_2(Fe,Mn)_{17}$ выявлялась методом электрохимического травления и ультразвуковой чистки шлифованных поверхностей металлов с использованием методов оптической металлографии. Наблюдения микроструктуры были выполнены на оптических металлографических микроскопах Axiovert 200MAT (Zeiss) и Neophot-30 (Zeiss)

на кафедре магнетизма физико-технического факультета Тверского Государственного Университета.

Исследование микроструктуры БЗ диспрозия Dy-RQ проводилось контактным методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на микроскопе NT-MDT Solver P47 с использованием кантилевера марки CSG-01 с радиусом закругления иглы 10 нм. Данные измерения так же проводились на кафедре магнетизма физико-технического факультета Тверского Государственного Университета.

В основе работы АСМ лежит силовое взаимодействие между зондом (острой иглой кантилевера) и поверхностью образца. Сила, действующая на кончик иглы со стороны поверхности, приводит к изгибу консоли. Регистрируя величину изгиба, можно контролировать силу взаимодействия иглы с поверхностью. Получение АСМ изображений рельефа поверхности связано с регистрацией тех самых малых изгибов упругой консоли зондового датчика [129,130].

Острые кантилевера может находиться в контакте с образцом (контактный режим) или же может совершать колебания над поверхностью образца (полуконтактный или прерывисто-контактный режим). При исследовании поверхностей образцов были применены следующие методы: метод постоянной силы (H) и метод рассогласования (DFL).

Метод постоянной силы (H) заключается в измерение рельефа поверхности при сканировании образца зондом, находящимся с ним в непосредственном контакте, при этом система обратной связи поддерживает постоянной силу прижима зонда к поверхности.

Метод же рассогласования (DFL) заключается в отображении сигнала рассогласования на входе системы обратной связи в процессе реализации метода постоянной силы. Метод рассогласования при контактном сканировании поверхности образца позволяет выявить малоразмерные детали рельефа поверхности.

Упрощенная схема ACM NT MDT Solver P47 при работе кантилевера в контактном режиме представлена на рисунке 2.5.

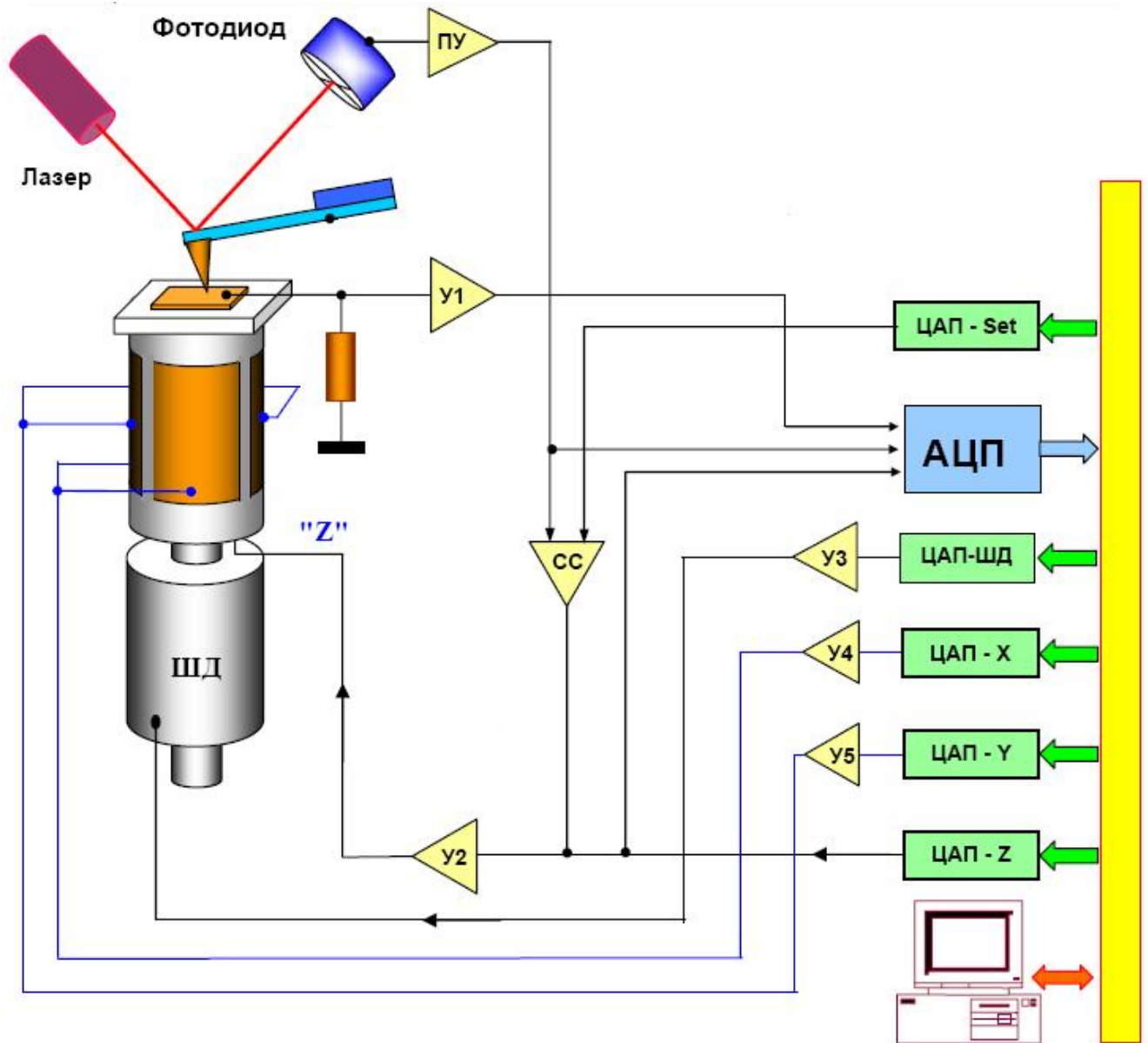


Рисунок 2.5. Упрощенная схема ACM NT MDT Solver P47 при работе кантилевера в контактном режиме.

Система управления состоит из цифровой части, реализованной на базе персонального компьютера, и аналоговой части, выполняемой обычно в виде отдельного блока. Цифровая часть содержит, в основном, цифро-аналоговые (ЦАП) и аналого-цифровые (АЦП) преобразователи. Двухканальные цифро-аналоговые преобразователи ЦАП-Х и ЦАП-У служат для формирования

строчных и кадровых разверток. Петля обратной связи состоит из фотодиода (ФД), необходимого для регистрации изгибов упругой консоли кантилевера, предварительного усилителя ПУ, конструктивно расположенного в измерительной головке АСМ, схемы сравнения (СС), высоковольтных усилителей У1, У2, У3, У4 и У5 и пьезопреобразователя, регулирующего величину изгиба кантилевера, а следовательно, силу взаимодействия зонда с поверхностью.

Перед началом работы юстируется оптическая схема системы регистрации отклонения кантилевера, состоящая из лазера и фотодиода таким образом, чтобы токи с различных секторов фотодиода были равными, а их величина максимальной. Затем с помощью ЦАП-Set устанавливается напряжение, пропорциональное рабочему значению отклонения кантилевера ΔZ , которое будет поддерживаться постоянным с помощью системы обратной связи. После этого включается система сближения зонда и образца. При этом управляющее напряжение с ЦАП-ШД подается на шаговый двигатель (ШД). В начальном состоянии напряжение в петле обратной связи (пропорциональное разности токов между вертикальными секторами фотодиода) меньше, чем значение, установленное оператором с помощью ЦАП-Set, и сканер максимально вытянут в направлении зонда. При подходе образца к зонду кантилевер изгибается, появляется разностный ток с фотодиода и система сближения переходит к процедуре точной установки образца. В этом режиме происходит дальнейшее движение образца к зонду с помощью двигателя и одновременное отодвигание его с помощью сканера (ОС поддерживает постоянным изгиб кантилевера) до тех пор, пока плоскость поверхности образца не достигнет положения, соответствующего середине динамического диапазона перемещений сканера. После этого микроскоп готов к работе.

Сканирование образца осуществляется при подаче напряжений пилообразной формы на внешние электроды трубчатого сканера с помощью двухканальных ЦАП-Х и ЦАП-У и двухканальных высоковольтных усилителей У4, У5. При этом в петле обратной связи поддерживается постоянным выбранное оператором значение разностного тока фотодиода, соответствующее

определенной величине изгиба кантилевера. При сканировании образца в режиме $F_z = const$ напряжение на Z-электроде сканера пропорционально рельефу поверхности. Сигнал с выхода схемы сравнения записывается с помощью АЦП в компьютер, как информация о рельефе поверхности.

Перед АСМ сканированием исследуемая поверхность подвергалась нескольким стадиям шлифовки с последовательным уменьшением размеров частиц абразивных паст для получения ровных и гладких поверхностей. Далее шлифованные поверхности подвергались ультразвуковой чистке с целью удалить с них оставшиеся частицы абразива. Затем для выявления микроструктуры металла производилось химическое травление шлифованных и очищенных поверхностей.

Исследование микроструктуры быстрозакаленных соединений системы $Y_2(Fe,Mn)_{17}-RQ$ производилось методом рентгеноструктурного анализа по методу Дебая-Шеррера [131-134]. Формула Дебая-Шеррера связывает ширину дифракционных пиков с размером кристаллитов:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}, \quad (2.1)$$

где d – средний размер кристаллитов, K – безразмерный коэффициент формы частиц (постоянная Шеррера), λ – длина волны рентгеновского излучения, β – ширина пика на полувысоте, θ – угол дифракции. Коэффициент K в зависимости от формы частиц (кристаллитов) может принимать различные значения. В данной работе предполагалась форма кристаллитов исследуемых веществ близкой к сферической, в связи с чем, величина коэффициента K была взята равной 0,94.

§2.5. Методика измерения намагниченности

Измерения намагниченности проводились на вибрационном магнитометре, разработанном и собранном в Международной лаборатории высоких магнитных

полей и низких температур (г. Вроцлав, Польша) под руководством профессора Нижанковского В.И. С использованием гелиевого термостата данный магнитометр позволял производить измерения в диапазоне температур от 4,2 до 400 К с температурной стабильностью $\pm 0,2$ К [135].

В основе метода измерения намагниченности с помощью вибрационного магнитометра лежит индукционный способ измерения магнитных свойств [136]. Образец, укрепленный на штоке, приводится в колебательное движение в системе двух измерительных катушек (рисунок 2.6).

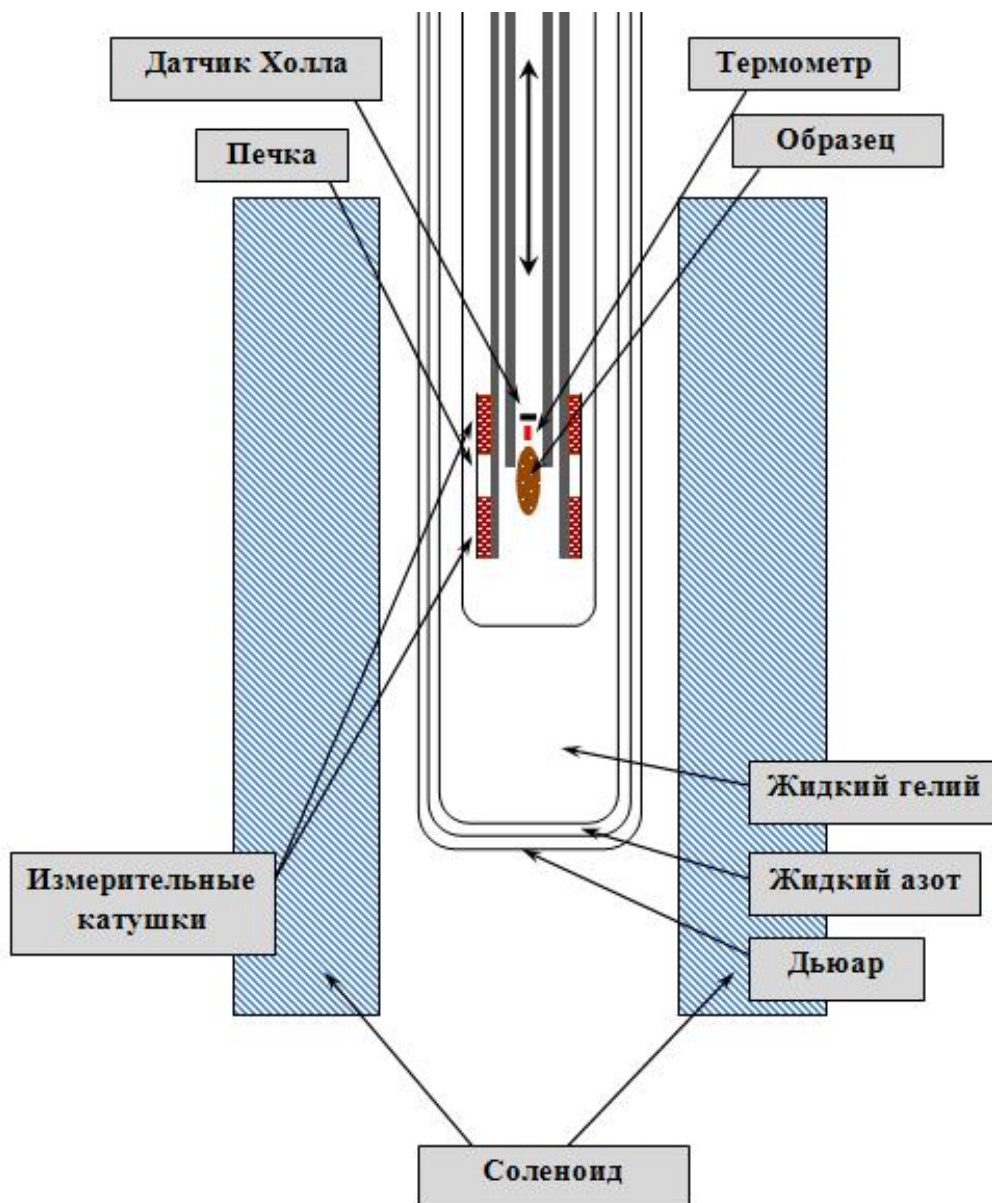


Рисунок 2.6. Схематическое устройство вибрационного магнитометра.

При этом ось колебаний перпендикулярна плоскости катушек, а магнитный момент образца, индуцируемый внешним магнитным полем, ориентирован параллельно плоскости катушек. При движении образца вверх увеличивается магнитный поток в верхней катушке и уменьшается в нижней катушке. Возникающие в них ЭДС имеют разные знаки, но, благодаря встречному включению катушек, складываются. Подобным образом развивается ситуация при движении образца вниз. В то же время изменение однородного поля электромагнита создает взаимокомпенсирующиеся сигналы в катушках. Такая система соединения катушек позволяет выделить полезный сигнал от образца и минимизировать паразитные сигналы от внешних однородных полей.

ЭДС в катушках определяется потокоцеплением с образцом, поэтому зависит не только от магнитного момента образца, но и от геометрии катушек, размеров и формы образца. Поэтому прямые измерения абсолютных значений магнитного момента (намагниченности) не применяются. Используется метод сравнения с эталонным образцом, который имеет размеры и форму, близкую к исследуемому образцу и известные магнитные характеристики.

Температурный режим задается с помощью гелиевого криостата. В криостате обеспечивается ток паров испарившегося гелия постоянной тепловой мощности, нагрев же обеспечивается с помощью печи сопротивления, бифилярно намотанной на каркас измерительных катушек, закрытый сверху слоем тонкой медной фольги. Температура образца регистрируется с помощью полупроводникового термометра Cernox CX1050, установленного в специальной полости каркаса измерительных катушек в области образца. Для поддержания необходимой теплопроводности между парами гелия, обдувающих вставку снаружи, образцом, и печкой, находящейся внутри вставки без непосредственного контакта с образцом, в герметичном корпусе вставки после откачивания заполнялась чистым гелием до давления 600 мм рт.ст.

Величина напряженности поля, создаваемого электромагнитом, определялась с помощью датчика Холла, размещенного на каркасе измерительных катушек в области образца.

Для проведения измерений в малых магнитных полях порядка 50 - 200 Э измерительная вставка вместе с криостатом помещалась в обычный соленоид, запитанный от стабильного источника тока. Для измерений в высоких полях порядка 1 - 140 кЭ вставка вместе с криостатом помещалась в биттеровский магнит.

§2.6. Методика измерения магнитокалорического эффекта в средних магнитных полях

Измерения МКЭ в малых полях проводились прямым методом на специальной установке [137], ранее разработанной в нашей лаборатории Кристаллических и аморфных сплавов редкоземельных металлов (руководитель лаборатории профессор Никитин С.А.). Схема вставки для измерения МКЭ представлена на рисунке 2.7.

Вставка выполнена в виде откачиваемой трубки с двойными стенками, изготовленными из нержавеющей стали. На внутренней трубке бифилярно намотан нагреватель из нихромового провода. С целью уменьшения теплоотвода от образца вставка подключалась к системе откачки для создания вакуума.

Система откачки представляет собой последовательно соединенные форвакуумный и цеолитовый насосы. Данная система позволяет создавать внутри вставки вакуум с давлением не более 10^{-4} мм рт.ст. Вставка с образцом помещалась в зазор между полюсами электромагнита ФЭЛ-1, который позволяет создавать магнитное поле до 12 кЭ.

Величина магнитного поля измерялась датчиком Холла, расположенным на полюсе электромагнита. Точность измерения величины магнитного поля составляет не менее 10 Э. Для создания криогенных температур используется сосуд Дьюара, внутрь которого заливается жидкий азот. Температурный

диапазон, установленный для измерения МКЭ с использованием данной вставки, составляет от 80 до 450 К.

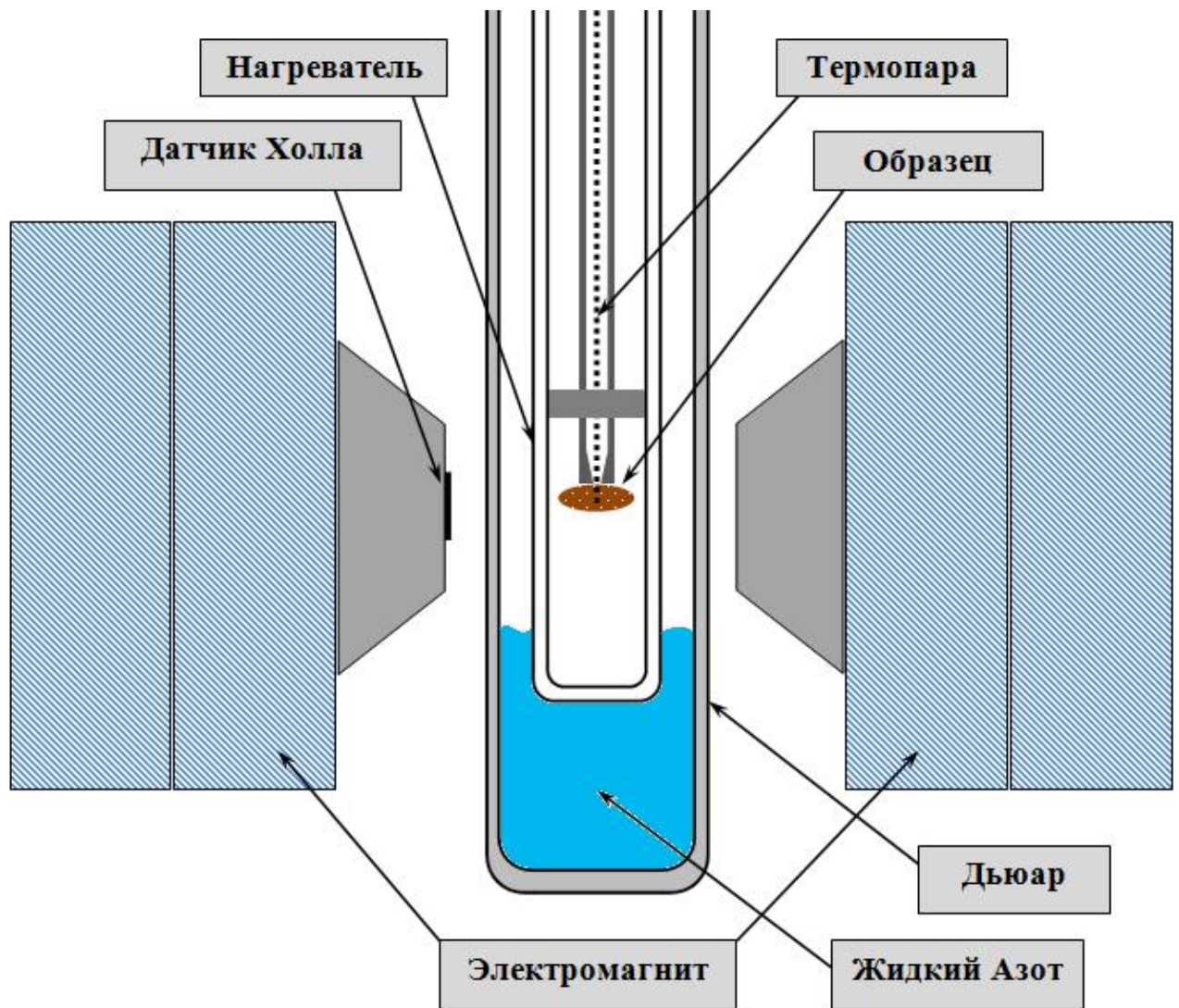


Рисунок 2.7. Схема вставки для прямого измерения МКЭ в малых полях.

Образец устанавливается на продолговатом держателе из оргстекла (штоке), который помещается во внутреннюю часть вставки, в область однородного поля, создаваемого электромагнитом.

Вакуум, тонкая термопара, держатель с малой контактной поверхностью, и слой теплоизоляционного материала (пирогель) малой массы, позволяют минимизировать теплоотвод, и достичь выполнения условий адиабатичности, необходимых для измерения МКЭ.

Пирогель является инновационным теплоизолирующим материалом. Плотность пирогеля равна $0,17 \text{ г/см}^3$. Теплопроводность пирогеля при комнатной температуре составляет $0,016 \text{ Вт/м}\times\text{К}$, что меньше теплопроводности воздуха при той же температуре ($0,024 \text{ Вт/м}\times\text{К}$). Пирогель обладает гидрофобными свойствами, то есть отталкивает жидкую воду, но беспрепятственно пропускает водяной пар. Максимальная температура эксплуатации данного материала составляет 660 К [138].

Выходной сигнал с термопары измеряется нановольтметром Keithley 2182A. Точность данного прибора составляет не менее 6 значащих цифр, его применение позволяет измерять относительные изменения температуры с точностью до 10^{-2} К без использования предуселителя термопары [139].

Перед измерением магнитокалорического эффекта проводится термостабилизация в течение 10 минут при температуре образца T_1 . Затем с помощью электронной схемы включается ток необходимой величины через обмотки электромагнита, в результате чего устанавливается требуемое значение магнитного поля H (время установления поля не превышает 3 с). После стабилизации поля производится измерение температуры образца T_2 , затем поле выводится (время вывода поля не менее 3 с). Температура образца после выведения поля вновь принимала значение T_1 . Величина магнитокалорического эффекта определяется как разность между температурами в поле, и перед введением поля:

$$\Delta T = T_2 - T_1 \quad (2.2)$$

Для автоматизации процесса измерений в нашей лаборатории была разработана специальная программа [137] в языковом пакете LabView. Измерения проводятся в автоматическом режиме: измеряемые нановольтметром значения температуры через COM-порт (RS-232) передаются в компьютер. Затем массивы данных сохраняются программой в памяти компьютера. Пользовательский интерфейс программы продемонстрирован на рисунке 2.8.

Программа отображает график зависимости температуры образца от времени, который так же показан на рисунке 2.8 Участок 1 (см. рисунок 2.8)

соответствует термостабилизированному состоянию образца, и росту температуры при введении магнитного поля, участок 2 соответствует установившемуся значению температуры образца в постоянном поле, участок 3 – спад температуры при выведении поля и термостабилизации образца. Из данной зависимости определяются температуры T_1 и T_2 и вычисляемая величина магнитокалорического эффекта (ΔT).

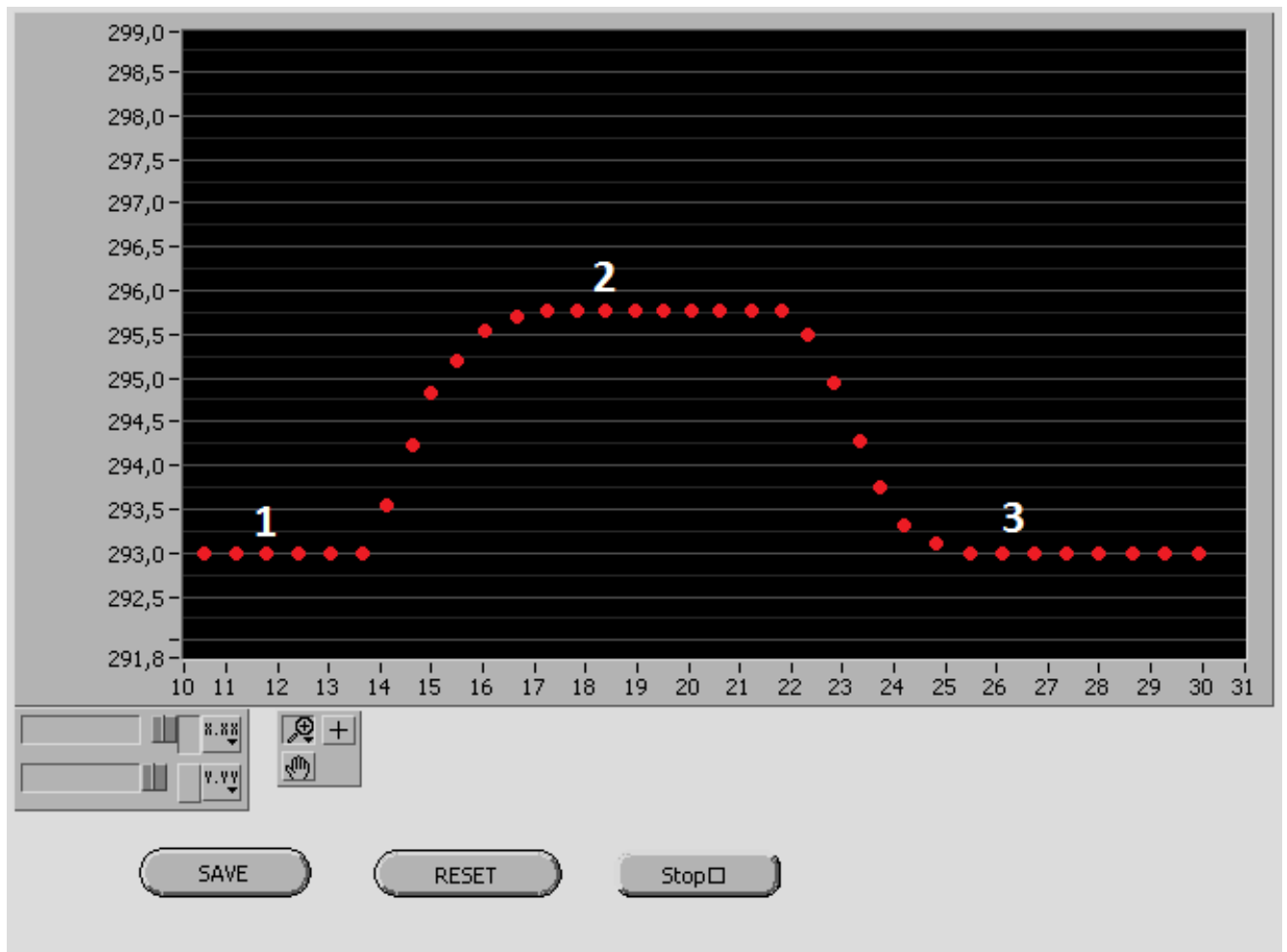


Рисунок 2.8. Пользовательский интерфейс программы для прямого измерения МКЭ.

Для измерения температурных и полевых зависимостей МКЭ подготавливались специальные образцы литых и быстрозакалённых Du и соединений системы $Y_2(Fe,Mn)_{17}$.

Образцы литых Dy и соединений системы $\text{Y}_2(\text{Fe,Mn})_{17}$ для прямого измерения МКЭ были изготовлены в виде половинок разрезанного вдоль оси симметрии цилиндра высотой 6 мм и диаметром основания 3 мм, каждый. Между половинками образца РЗМ в специально проточенном углублении помещался спай термопары медь-константан. Половинки образца плотно скреплялись между собой и прижимались к помещенному между ними спаю термопары с использованием тонкой шелковой нити. Данный способ крепления термопары в толще образца был выбран с целью улучшить тепловой контакт между образцом и датчиком, а так же уменьшить интенсивность теплоотвода в области датчика температуры.

Выбор формы образца в виде цилиндра ориентированного вдоль вектора напряженности магнитного поля был сделан с целью снизить величину размагничивающего поля.

БЗ образцы для прямого измерения МКЭ составлялись в виде многослойной сборки из сдавленных между собой плоских фрагментов металлических лент овальной формы, что было нужно для набора достаточной массы образца, необходимой для прямого измерения МКЭ. Термопара закладывалась в середину между слоями сборки.

Для уменьшения влияния размагничивающего поля при измерении МКЭ образец размещался в электромагните таким образом, чтобы вектор напряженности поля электромагнита лежал в плоскостях металлических лент.

§2.7. Методика измерения магнитокалорического эффекта

в больших магнитных полях

Измерения МКЭ в больших полях проводились прямым методом на специальной установке, разработанной в Международной лаборатории высоких полей и низких температур (г. Вроцлав, Польша) сотрудниками Международной

лаборатории к.ф.-м.н. Кошкидько Ю.С. и д.ф.-м.н. Цвиком Я. [140,141]. Схема вставки для измерения МКЭ представлена на рисунке 2.9.

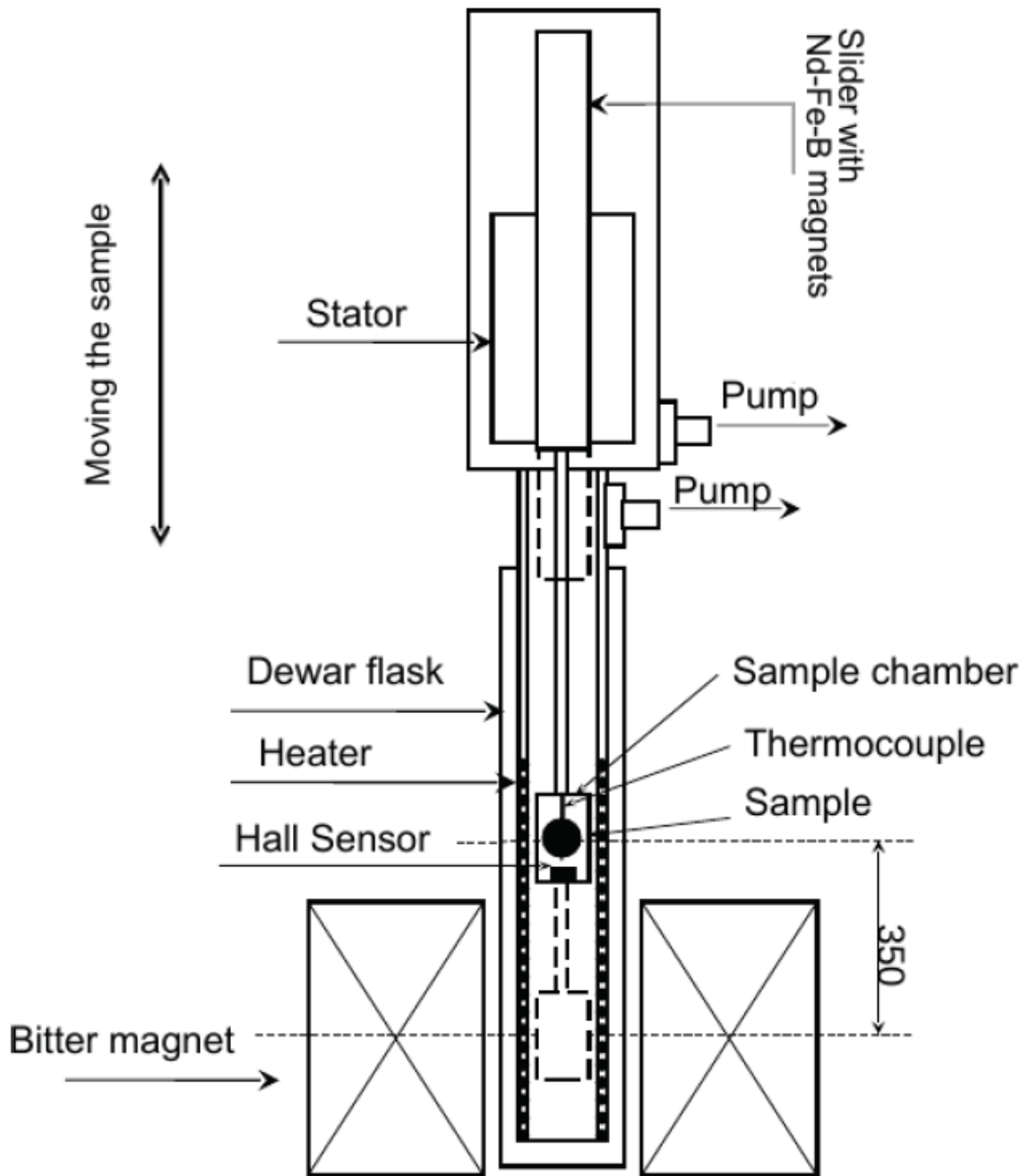


Рисунок 2.9. Схема вставки для прямого измерения МКЭ в сильных полях [141].

Вставка выполнена в виде откачиваемой трубки из двух частей: верхней части – находящейся вне криостата и нижней части, опускаемой в криостат. Нижняя часть выполнена из нержавеющей стали.

Для создания большого постоянного магнитного поля (от 10 до 140 кЭ) использовался магнит Биттера, сконструированный и построенный в Международной лаборатории сильных магнитных полей и низких температур (г. Вроцлав, Польша). Характерная скорость набора поля биттеровским магнитом составляет 50 кЭ/мин, что явно не достаточно для соблюдения адиабатических условий для измерения МКЭ. Авторами установки была предложена следующая методика: в течении необходимого времени в биттеровском магните вводилось магнитное поле нужной для проведения измерений величины, затем шток с образцом и измерительной термопарой, изначально находившийся вне поля, за 2,5 секунды с помощью линейного двигателя на постоянном магните опускался внутрь биттеровского магнита, в область наибольшего поля.

Величина магнитного поля измерялась датчиком Холла, расположенным на держателе образца. Точность измерения величины магнитного поля составляет не менее 10 Э. Температурный режим задавался с помощью гелиевого криостата. В криостате обеспечивается ток паров испарившегося гелия постоянной тепловой мощности, нагрев же обеспечивается с помощью печи сопротивления, бифилярно намотанной на подвижном штоке над и под держателем образца.

Вакуум, тонкая термопара, держатель с малой контактной поверхностью, а так же быстрое введение магнитного поля, позволяют минимизировать теплоотвод, и достичь выполнения условий адиабатичности, необходимых для измерения МКЭ.

§2.8. Методика измерения магнитострикции

Измерения магнитострикции производились с использованием тензодатчиков модели SK-06-030 ТУ-350. Данные тензодатчики позволяют измерять магнитострикцию образца в двух перпендикулярных направлениях одновременно. Тензодатчик приклеивался к поверхности образца, содержащей кристаллографические оси *c* и *b*. Измерения магнитострикции производились на РРМС с использованием измерительной вставки для магнитотранспорта.

Образец с уже приклеенным к стороне, содержащей кристаллографическую плоскость *cb*, тензодатчиком приклеивался к приставке для измерения магнитотранспорта стороной, перпендикулярной стороне с тензодатчиком (*ab* или *ac*, в зависимости от того, какую ось в данном цикле измерений было необходимо направить вдоль магнитного поля) и надежно фиксировался с помощью покрытой лаком лески.

Схематически образец на держателе с приклеенным тензодатчиком показан на рисунке 2.10.

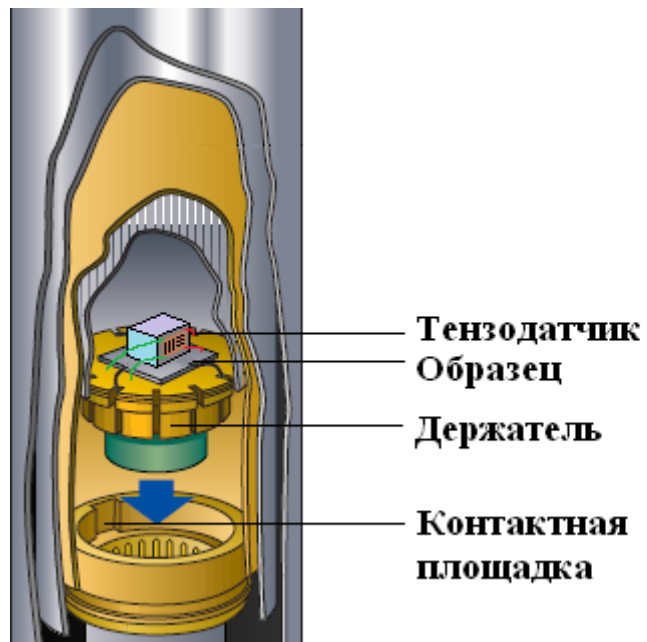


Рисунок 2.10. Образец с приклеенным тензодатчиком размещен на держателе для измерения магнитотранспорта на РРМС.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ. МАГНИТНЫЕ, МАГНИТОСТРИКЦИОННЫЕ И МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Tb-Gd

§3.1. Намагниченность и магнитная анизотропия монокристаллов сплавов Tb_{0.2}Gd_{0.8} и Tb_{0.1}Gd_{0.9}

Температурные зависимости намагниченности $\sigma(T)$ монокристалла Tb_{0.2}Gd_{0.8} в магнитных полях 10, 50 и 140 кЭ, ориентированных вдоль кристаллографических осей b и c , показаны на рисунке 3.1 [142]. Как видно из рисунка 3.1, кривые намагниченности демонстрируют классическое ферромагнитное поведение с резким спадом в области температуры Кюри в магнитном поле, параллельном оси b . При магнитном поле, параллельном оси c (ось трудного намагничивания) характер кривых намагничивания является сложным и существенно зависит от значения магнитного поля. Максимум на кривой $\sigma(T)$ наблюдается при $T \sim 270$ К в поле $\mu_0 H = 10$ кЭ. При $\mu_0 H = 50$ кЭ максимум на кривой $\sigma(T)$ сильно размывается и смещается в сторону низких температур ~ 200 К. И наконец, этот максимум исчезает в сильном магнитном поле, равном 140 кЭ. Выше 100 К кривые $\sigma(T)$ в поле 140 кЭ для намагниченности вдоль оси c и вдоль оси b практически совпадают. Аналогичное поведение температурной зависимости намагниченности демонстрирует монокристалл Tb_{0.1}Gd_{0.9} (см. рисунок 3.2). Максимум на кривой $\sigma(T)$ также наблюдается при $T \sim 270$ К в поле $\mu_0 H = 10$ кЭ. При $\mu_0 H = 50$ кЭ максимум на кривой $\sigma(T)$ значительно размывается и смещается в сторону низких температур ~ 140 К. Кривые $\sigma(T)$ в поле 140 кЭ для намагниченности вдоль оси c и вдоль оси b практически совпадают. Такое сложное поведение намагниченности вызвано явлением спиновой переориентации в монокристаллах Tb_{0.2}Gd_{0.8} и Tb_{0.1}Gd_{0.9} в магнитном поле $H \parallel c$ [75].

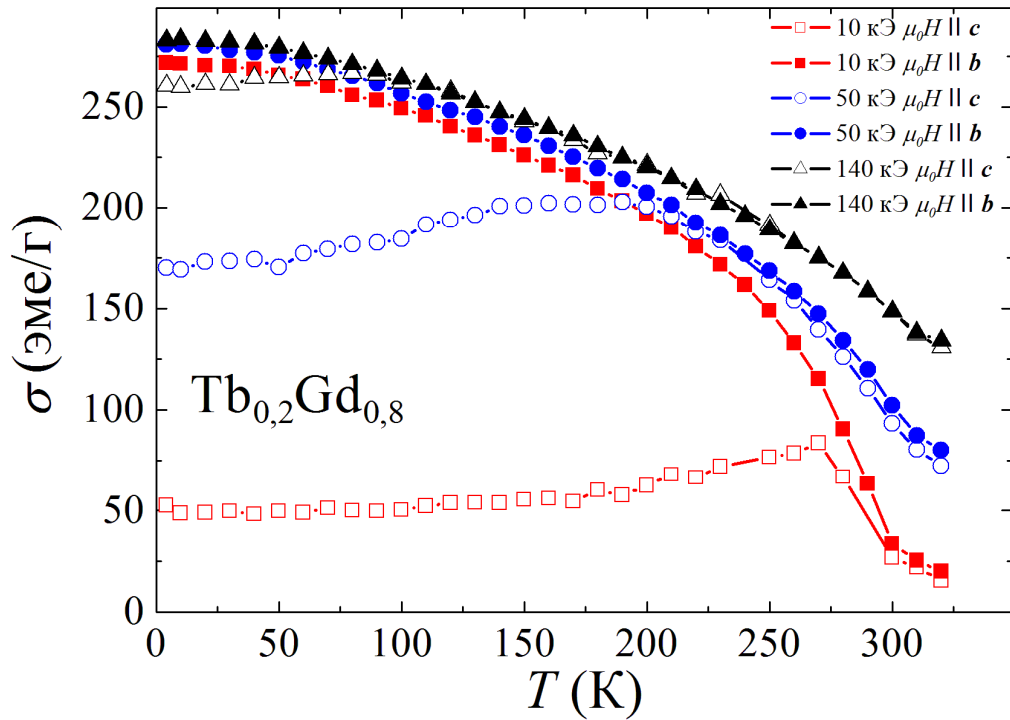


Рисунок 3.1. Намагниченность монокристалла $Tb_{0,2}Gd_{0,8}$ как функция температуры в магнитных полях $\mu_0 H = 10$ кЭ, 50 кЭ, 140 кЭ, направленных вдоль кристаллографических осей c и b .

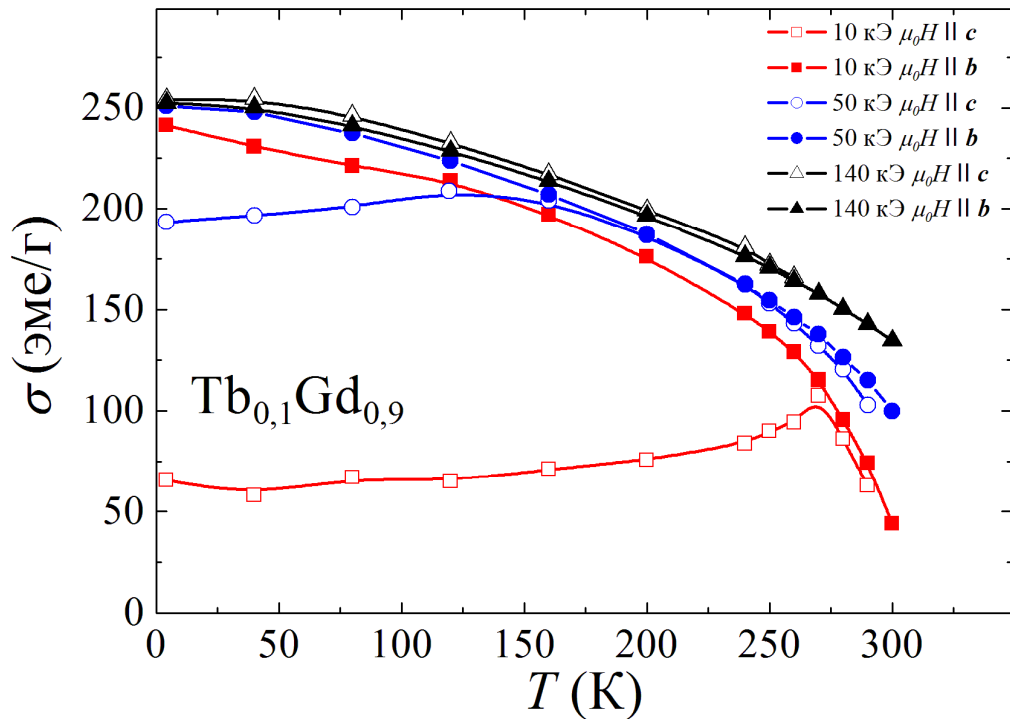


Рисунок 3.2. Намагниченность монокристалла $Tb_{0,1}Gd_{0,9}$ как функция температуры в магнитных полях $\mu_0 H = 10$ кЭ, 50 кЭ, 140 кЭ, направленных вдоль кристаллографических осей c и b .

Монокристалл $Tb_{0.2}Gd_{0.8}$ обладает сильной магнитной анизотропией, поэтому вращение вектора спонтанной намагниченности I_S магнитным полем в направлении оси c происходит трудно. Как было обнаружено ранее [72], в сильных магнитных полях $H > H_{cr}$ появляется высоко-симметричная фаза (при I_S , параллельном оси c). Температурная зависимость критического магнитного поля H_{cr} была определена из зависимостей МКЭ от магнитного поля, ориентированного вдоль оси c [72].

Как известно, энергия магнитной анизотропии E_A в поле для одноосного кристалла с гексагональной кристаллической решеткой записывается как:

$$E_A = K_2 \sin^2 \theta + K_4 \sin^4 \theta - HI, \quad (3.1)$$

где θ - угол между вектором спонтанной намагниченности I_S и осью c , H - магнитное поле, направленное вдоль оси трудного намагничивания c , I - проекция вектора спонтанной намагниченности на ось c ($I = I_S \cos \theta$), K_2 и K_4 - первая и вторая константы анизотропии, определяющие магнитокристаллическую анизотропию в плоскости (bc) . Связь между магнитным полем H , намагниченностью I , намагниченностью насыщения I_S и константами магнитокристаллической анизотропии K_2 и K_4 была получена путем нахождения минимума функции E_A относительно угла θ :

$$-\frac{HI^2_S}{I} = 2K_2 + 4K_4 \left(1 - \frac{I^2}{I^2_S}\right). \quad (3.2)$$

Константы K_2 и K_4 были определены методом Сексмита-Томпсона [143], с построением графика уравнения (3.2) по экспериментальным результатам, полученным для монокристалла $Tb_{0.2}Gd_{0.8}$.

Температурные зависимости констант одноионной магнитной анизотропии для монокристалла $Tb_{0.2}Gd_{0.8}$ показаны на рисунке 3.3 [142]. Согласно одноионной теории Каллена [144] при $T < T_C$ константы магнитной анизотропии связаны с намагниченностью формулой:

$$K_l(T) / K_l(0) = m^{\frac{l(l+1)}{2}}, \quad (3.3)$$

где $m = \sigma(T)/\sigma(0)$ – относительная намагниченность, l – порядок соответствующей константы анизотропии (K_l).

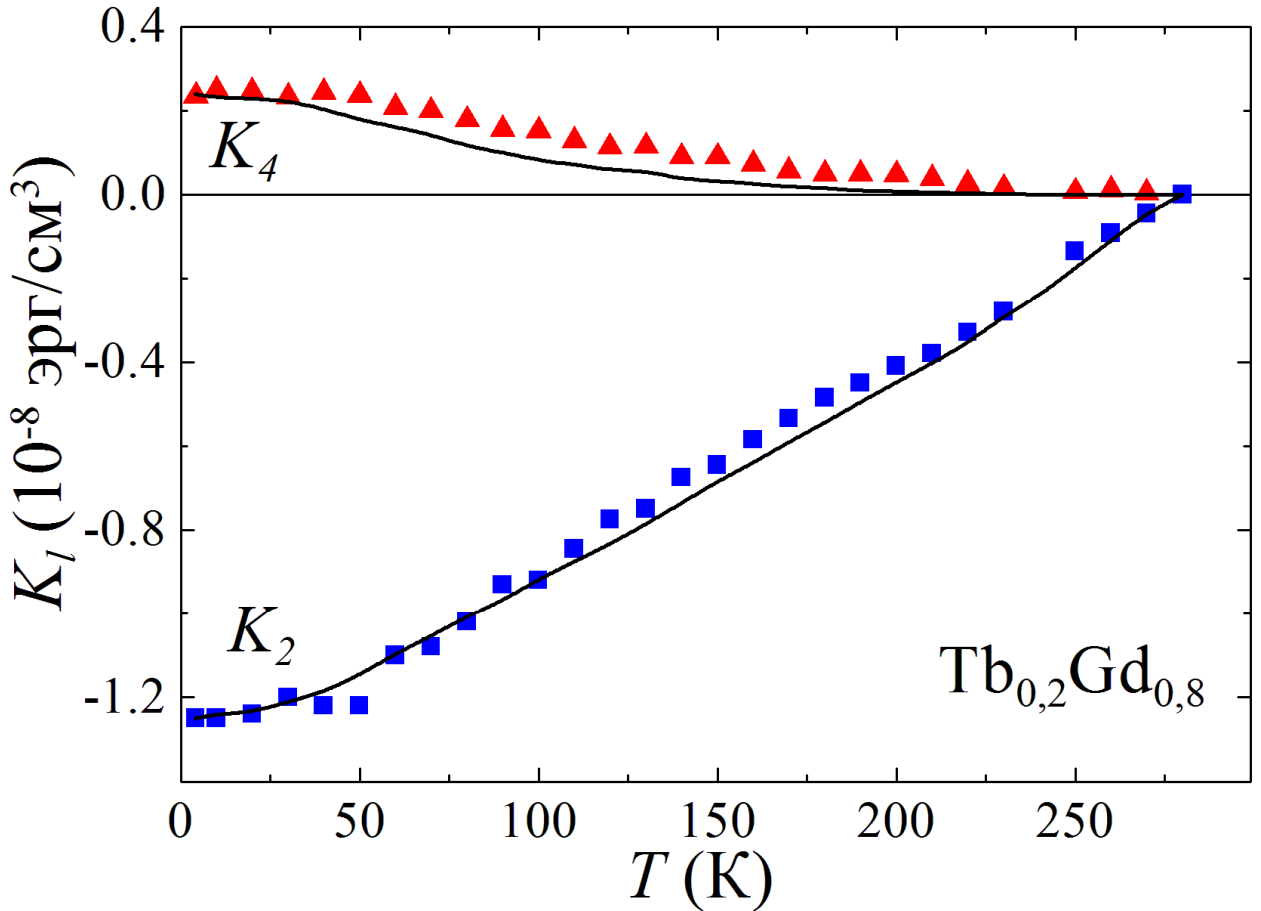


Рисунок 3.3. Температурная зависимость констант магнитокристаллической анизотропии K_2 и K_4 для монокристалла $\text{Tb}_{0.2}\text{Gd}_{0.8}$.

Графическое представление зависимостей $K_2(T)$ и $K_4(T)$ в виде

$$K_l(T) = K_l(0)m^{l(l+1)/2}, \quad (3.4)$$

для монокристалла $\text{Tb}_{0.2}\text{Gd}_{0.8}$ (сплошная линия на рисунке 3.3) указывает на то, что экспериментальные точки находятся в области допустимой погрешности от расчетной кривой. Как видно, константа K_2 , определяющая анизотропию кристалла $\text{Tb}_{0.2}\text{Gd}_{0.8}$ в плоскости (bc) , пропорциональна m^3 . Полученные результаты подтверждают, что одноионная теория магнитной анизотропии также справедлива для описания анизотропии монокристалла $\text{Tb}_{0.2}\text{Gd}_{0.8}$ в сильных магнитных полях до 140 кЭ в области температур $T < T_C$.

В связи с более низким содержанием тербия магнитокристаллическая анизотропия монокристалла $Tb_{0.1}Gd_{0.9}$ ниже магнитокристаллической анизотропии монокристалла $Tb_{0.2}Gd_{0.8}$. Температурный ход констант K_2 и K_4 для монокристалла $Tb_{0.1}Gd_{0.9}$ также был определен методом Сексмита-Томпсона, с построением графика уравнения (3.2) по экспериментальным результатам и согласно одноионной теории Каллена. Температурные зависимости констант одноионной магнитной анизотропии для монокристалла $Tb_{0.2}Gd_{0.8}$ показаны на рисунке 3.4. Полученные результаты подтверждают, что одноионная теория магнитной анизотропии также справедлива для описания анизотропии монокристалла $Tb_{0.1}Gd_{0.9}$ в сильных магнитных полях до 140 кЭ в области температур $T < T_C$.

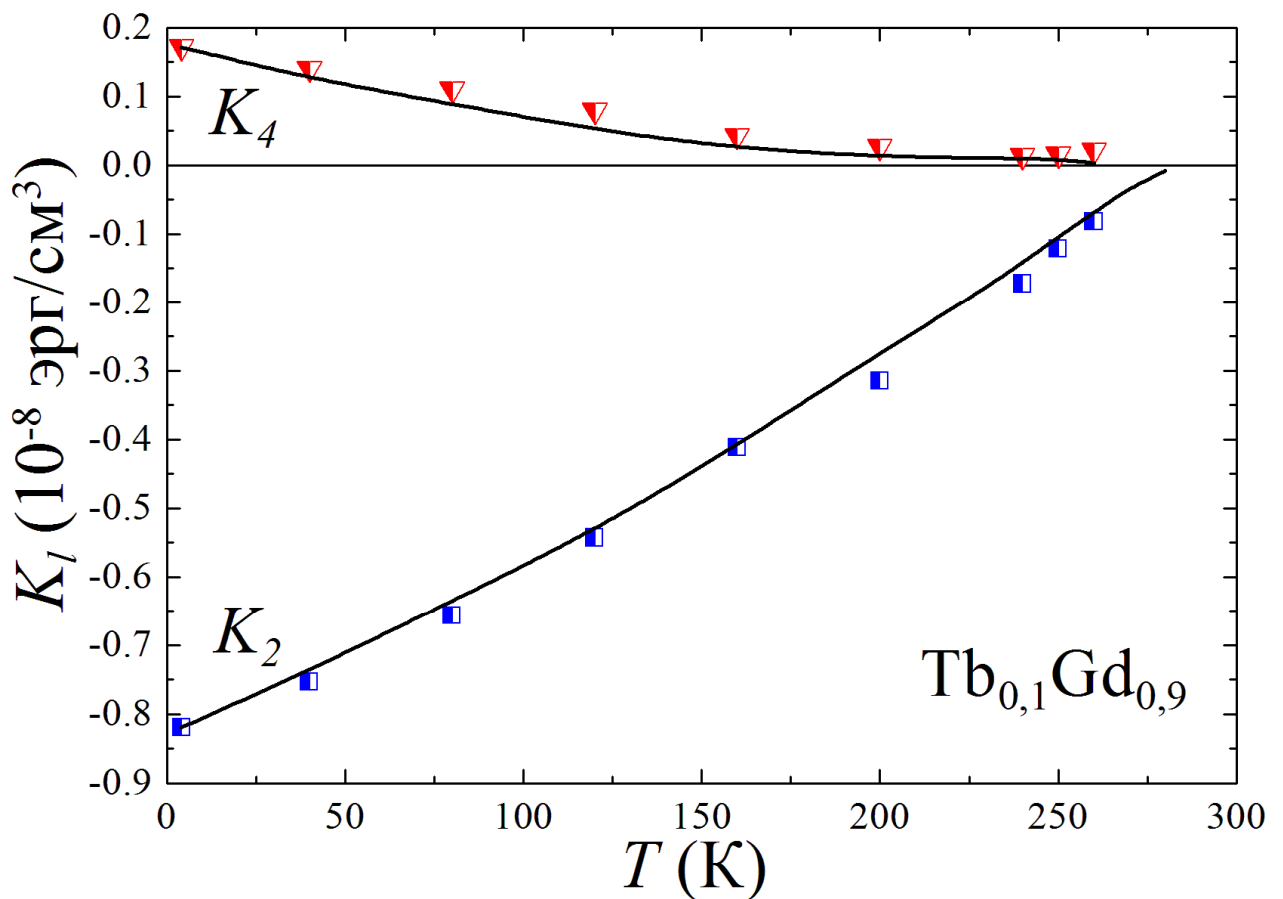


Рисунок 3.4. Температурная зависимость констант магнитокристаллической анизотропии K_2 и K_4 для монокристалла $Tb_{0.1}Gd_{0.9}$.

Рассмотрим далее возможность применения термодинамической теории Ландау [145] для описания процессов намагниченности в ферромагнетике вблизи температуры Кюри в сильных магнитных полях. Кузьмин [146] предложил приближенное уравнение состояния, основанное на термодинамической теории Ландау фазовых переходов второго рода. Согласно теории Ландау термодинамический потенциал системы вблизи перехода второго рода может быть представлен как функция параметра порядка J . Вблизи температуры Кюри термодинамический потенциал Φ для одноосного ферромагнетика в магнитном поле H можно записать в виде [145-147]:

$$\Phi = aJ^2 + bJ^4 + cJ^6 - JH \quad (3.5)$$

где J - относительная намагниченность, $J = \sigma/\sigma_0$, σ - удельная намагниченность при данной температуре, σ_0 - удельная намагниченность при 0 К, a, b, c - термодинамические коэффициенты, не зависящие от магнитного поля H . Уравнение намагниченности σ вблизи температуры Кюри (область парапроцесса) получается путем минимизации термодинамического потенциала Φ по J и может быть записано в виде [145,146]:

$$\alpha + \beta\sigma^2 + \gamma\sigma^4 = \frac{H}{\sigma}, \quad (3.6)$$

где удельная спонтанная намагниченность σ определена экспериментально, термодинамические коэффициенты α, β, γ зависят от температуры и давления и выражаются через коэффициенты a, b, c в следующем виде:

$$\alpha = \frac{2a}{\sigma_0}, \beta = \frac{4b}{\sigma_0^3}, \gamma = \frac{6c}{\sigma_0^5}, \alpha = a_1(T - T_C). \quad (3.7)$$

Если ограничиться только рассмотрением членов не выше второго порядка в уравнении (3.6), то можно получить хорошо известное уравнение Ландау-Гинзбурга [147]:

$$\alpha + \beta\sigma^2 = \frac{H}{\sigma}, \quad (3.8)$$

где α и β - коэффициенты, определенные на экспериментальных кривых намагниченности ферромагнетика. Полученное выражение (3.8) позволяет точно определить температуру Кюри T_C по методу Белова-Аррота [147]. Коэффициенты α и β , и T_C определяются построением графика уравнения (3.8) при различных

температурах. Например, экспериментальные кривые $H/\sigma(\sigma^2)$ для монокристалла $Tb_{0.2}Gd_{0.8}$ в магнитном поле, параллельном оси \mathbf{b} , величина которого не превышает 40 кЭ, представлены на рисунке 3.5 а [142]. Аналогичные кривые для случая магнитного поля, параллельного оси \mathbf{c} , величина которого не превышает 40 кЭ, показаны на рисунке 3.6 а [142]. Экспериментальные кривые $H/\sigma(\sigma^2)$ для монокристалла $Tb_{0.1}Gd_{0.9}$ в магнитном поле, параллельном оси \mathbf{b} , величина которого не превышает 40 кЭ, представлены на рисунке 3.7 а. В работе [147] ранее было показано, что уравнение (3.8) справедливо в области T_C в магнитных полях ~ 20 кЭ.

Однако при измерениях в сильных магнитных полях (до 140 кЭ) величина намагниченности вблизи фазового перехода становится очень большой, т.е. $\gamma\sigma^4 \gg \beta\sigma^2$. Поэтому в уравнении (3.6) необходимо учитывать член четвертой степени. Следовательно, уравнение для процесса намагничивания в сильном магнитном поле будет записано так:

$$\alpha + \gamma\sigma^4 = \frac{H}{\sigma}. \quad (3.9)$$

Сильное магнитное поле подавляет флуктуации в области фазового перехода ферромагнетизм-парамагнетизм.

Графическое представление уравнения (3.9) в виде кривых $H/\sigma(\sigma^4)$ для монокристалла $Tb_{0.2}Gd_{0.8}$ в магнитном поле величиной от 40 до 140 кЭ, параллельном оси \mathbf{b} и оси \mathbf{c} , (рисунок 3.5 б и рисунок 3.6 б, соответственно [142]), а также для монокристалла $Tb_{0.1}Gd_{0.9}$ в магнитном поле величиной от 40 до 140 кЭ, параллельном оси \mathbf{b} (рисунок 3.7 б) подтверждают справедливость уравнения (3.9) для случая больших магнитных полей до 140 кЭ.

Следовательно, на примере монокристаллов $Tb_{0.2}Gd_{0.8}$ и $Tb_{0.1}Gd_{0.9}$ было показано, что является справедливым описание парапроцесса в сильных магнитных полях вблизи фазового перехода ферромагнетизм-парамагнетизм с применением уравнения (3.9).

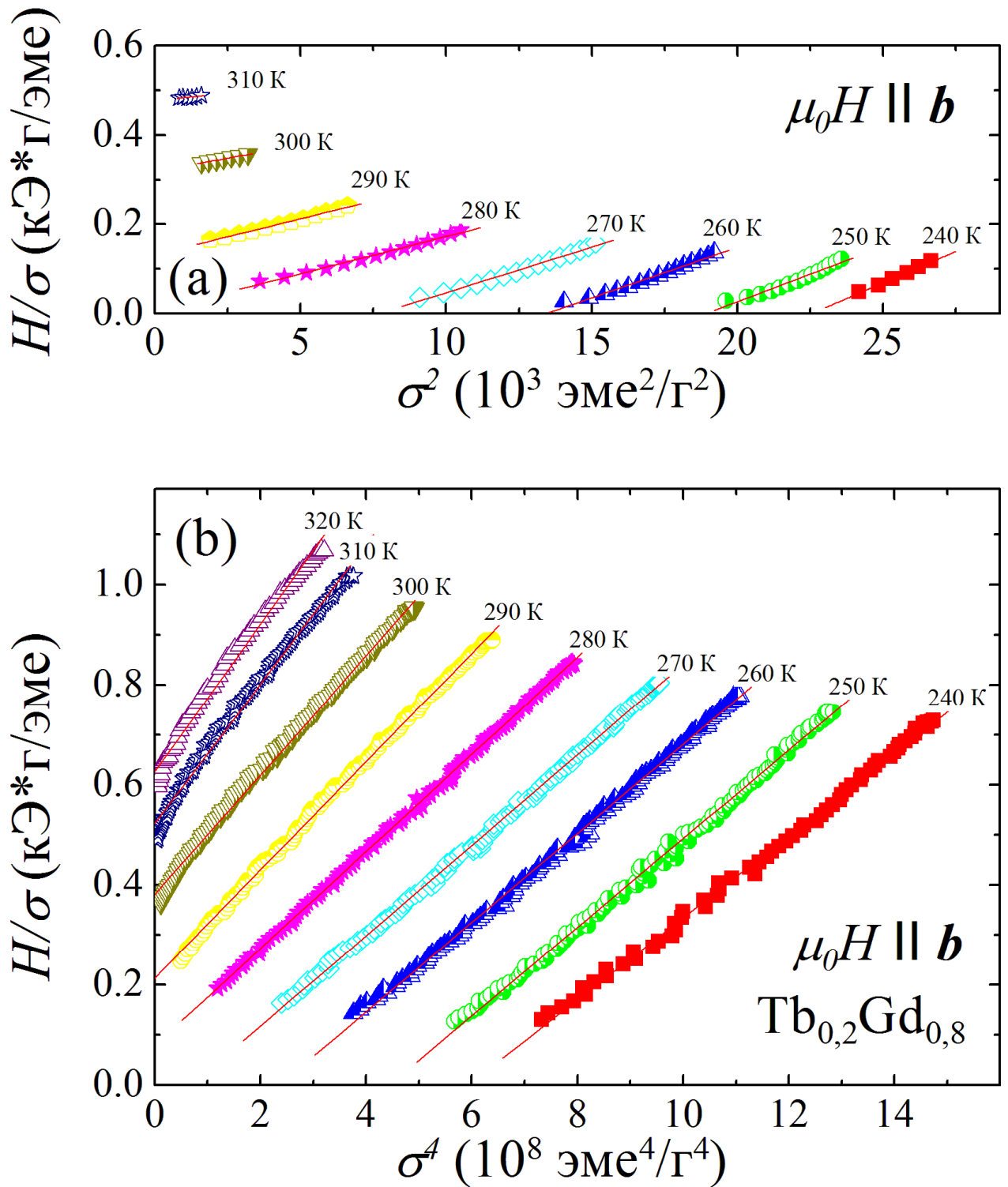


Рисунок 3.5. Экспериментальные зависимости для монокристалла $\text{Tb}_{0.2}\text{Gd}_{0.8}$ в магнитных полях направленных вдоль оси b :

(a) $H/\sigma(\sigma^2)$ в полях 0-40 кЭ, (b) $H/\sigma(\sigma^4)$ в полях 40-140 кЭ.

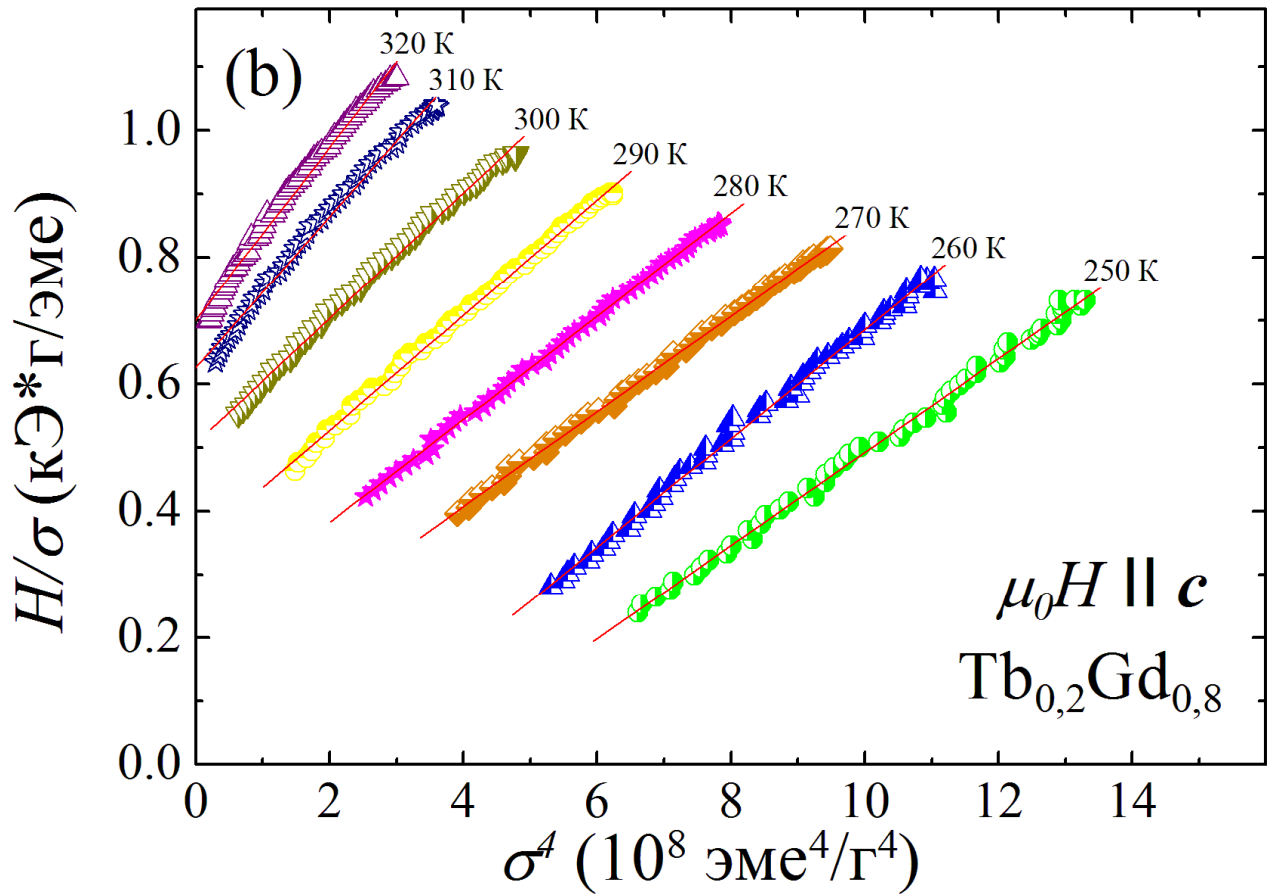
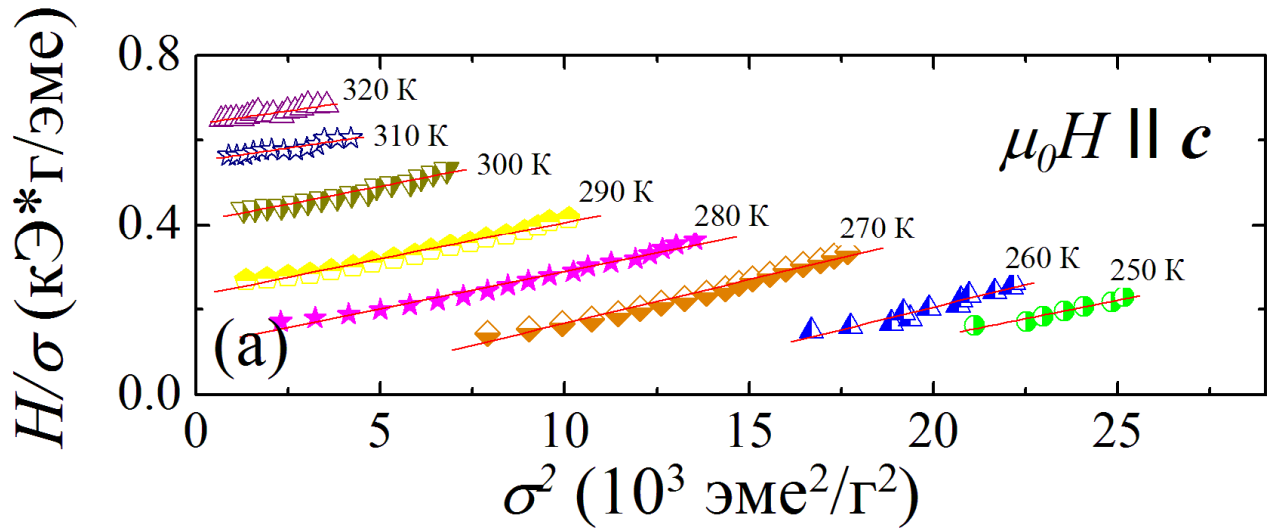


Рисунок 3.6. Экспериментальные зависимости для монокристалла $Tb_{0.2}Gd_{0.8}$

в магнитных полях направленных вдоль оси c :

а) $H/\sigma(\sigma^2)$ в полях 0-40 кЭ, б) $H/\sigma(\sigma^4)$ в полях 40-140 кЭ.

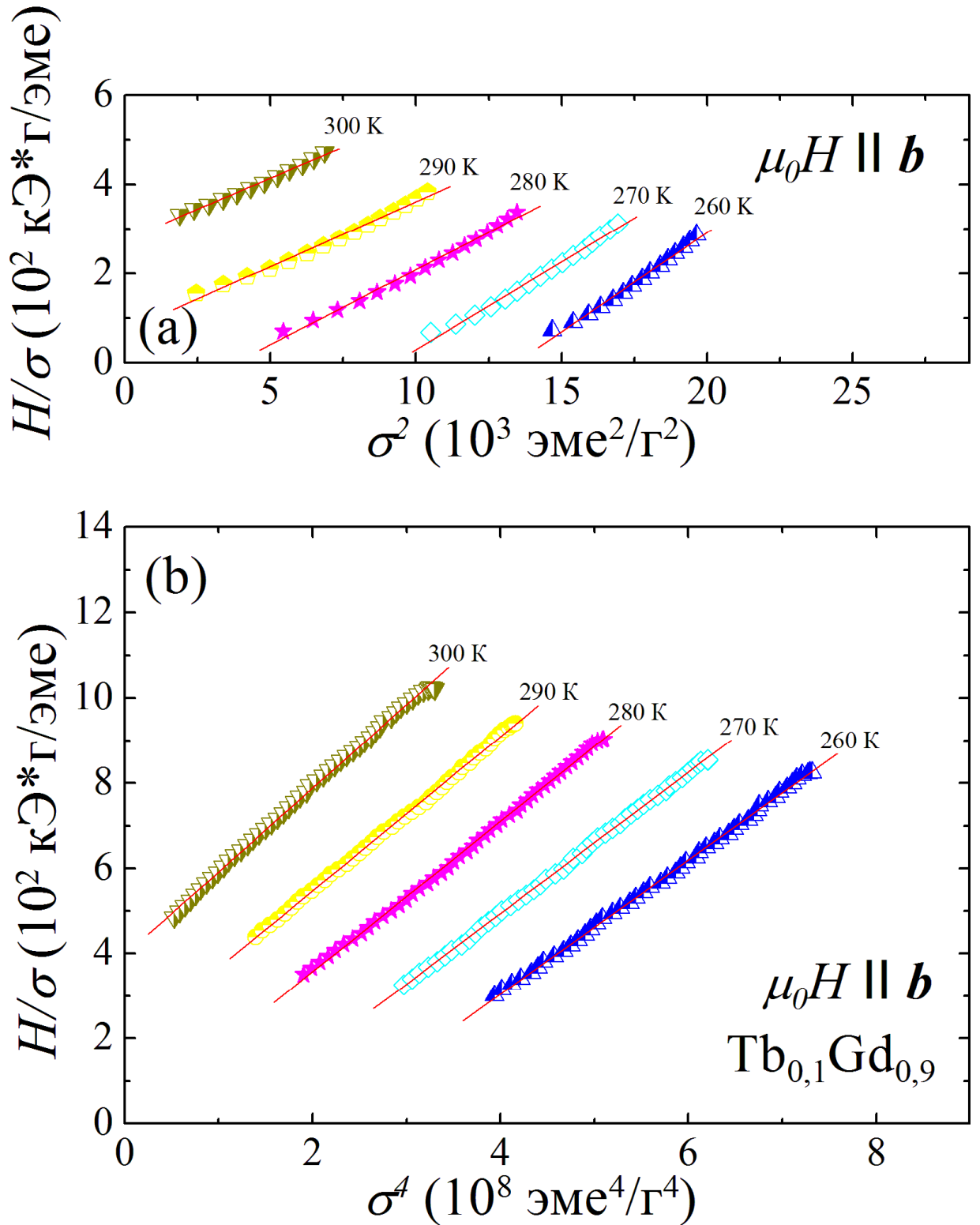


Рисунок 3.7. Экспериментальные зависимости для монокристалла $\text{Tb}_{0.1}\text{Gd}_{0.9}$

в магнитных полях направленных вдоль оси b :

а) $H/\sigma(\sigma^2)$ в полях 0-40 кЭ, б) $H/\sigma(\sigma^4)$ в полях 40-140 кЭ.

§3.2. Магнитокалорический эффект в монокристалле сплава $Tb_{0.2}Gd_{0.8}$

Экспериментальные результаты измерений МКЭ для монокристалла $Tb_{0.2}Gd_{0.8}$ [142] демонстрируют сложную зависимость от величины и ориентации магнитного поля, а также от температуры (рисунок 3.8). Как видно, максимум кривой $\Delta T(T)$ наблюдается вблизи температуры Кюри как в случае магнитного поля $H||c$, так и в случае $H||b$. Однако значение МКЭ, измеренное вдоль оси b , в обоих случаях немного больше, чем измеренное вдоль оси c (в полях $\mu_0 H = 60$ кЭ и $\mu_0 H = 140$ кЭ). При этом отрицательные значения МКЭ появляются на кривых $\Delta T(T)$ при низких температурах, в случае, когда магнитное поле направлено вдоль оси c . Экспериментальная кривая $\Delta T(\mu_0 H)$, измеренная в сильном магнитном поле (до 140 кЭ) при $T = 290$ К, показана на рисунке 3.9.

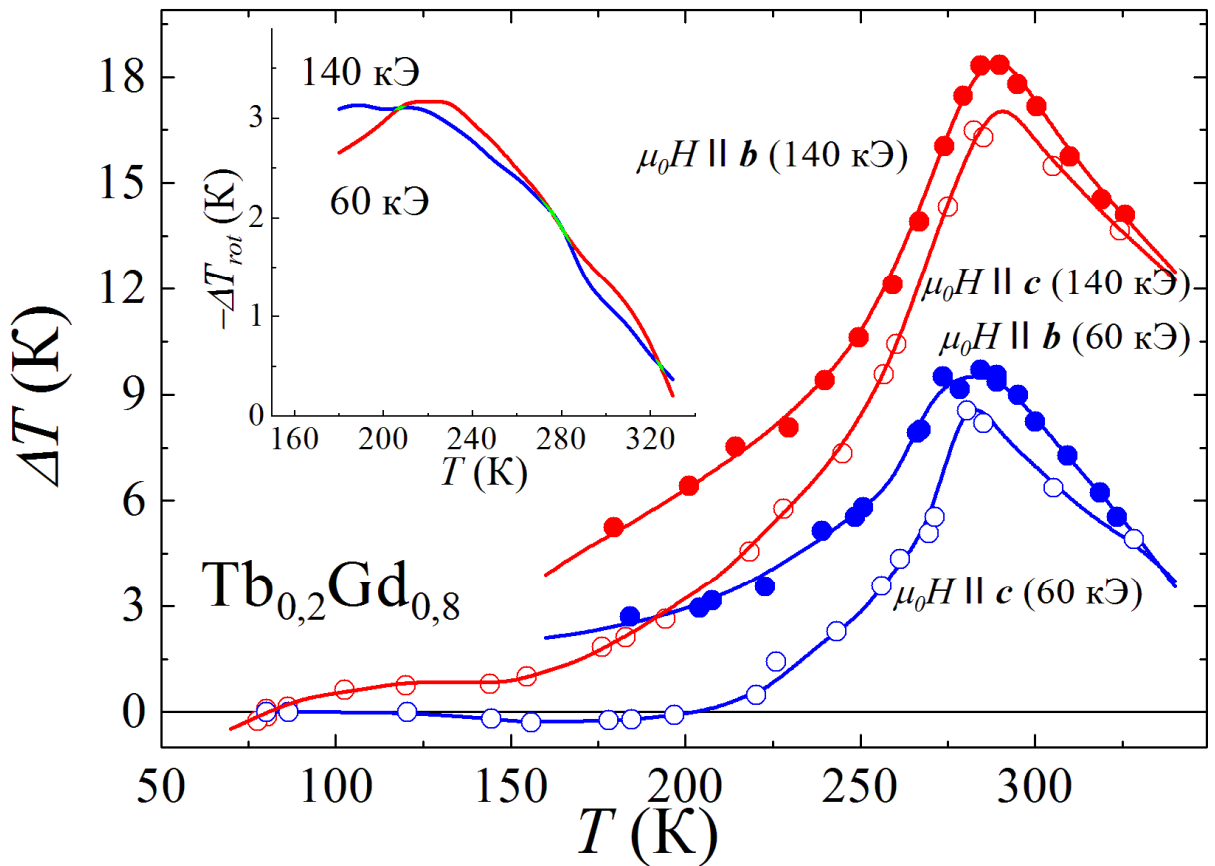


Рисунок 3.8. Температурная зависимость МКЭ монокристалла $Tb_{0.2}Gd_{0.8}$ в магнитных полях 60 и 140 кЭ, направленных вдоль осей c и b . На вставке: вращательный МКЭ, определенный из экспериментальных зависимостей ΔT .

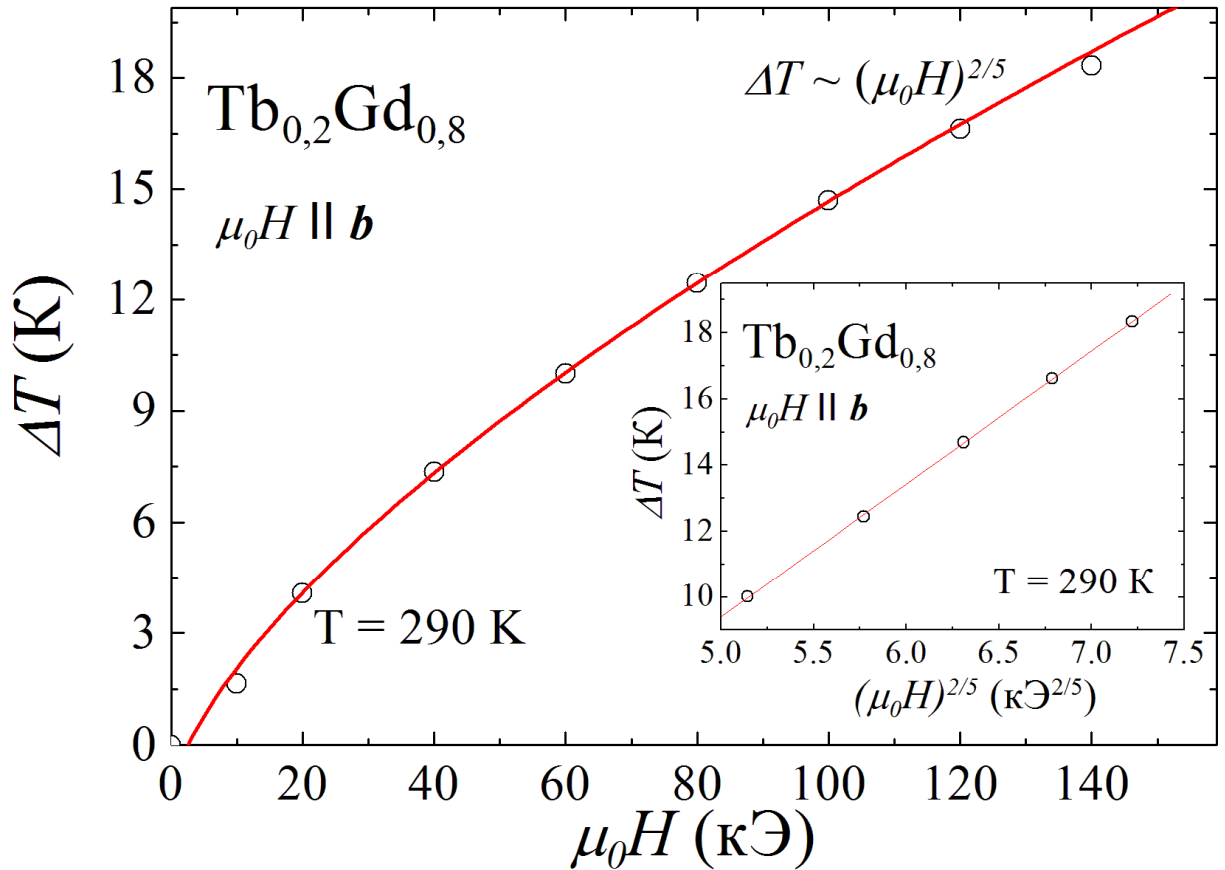


Рисунок 3.9. Зависимость МКЭ от поля в сильных магнитных полях (до 140 кЭ) при температуре 290 К. На вставке: ΔT как функция $\mu_0 H^{2/5}$ в полях 60-140 кЭ.

Ранее в работах [2,72] было обнаружено три основных вклада в магнитокалорический эффект монокристалла $Tb_{0.2}Gd_{0.8}$. Первый вклад обусловлен изменением энергии обменного взаимодействия (при парапроцессе). Второй вклад связан с изменением энергии магнитной анизотропии, в результате чего вектор спонтанной намагниченности I_S поворачивается из базисной плоскости к оси c . Этот факт объясняет появление отрицательного значения МКЭ на кривых $\Delta T(T)$ при низких температурах, как упоминалось выше. Третий вклад в МКЭ объясняется обменным взаимодействием между магнитными подрешетками Tb и Gd. Вклад в результате парапроцесса доминирует в области T_C .

Экспериментальное значение вращательного МКЭ ΔT_{rot} (МКЭ при изменении направления магнитного поля от оси c до b) определяется из

результатов прямых измерений (см. вставку на рисунке 3.8) по следующей формуле:

$$\Delta T_{rot} = \Delta T_c - \Delta T_b, \quad (3.10)$$

где ΔT_c и ΔT_b - экспериментальные значения МКЭ монокристалла $Tb_{0.2}Gd_{0.8}$, измеренные в полях 60 кЭ и 140 кЭ, направленных вдоль оси c и вдоль оси b , (см. вставку на рисунке 3.8 [142]).

Проведем оценку вращательного МКЭ ΔT_{rot} за счет вращения вектора спонтанной намагниченности в монокристалле $Tb_{0.2}Gd_{0.8}$. Выражение для вращательного МКЭ в поле больше поля магнитной анизотропии записывается как [148]:

$$\Delta T_{rot} \approx -\frac{T}{C_{p,H}} \Delta S_{rot}, \quad (3.11)$$

где ΔS_{rot} - изменение магнитной части энтропии образца [147]. Изменение магнитной части энтропии связано с изменением энергии магнитокристаллической анизотропии вследствие вращения вектора намагниченности в адиабатических условиях:

$$\Delta S_M = -\frac{d(\Delta E_A)}{dT}. \quad (3.12)$$

Изменение энергии магнитокристаллической анизотропии E_A равно

$$\Delta E_A = E_{A,H} - E_{A,0} = K_2(\sin^2 \theta_H - \sin^2 \theta_0) + K_4(\sin^4 \theta_H - \sin^4 \theta_0), \quad (3.13)$$

где $E_{A,H}$ и $E_{A,0}$ - энергии магнитной анизотропии в поле H и в нулевом поле соответственно, θ_0 - начальное значение угла между намагниченностью и осью c в поле $H = 0$, θ_H - конечное значение угла в поле H .

Так как $Tb_{0.2}Gd_{0.8}$ - легкоплоскостной магнетик, значение синуса угла θ_0 будет равняться 1, а синуса угла θ_H - 0. Отсюда получаем, что изменение магнитокристаллической анизотропии в соответствии с уравнением (3.12) равно:

$$\begin{aligned} \Delta S_M &= -\left(\frac{dK_2}{dT}(\sin^2 \theta_H - \sin^2 \theta_0) + \frac{dK_4}{dT}(\sin^4 \theta_H - \sin^4 \theta_0)\right) = \\ &= -\left(-\frac{dK_2}{dT} - \frac{dK_4}{dT}\right) = \frac{dK_2}{dT} + \frac{dK_4}{dT}. \end{aligned} \quad (3.14)$$

На рисунке 3.10 приведена зависимость изменения энтропии от температуры $\Delta S_{rot}(T)$, которая была рассчитана по формуле (3.14) с

использованием двух констант анизотропии K_2 и K_4 , найденных ранее (см. рисунок 3.3).

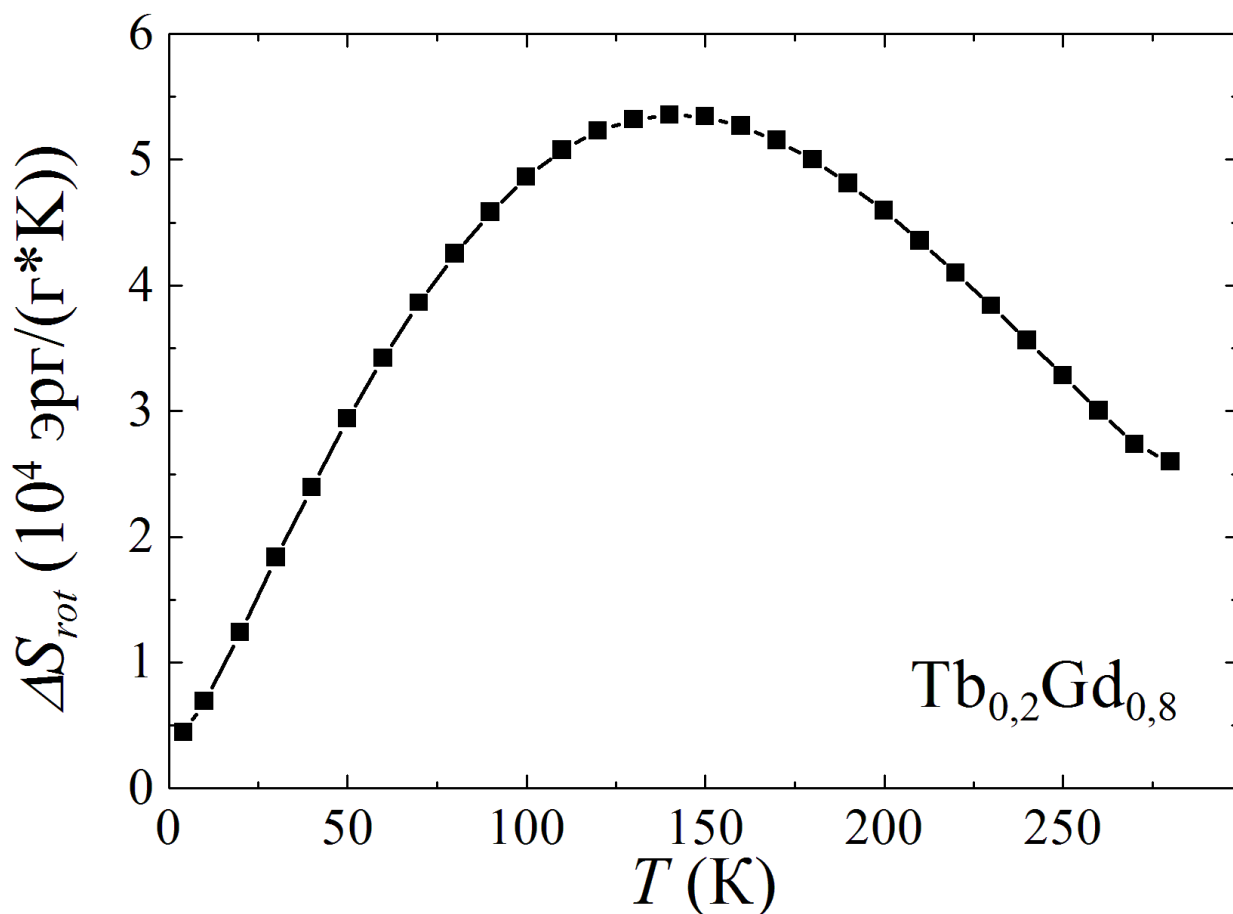


Рисунок 3.10. Изменение магнитной части энтропии при вращательном МКЭ для монокристалла $\text{Tb}_{0,2}\text{Gd}_{0,8}$.

Как видно, кривая $\Delta S_{rot}(T)$ демонстрирует широкий размытый максимум около 150 К, при этом максимальное значение ΔS_{rot} достигает $5,4 \times 10^4$ эрг/г \times К [142]. Наличие такого широкого максимума приводит к гигантским значениям хладоемкости, равным $12,1 \times 10^6$ эрг/г. Теоретическая оценка максимального ΔT_{rot} была проведена по формуле (3.11) с использованием полученного значения ΔS_{rot} и температурной зависимости теплоемкости. Численная оценка показывает, что максимальное значение ΔT_{rot} равно -3,5 К. Это значение хорошо согласуется с результатом прямых измерений $\Delta T_{rot} = -3,2$ К (см. вставку на рисунке 3.8), который был определен выше по формуле (3.10) с использованием

экспериментальных значений МКЭ. Важно отметить, что при $T > 180$ К величины ΔT_{rot} для магнитных полей 60 и 140 кЭ совпадают и достигают больших значений $\sim -3,2$ К. Это совпадение объясняется тем, что поле анизотропии монокристалла $Tb_{0,2}Gd_{0,8}$ при $T = 180$ К, равно 50 кЭ, что меньше внешнего магнитного поля. Температурные зависимости поля магнитокристаллической анизотропии для монокристаллов $Tb_{0,2}Gd_{0,8}$ и $Tb_{0,1}Gd_{0,9}$, определённые по формуле $H_a = 2K_2/I_S$ представлены на рисунке 3.11.

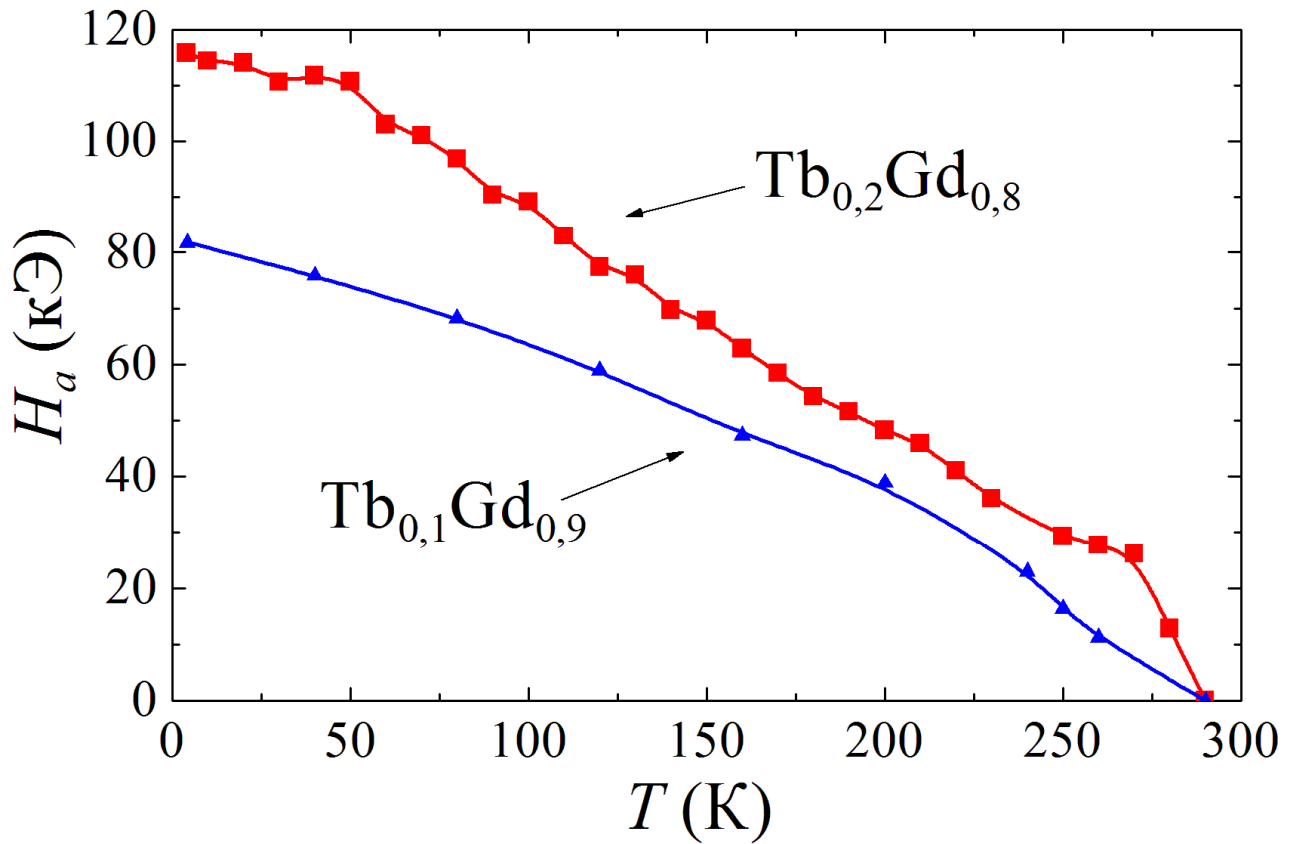


Рисунок 3.11. Температурные зависимости поля магнитокристаллической анизотропии для монокристаллов $Tb_{0,2}Gd_{0,8}$ и $Tb_{0,1}Gd_{0,9}$.

Известно, что МКЭ магнетика характеризуется двумя термодинамическими величинами: изотермическим изменением энтропии dS_M и адиабатическим изменением температуры dT .

$$dS_M = \frac{C_H}{T} dT, \quad (3.15)$$

где энтропия S_M является отрицательной производной термодинамического потенциала Φ (формула (3.5)) по температуре:

$$S = -\frac{d\Phi}{dT}. \quad (3.16)$$

Так как определение МКЭ проводится в области температур, где вклад в МКЭ $Tb_{0.2}Gd_{0.8}$ в результате парапроцесса значителен, нужно учесть в расчетах изменение намагниченности с температурой.

Принимая во внимание термодинамический характер МКЭ, представим результаты эксперимента в рамках теории Ландау для переходов второго рода.

Согласно этой теории зависимость между намагниченностью ферромагнетика и внешним магнитным полем H вблизи температуры перехода T_C описывается уравнением (3.8) в случае малых магнитных полей. Адиабатическое изменение температуры dT определяется следующим уравнением:

$$\Delta T_{par} = -\int_0^I \frac{T}{C_{I,P}} \left(\frac{\partial H}{\partial H} \right)_I dI, \quad (3.17)$$

где $C_{I,P}$ - теплоемкость при постоянных намагниченности и давлении, I - величина намагниченности в магнитном поле H . Вблизи температуры Кюри коэффициент β слабо зависит от температуры, а производная от уравнения Ландау-Гинзбурга (3.8) по температуре равна:

$$\frac{\partial H}{\partial T} = a_1 \sigma, \quad (3.18)$$

Подставляя формулу (3.18) в формулу (3.17) и интегрируя полученное выражение, получим:

$$\Delta T = \frac{a_1 T}{2C_{I,P}} \sigma^2, \quad (3.19)$$

Поэтому значение МКЭ пропорционально квадрату намагниченности в области парапроцесса:

$$\Delta T = k \sigma^2, \quad (3.20)$$

где $k = \frac{a_1 T}{2C_{I,P}}$. Зависимость ΔT от магнитного поля вблизи температуры Кюри может быть получена путем подстановки выражения (3.20) в уравнение (3.8). Таким образом, зависимость МКЭ от магнитного поля может быть выражена следующим образом:

$$\Delta T \sim (\mu_0 H)^{\frac{2}{3}}, \quad (3.21)$$

Экспериментальные кривые $\Delta T(\mu_0 H)^{2/3}$ для монокристалла $\text{Tb}_{0.2}\text{Gd}_{0.8}$ представлены на рисунке 3.12 [142] в магнитном поле, не превышающем 40 кЭ и направленном вдоль оси \mathbf{b} . Как видно, экспериментальные точки хорошо ложатся на прямую линию.

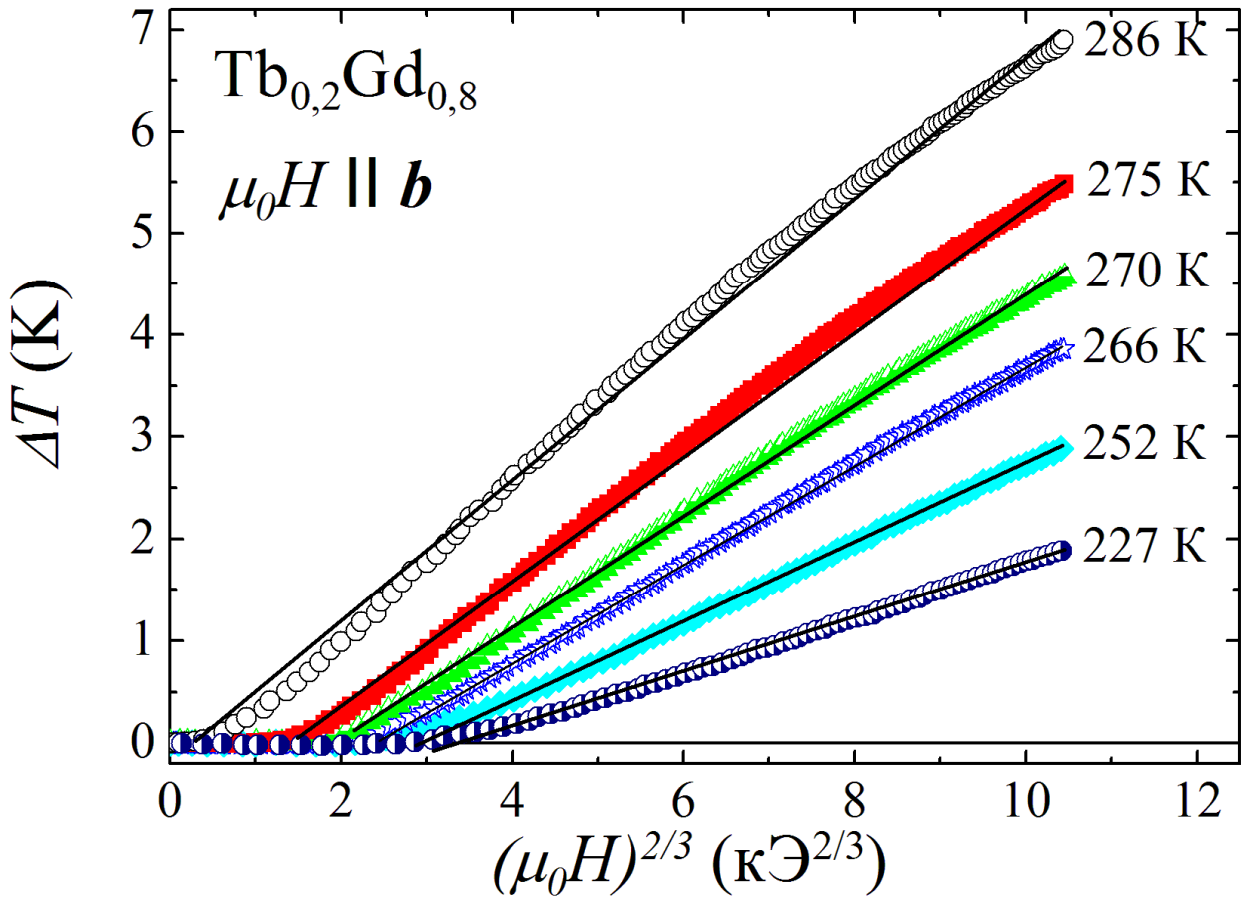


Рисунок 3.12. ΔT как функция $\mu_0 H^{2/3}$ в полях менее 40 кЭ, направленных вдоль оси \mathbf{b} .

Из этих результатов можно сделать вывод, что зависимость $\Delta T \sim (\mu_0 H)^{2/3}$ применима в случае магнитных полей до 40 кЭ для монокристалла $\text{Tb}_{0.2}\text{Gd}_{0.8}$. Ранее было найдено [150], что в области малых магнитных полей (1 - 20 кЭ) зависимость ΔT от магнитного поля также пропорциональна $(\mu_0 H)^{2/3}$.

В случае высокого магнитного поля (до 140 кЭ) $\partial H / \partial T$ определяется из уравнения (3.9):

$$\frac{\partial H}{\partial T} = 4\gamma\sigma^4. \quad (3.22)$$

Подобно случаю слабых магнитных полей, подставляя (3.22) в формулу (3.17) и интегрируя полученное выражение, получим:

$$\Delta T = \frac{4\gamma T}{5C_{I,P}} \sigma^5, \quad (3.23)$$

то есть ΔT пропорционально σ^5 . Зависимость ΔT от магнитного поля может быть получена путем подстановки выражения (3.23) в уравнение (3.9):

$$\Delta T \sim (\mu_0 H)^{\frac{2}{5}}. \quad (3.24)$$

На экспериментальной зависимости ΔT от $(\mu_0 H)^{2/5}$ для монокристалла $Tb_{0.2}Gd_{0.8}$ в магнитных полях 60-140 кЭ (вставка на рисунке 3.9 [142]) видно, что точки хорошо соответствуют линейной зависимости. Таким образом, показано, что в сильных магнитных полях до 140 кЭ выполняется пропорциональность ΔT к $(\mu_0 H)^{2/5}$. Подобная зависимость появляется вследствие подавления сильным магнитным полем магнитных флуктуаций в области магнитного фазового перехода при высокой концентрации сильно анизотропных атомов тербия с несимметричной $4f$ -оболочкой в монокристалле $Tb_{0.2}Gd_{0.8}$, что приводит к появлению вклада в термодинамический потенциал (см. уравнение (3.5)), пропорционального шестой степени намагниченности ($\sim cJ^6$).

Полученные результаты имеют несомненное практическое значение. Во-первых, большой МКЭ, величина которого в области комнатных температур в сопоставимых полях не уступает значениям МКЭ, которые ранее наблюдались в гадолинии. При возрастании поля от 10 до 140 кЭ МКЭ в сплаве $Tb_{0.2}Gd_{0.8}$ возрастает от 1,5 К до 18 К. Во-вторых, изменение концентрации Tb в сплаве позволяет плавно смещать температуру Кюри, где имеет место максимум МКЭ, что очень важно для расширения диапазона температур при охлаждении в каскадном магнитном холодильном устройстве. В-третьих, установленные закономерности в зависимостях МКЭ от магнитного поля позволяют прогнозировать численные значения МКЭ при действующих магнитных полях. Использование поликристаллических образцов $Tb_{0.2}Gd_{0.8}$ также представляется перспективным для получения больших значений МКЭ, так как магнитная

анизотропия согласно полученным данным резко уменьшается в области температуры Кюри.

§3.3. Гигантская объемная и линейная магнитострикция в монокристалле сплава $Tb_{0.2}Gd_{0.8}$

Проводились исследования как продольной, так и поперечной магнитострикции для двух кристаллографических направлений, вдоль гексагональной оси c , и вдоль направления оси легкого намагничивания (ОЛН) – оси b , лежащей в базисной плоскости гексагонального кристалла $Tb_{0.2}Gd_{0.8}$ [144,150].

Для рассмотрения экспериментальных результатов магнитострикции λ введем следующие обозначения: первый индекс обозначает направление приложенного магнитного поля, а второй – направление измерения деформации. Таким образом, были измерены продольные магнитострикции λ_{bb} и λ_{cc} , а также поперечные магнитострикции λ_{bc} и λ_{cb} .

Согласно опубликованным ранее данным сплавы системы Tb-Gd обладают гексагональной плотноупакованной (ГПУ) кристаллической решеткой и имеют ферромагнитную структуру, где ось легкого намагничивания лежит в базисной плоскости вдоль кристаллографической оси b . Ось трудного намагничивания лежит вдоль гексагональной оси c . Под действием магнитного поля $H\parallel b$ вектора магнитных моментов вращаются в пределах базисной плоскости. При $H\parallel c$ намагниченность поворачивается в сторону оси c , составляя некоторый угол с осью c . В поле $H\parallel c$, превышающем поле магнитной анизотропии, намагниченность ориентируется вдоль оси c .

Измерения магнитострикции λ_{bb} показали, что в магнитном поле $\mu_0 H$, направленном вдоль оси b , магнитострикция вдоль оси b при низких температурах (4,2-240 К) сначала резко возрастает в сравнительно низких полях,

не превышающих 10 кЭ, и достигает больших значений. Так при 4,2 К она достигает гигантских величин $\lambda_{bb} \sim 10^{-3}$ (см. рисунок 3.13). При полях более 10 кЭ λ_{bb} стремится к насыщению. При нагревании образца и приближении к температуре Кюри она резко уменьшается, причем в области температуры Кюри $T_C \sim 280$ К λ_{bb} почти линейно возрастает с полем, не превышая значения $\sim 10^{-4}$ вблизи T_C .

Магнитострикция λ_{bc} вдоль оси c в поле вдоль оси b в области низких температур имеет малые значения $\lambda_{bc} \sim 10^{-5}$, однако при нагревании и приближении к температуре Кюри достигает в поле 100 кЭ гигантских значений $\sim 1,3 \times 10^{-3}$ (рисунок 3.14). Таким образом, сопоставление температурных зависимостей λ_{bb} и λ_{bc} (рисунок 3.15) показывает их сильное отличие в температурной и полевой зависимости.

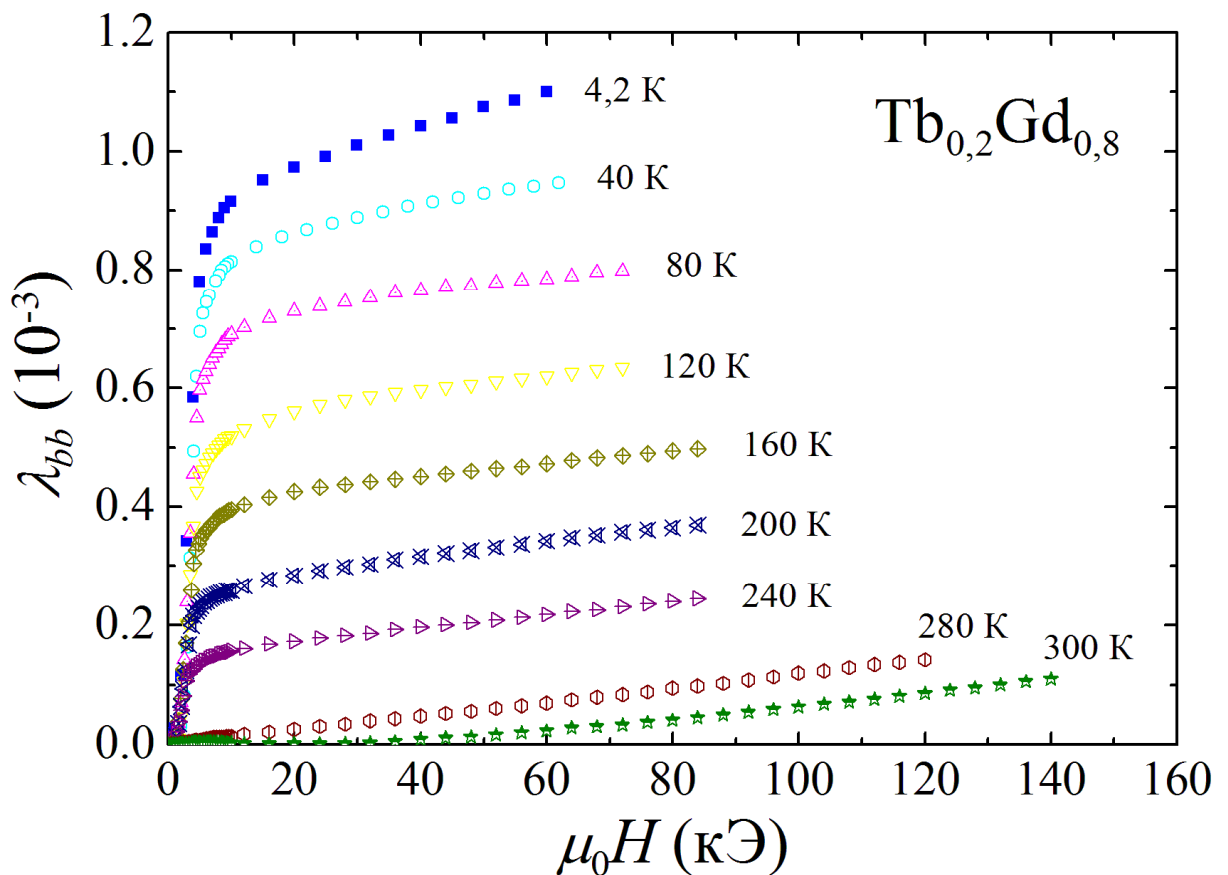


Рисунок 3.13. Полевые зависимости магнитострикции λ_{bb} .

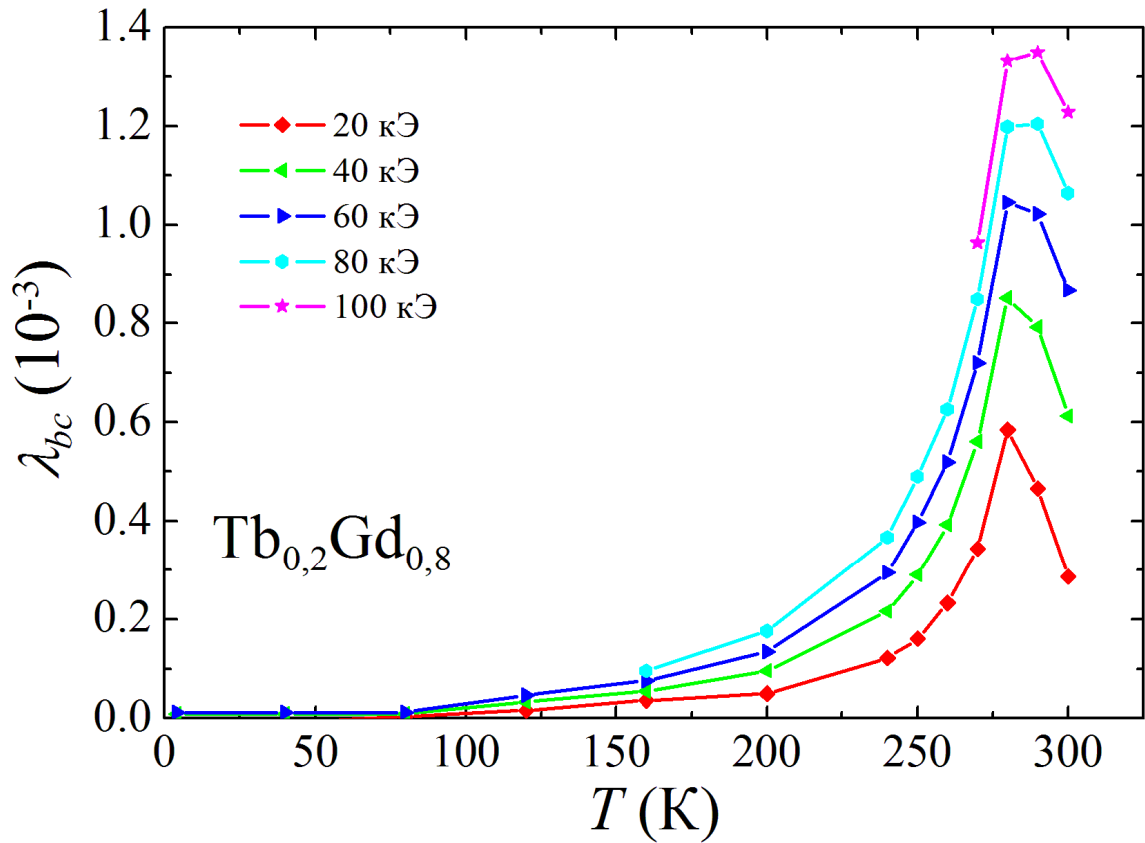


Рисунок 3.14. Температурные зависимости магнитострикции λ_{bc} .

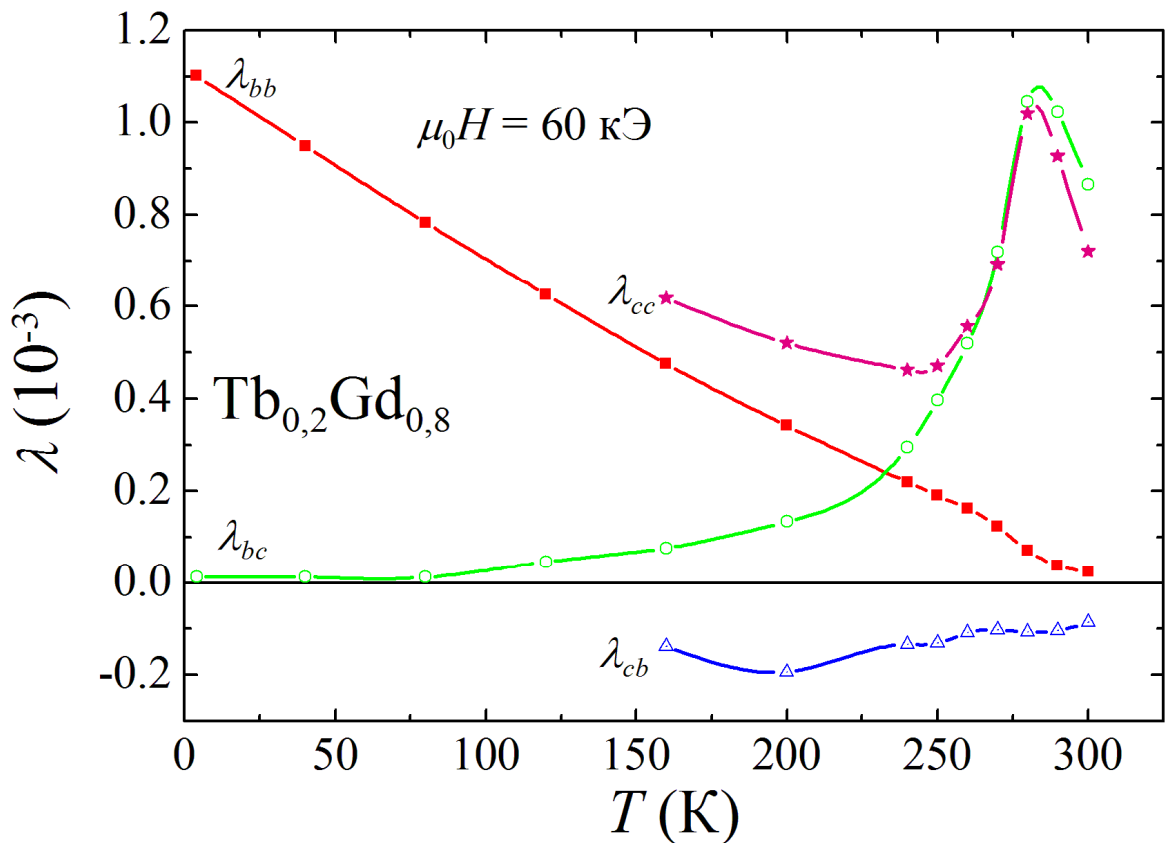


Рисунок 3.15. Температурные зависимости магнитострикции λ в поле $\mu_0 H = 60$ кЭ.

Если учесть основные вклады в магнестрикционную деформацию различных процессов намагничивания, то можно сделать заключение, что λ_{bb} определяется в основном процессами смещения доменных границ, которые затухают при приближении к температуре Кюри. На это указывает (рисунок 3.13) плавное уменьшение λ_{bb} с повышением температуры из области низких температур ($T \sim 4,2$ К) в область вблизи температуры Кюри.

В поле H , направленном вдоль оси b (ось легкого намагничивания) вектор намагниченности сохраняет свое направление вдоль оси b , поэтому здесь отсутствуют процессы вращения. Магнестрикция λ_{bc} , которая минимальна в области низких температур и максимальна в области температуры Кюри, определяется главным образом парапроцессом, при котором происходит сильная ориентация магнитных моментов в поле при сильных тепловых флуктуациях, поэтому максимальный магнестрикционный эффект в этом случае вдоль оси c наблюдается в области $T_C = 280$ К (рисунок 3.14) в области перехода ферромагнетизм-парамагнетизм. Для λ_{cc} наблюдается похожее поведение при изменении температуры и магнитного поля. В области низких температур в поле $H||c$ происходит поворот магнитных моментов из плоскости легкого намагничивания - базисной плоскости в направлении гексагональной оси c (процесс вращения) (см. рисунок 3.16).

Поле магнитной анизотропии преодолевается сильным магнитным полем и вращение магнитных моментов при подходе к температуре Кюри завершается, и рост λ_{cc} здесь происходит в основном за счет парапроцесса, что приводит к максимуму λ_{cc} вблизи T_C (рисунок 3.17). λ_{cb} имеет сравнительно малые значения $0,3 \times 10^{-3}$ при низких температурах, и особенно вблизи T_C (рисунок 3.15 и рисунок 3.18). Малые значения λ_{cb} обусловлены, по-видимому, слабой зависимостью обменных взаимодействий от межатомных расстояний вдоль оси b .

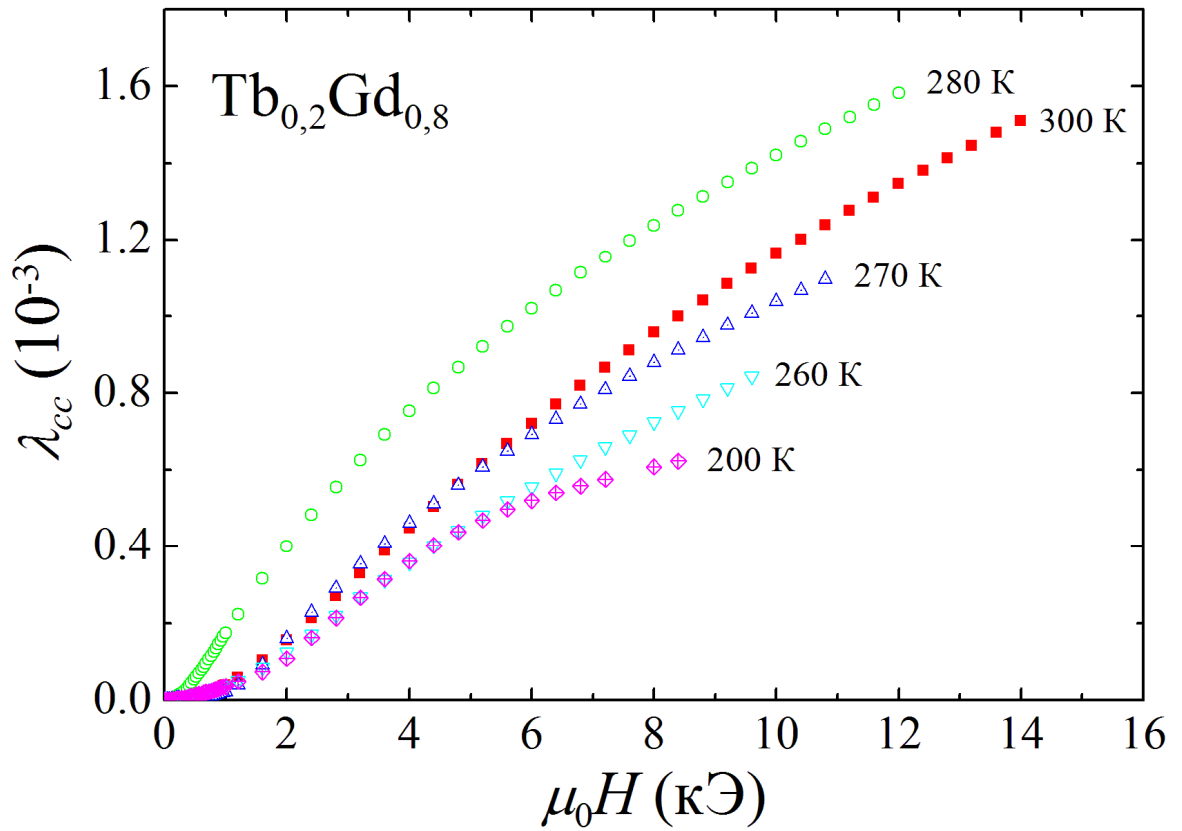


Рисунок 3.16. Полевые зависимости магнитострикции λ_{cc} .

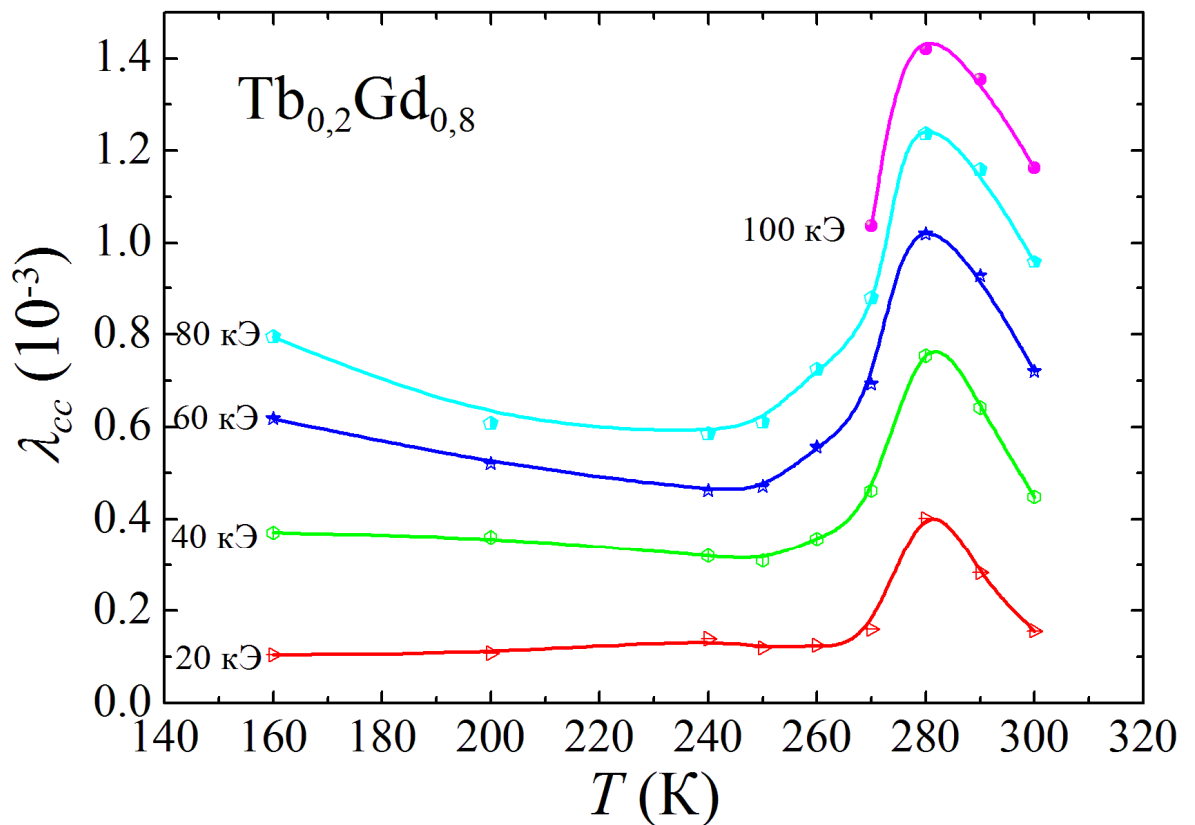


Рисунок 3.17. Температурные зависимости магнитострикции λ_{cc} .

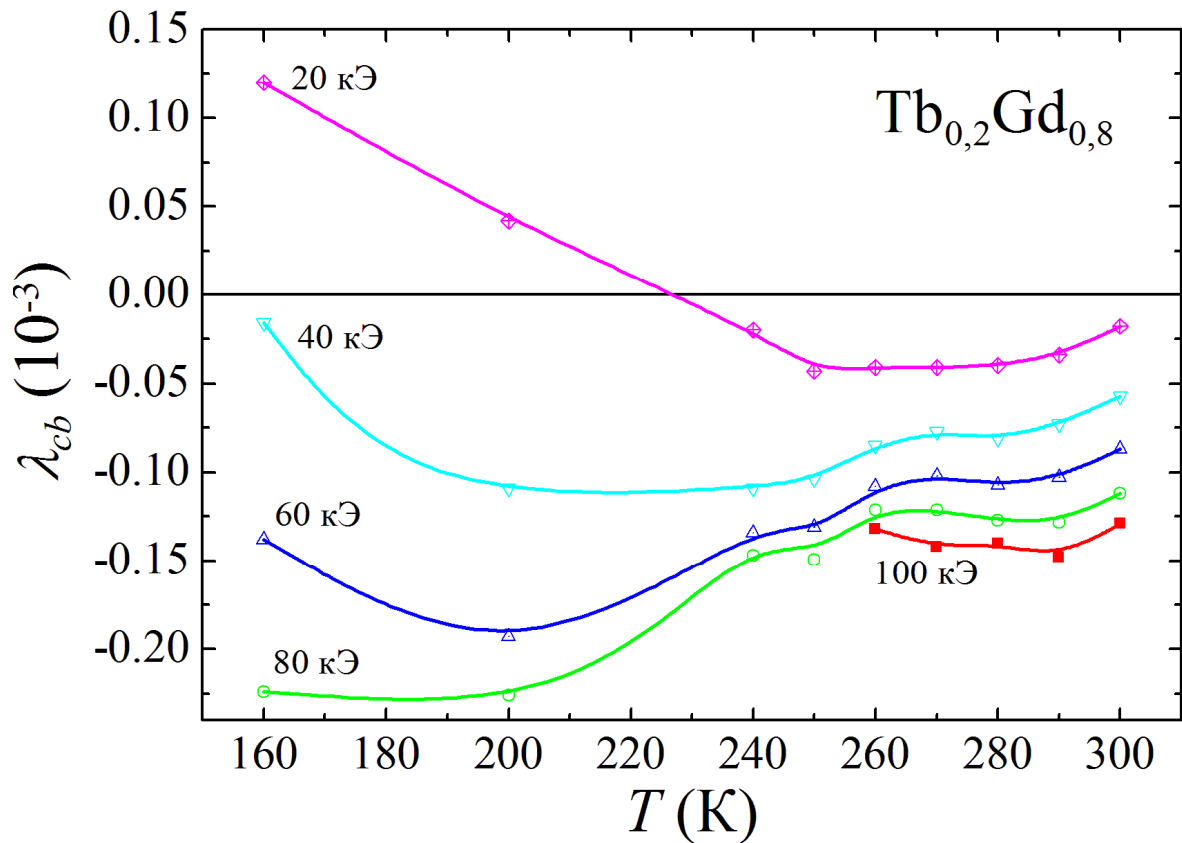


Рисунок 3.18. Температурные зависимости магнитострикции λ_{cb} .

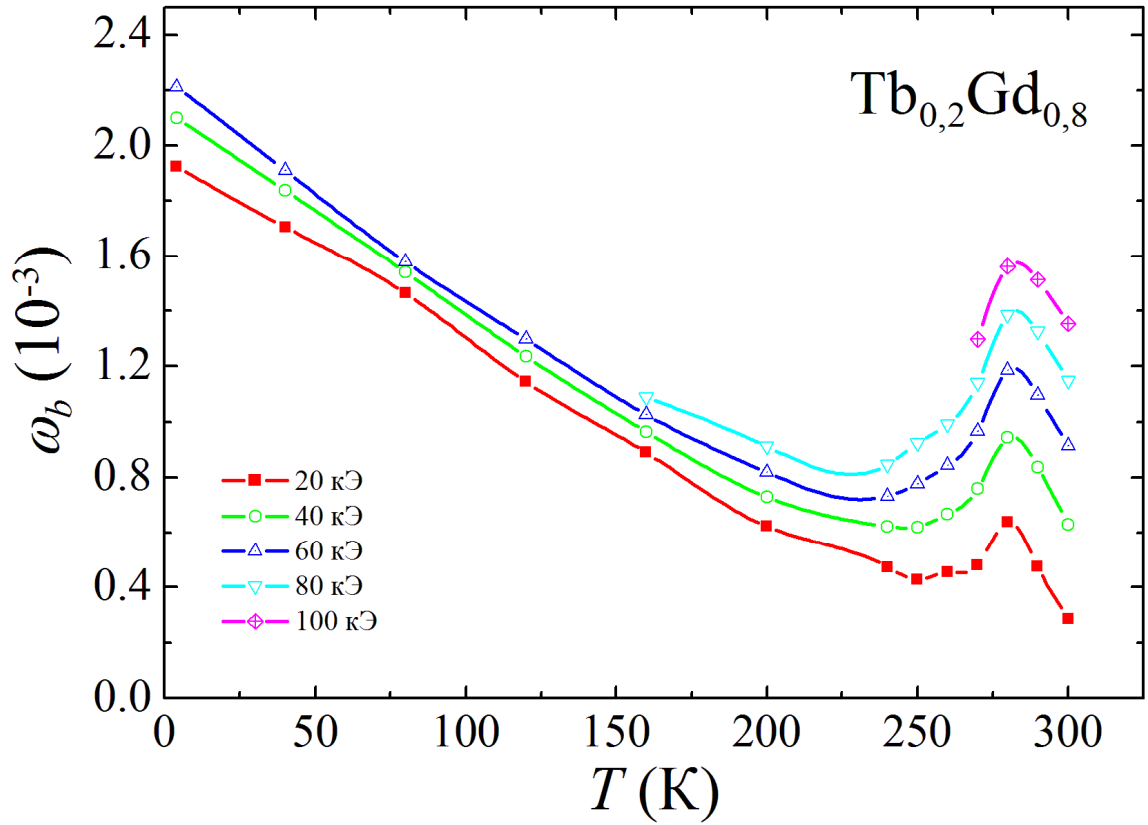
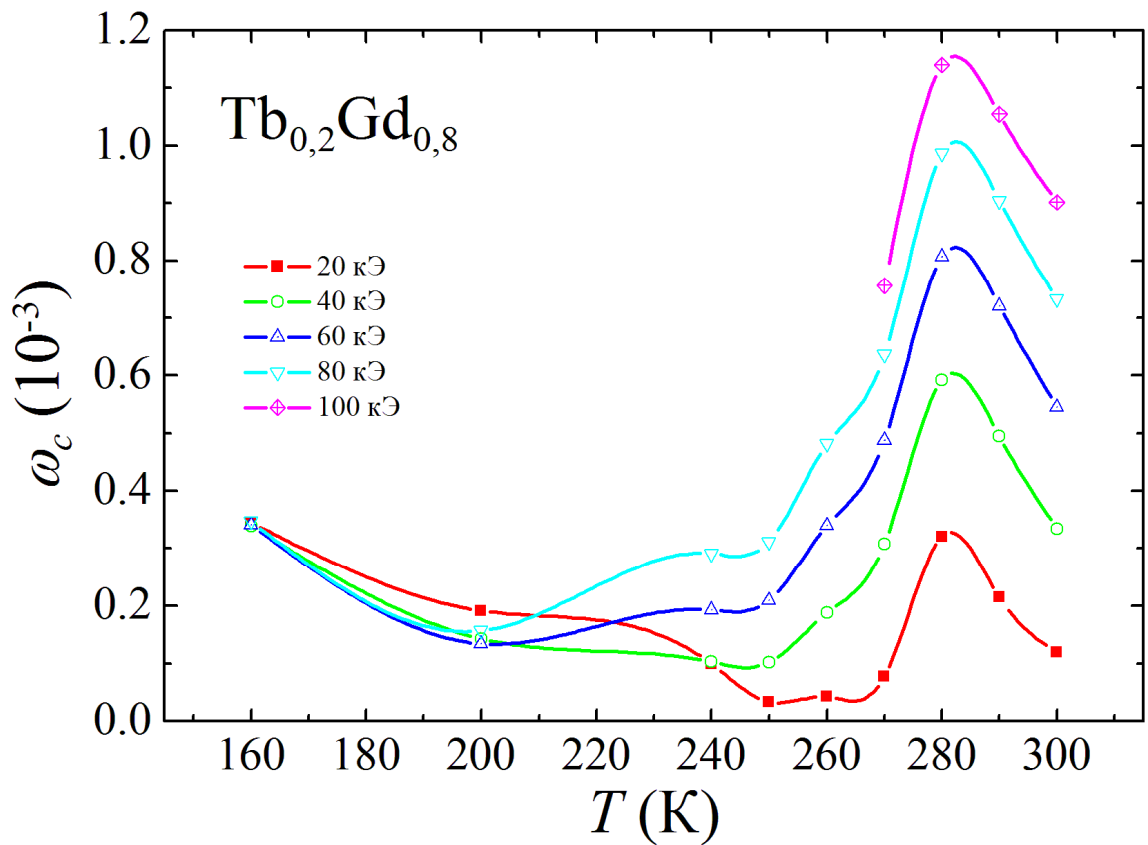
Объемная магнитострикция была определена на основе соотношений:

$$\omega_b = \lambda_{bc} + 2\lambda_{bb}, \quad (3.25)$$

$$\omega_c = \lambda_{cc} + 2\lambda_{cb}, \quad (3.26)$$

где ω_b - объемная магнитострикция в магнитном поле, направленном вдоль оси \mathbf{b} ,
 ω_c - объемная магнитострикция в поле вдоль оси \mathbf{c} .

Температурные зависимости ω_b при различных магнитных полях представлены на рисунке 3.19. Видно, что ω_b достигает гигантских значений в области низких температур ($\omega_b \sim 2,2 \times 10^{-3}$ при $T = 4,2$ К), затем плавно уменьшается при нагревании образца из области низких температур и приближении температуры к T_c . Однако при самой температуре Кюри в поле $\mu_0 H = 100$ кЭ на кривой $\omega_b(T)$ наблюдается максимум, при этом достигаются гигантские значения $\omega_b \sim 1,4 \times 10^{-3}$.

Рисунок 3.19. Температурные зависимости объемной магнитострикции ω_b .Рисунок 3.20. Температурные зависимости объемной магнитострикции ω_c .

Объемная магнитострикция ω_c показывает сходную зависимость от температуры и магнитного поля (рисунок 3.20) и обнаруживает максимум вблизи T_C ($\omega_c \sim 0.9 \times 10^{-3}$). Отличие кривых $\omega_c(T)$ и $\omega_b(T)$ заключается в том, что в области низких температур $\omega_b \gg \omega_c$.

Величина максимумов ω_b и ω_c вблизи T_C имеют близкие значения, что свидетельствует о том, что магнитострикция вблизи T_C обусловлена главным образом парапроцессом, поскольку приложенное магнитное поле в обоих случаях существенно превышает поле магнитной анизотропии.

Теоретическое описание магнитострикции в РЗМ было дано в работах Калленов [89] и Кларка [92]. Согласно полученным теоретическим результатам [92] зависимость магнитострикционной деформации от косинусов углов, которые образует направление измерения β_i и направление вектора намагниченности α_i , для гексагональной кристаллической решетки РЗМ, согласно формуле (1.34), может быть записана в виде:

$$\lambda = \lambda_1^{\alpha,0}(\beta_x^2 + \beta_y^2) + \lambda_2^{\alpha,0}\beta_z^2 + \lambda_1^{\alpha,2}(\beta_x^2 + \beta_y^2)\left(\alpha_z^2 - \frac{1}{3}\right) + \lambda_2^{\alpha,2}\beta_z^2\left(\alpha_z^2 - \frac{1}{3}\right) + \dots \quad (3.27)$$

Здесь приводятся только вклады, которые имеют существенное значение для описания полученных экспериментальных данных в базисной плоскости и в плоскости (bc) , т.е. не учитываются орторомбические и сдвиговые искажения.

Как было показано ранее [92], константы $\lambda_1^{\alpha,0}$ и $\lambda_2^{\alpha,0}$ определяют деформацию, которая зависит только от величины намагниченности и температуры, причем $\lambda_1^{\alpha,0}$ характеризует деформацию в базисной плоскости, а $\lambda_2^{\alpha,0}$ - вдоль оси c . Константы $\lambda_1^{\alpha,2}$ и $\lambda_2^{\alpha,2}$ описывают расширение и удлинение, которые сохраняют симметрию кристалла, но зависят как от величины намагниченности, так и от её направления.

Эти константы, согласно теории [92] зависят как от одноионного магнитокристаллического взаимодействия, так в принципе и от двухионного обменного взаимодействия.

Константы $\lambda_1^{\alpha,0}$, $\lambda_2^{\alpha,0}$, $\lambda_1^{\alpha,2}$ и $\lambda_1^{\alpha,2}$ были определены по формулам, следующим из соотношения (3.27), используя экспериментальные данные для магнитострикции λ_{bb} , λ_{bc} , λ_{cc} , λ_{cb} :

$$\lambda_1^{\alpha,0} = \frac{2}{3}\lambda_{bb} + \frac{1}{3}\lambda_{cb}, \quad (3.28)$$

$$\lambda_2^{\alpha,0} = \frac{1}{3}\lambda_{cc} + \frac{2}{3}\lambda_{bc}, \quad (3.29)$$

$$\lambda_1^{\alpha,2} = \lambda_{cb} - \lambda_{bb}, \quad (3.30)$$

$$\lambda_2^{\alpha,2} = \lambda_{cc} - \lambda_{bc}. \quad (3.31)$$

Полученные результаты для температурной зависимости магнитострикционных констант представлены на рисунке 3.23 для $\mu_0 H = 80$ кЭ. В полях $\mu_0 H > 80$ кЭ внешнее поле превышает поле магнитной анизотропии, максимальное значение которой не превышает $H_A = \frac{K_2}{2I_S}$ для данных температур (см. рисунок 3.11), поэтому можно принять, что намагниченность ориентирована вдоль магнитного поля.

Температурная зависимость константы $\lambda_2^{\alpha,0}$ (рисунок 3.21) указывает, что эта константа имеет в основном вклады от двухионных обменных взаимодействий. Этим можно объяснить зависимость их от температуры и небольшой максимум вблизи T_C . Константы $\lambda_1^{\alpha,0}$, $\lambda_1^{\alpha,2}$ имеют разные знаки, а также стремятся к нулю вблизи T_C (рисунок 3.21).

Магнитокристаллическое взаимодействие можно оценить из констант магнитной анизотропии, которые согласно нашим данным резко уменьшаются при приближении к T_C . Следовательно, магнитоупругий вклад от одноионного магнитокристаллического взаимодействия уменьшается, а вблизи T_C вклад от двухионных обменных взаимодействий начинает преобладать. Таким образом, конкуренция двух вкладов: одноионного магнитокристаллического взаимодействия и двухионного обменного взаимодействия приводит к сложной температурной зависимости констант $\lambda_2^{\alpha,0}$, с максимумом вблизи $T_C = 280$ К.

Вблизи T_C приложенное магнитное поле значительно превышает поле магнитной анизотропии. Поэтому результаты измерения магнитострикции в

полях от 60 кЭ до 140 кЭ вблизи T_C λ_{bc} , λ_{cc} , λ_{bb} , λ_{cb} (рисунок 3.22) относятся к области парапроцесса.

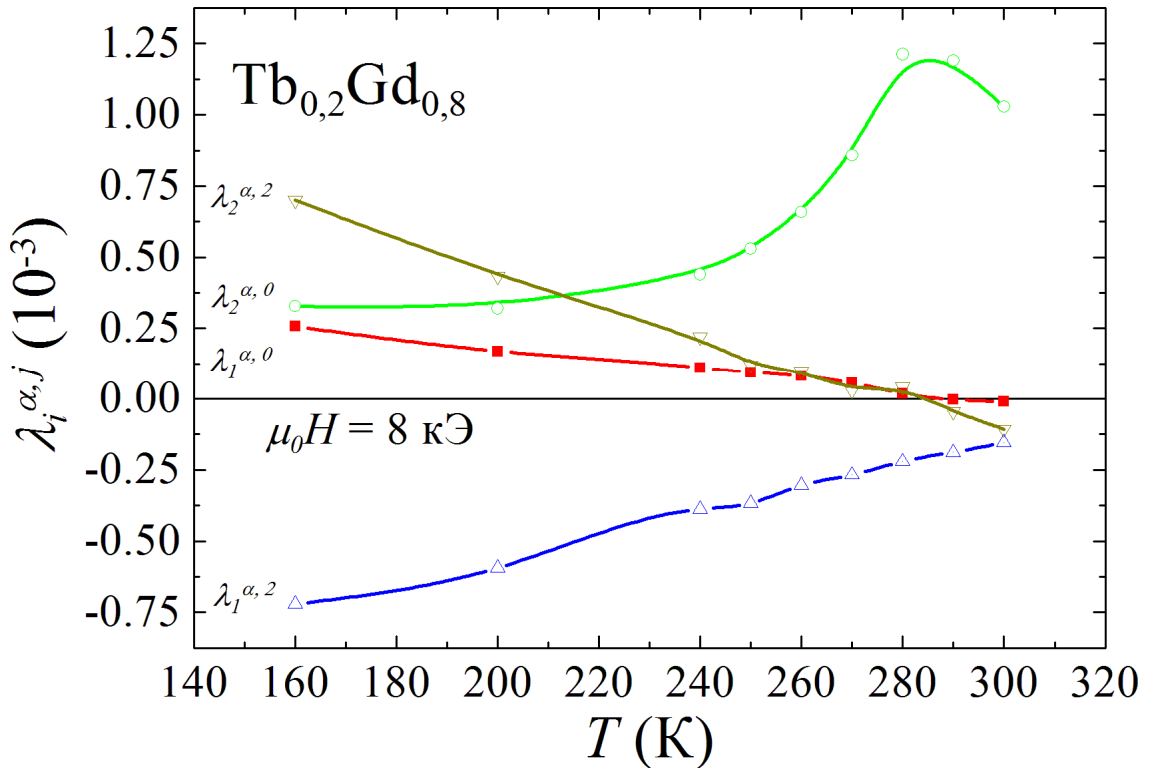


Рисунок 3.21. Температурные зависимости констант магнитострикции в поле 80 кЭ.

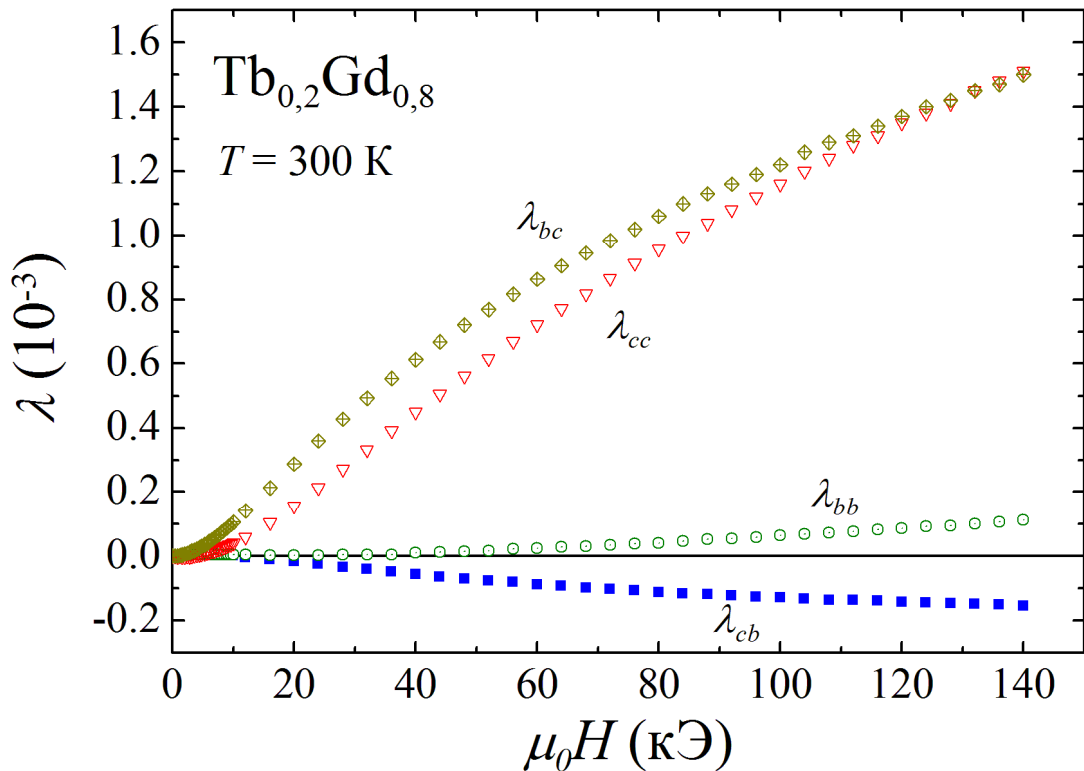


Рисунок 3.22. Полевые зависимости магнитострикции при $T = 300$ К.

Из рисунка 3.22 видно, что при температуре 300 К λ_{bc} и λ_{cc} практически совпадают и достигают гигантских значений $1,4 \times 10^{-3}$, в то время как λ_{bb} и λ_{cb} на порядок меньше. Отсюда можно сделать вывод, что парапроцесс вблизи T_C обусловлен сильной анизотропией обменного взаимодействия, а полученные экспериментальные данные указывают на сильную зависимость обменных интегралов от межатомных расстояний вдоль оси c .

Таким образом, в диссертационной работе была обнаружена гигантская объемная магнитострикция в области комнатных температур для монокристалла сплава $Tb_{0,2}Gd_{0,8}$. Определены полевые и температурные зависимости магнитострикции вдоль различных кристаллографических направлений и температурные зависимости констант магнитострикции. Показано, что в области низких температур магнитострикция обусловлена как магнитокристаллическим, так и обменным взаимодействием. Установлено, что магнитострикция парапроцесса вблизи T_C обладает сильной анизотропией вследствие резкой зависимости обменного взаимодействия от межатомных расстояний вдоль оси c . Полученные экспериментальные данные для гигантской объемной магнитострикции в сплаве $Tb_{0,2}Gd_{0,8}$ в области комнатных температур составляют основу для её применения в гидравлических устройствах.

§3.4. Вклады в магнитокалорический эффект в монокристалле сплава $Tb_{0,2}Gd_{0,8}$

На основе данных о температурных зависимостях продольных магнитострикций λ_{bb} и λ_{cc} , а также поперечных магнитострикций λ_{bc} и λ_{cb} возможно произвести расчёт магнитоупругого вклада в МКЭ монокристалла сплава $Tb_{0,2}Gd_{0,8}$, согласно формуле, приведённой в работах [151-153]:

$$\Delta T = - \frac{T}{C_{P,H}} \frac{E}{2} \frac{\partial \lambda^2}{\partial T}, \quad (3.32)$$

где $C_{P,H}$ - объёмная теплоёмкость при постоянном объёме и давлении, E – модуль Юнга.

Экспериментальные температурные зависимости МКЭ и различных вкладов в МКЭ для монокристалла сплава $Tb_{0,2}Gd_{0,8}$ в поле 60 кЭ представлены на рисунке 3.23.

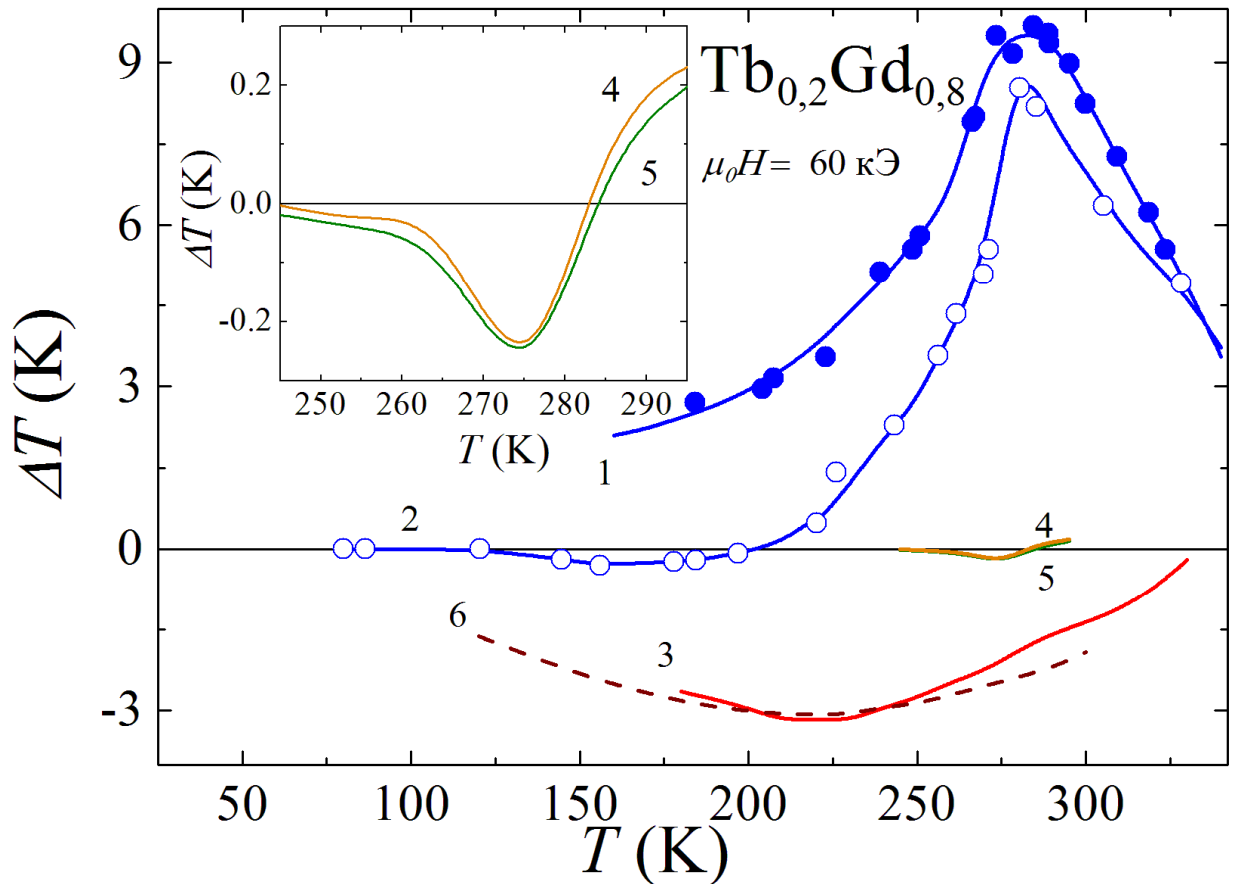


Рисунок 3.23. Температурные зависимости МКЭ в монокристалле сплава $Tb_{0,2}Gd_{0,8}$ в поле 60 кЭ, приложенном вдоль оси b (1) и вдоль оси c (2). Температурные зависимости теоретически определённого магнитоупругого вклада в МКЭ в поле, приложенном вдоль оси b (5) и вдоль оси c (4). Температурные зависимости вращательного МКЭ в поле, приложенном вдоль оси c определённого по формуле (3.10) (3) и формуле (3.11) (6).

Из рисунка 3.23 видно, что магнитоупругий вклад в итоговый МКЭ монокристалла сплава $Tb_{0,2}Gd_{0,8}$ приходится в области температуры Кюри, и

составляет не более 2,5% от общей величины МКЭ. Магнитоупругий вклад в МКЭ не показывает сильной зависимости ни по величине, ни по температурному ходу от направления магнитного поля, приложенного к образцу. Главным образом это связано с тем, что составляющие основной вклад в магнитоупругий МКЭ вдоль кристаллографических осей c и b магнитострикции λ_{cc} и λ_{bc} соответственно имеют схожее поведение и величины в области температуры Кюри (см. рисунок 3.15). Магнитострикции λ_{cb} и λ_{bb} в области температуры Кюри имеют величину на два порядка меньше, чем λ_{cc} и λ_{bc} , в связи с чем их вклад в магнитоупругий МКЭ незначителен.

Теоретическая температурная зависимость вращательного вклада (за счёт поворота вектора намагниченности в плоскости bc) в МКЭ была определена по формулам (3.11) и (3.14) с использованием двух констант анизотропии K_2 и K_4 , найденных ранее, см. кривая 6 на рисунке 3.23. Для сравнения также приводится экспериментальная температурная зависимость вращательного МКЭ, определённая из результатов прямого измерения МКЭ с использованием формулы (3.10).

Таким образом, в диссертационной работе были определены температурные зависимости основных вкладов в МКЭ монокристалла сплава $Tb_{0,2}Gd_{0,8}$ в температурных диапазонах, где эти вклады оказывают существенное влияние на величину итогового МКЭ по сравнению с превалирующим вкладом за счёт изменения энергии внутривещеточного обмена (парапроцесс).

§3.5. Заключение к Главе 3

Полученные в Главе 3 результаты подтверждают, что одноионная теория магнитокристаллической анизотропии справедлива для описания магнитокристаллической анизотропии в монокристаллах сплавов $Tb_{0,2}Gd_{0,8}$ и $Tb_{0,1}Gd_{0,9}$ в сильных магнитных полях до 140 кЭ в области температур $T < T_C$.

На примере монокристаллов сплавов $Tb_{0,2}Gd_{0,8}$ и $Tb_{0,1}Gd_{0,9}$ было показано, что является справедливым описание парапроцесса в сильных магнитных полях вблизи фазового перехода ферромагнетизм-парамагнетизм с использованием уравнения для термодинамического потенциала одноосного ферромагнетика в магнитном поле с необходимостью учитывать член шестой степени.

Полученные результаты о больших значениях МКЭ в монокристалле сплава $Tb_{0,2}Gd_{0,8}$ в области комнатных температур имеют несомненное теоретическое и прикладное значение. Во-первых, большой МКЭ, величина которого в области комнатных температур в сопоставимых полях не уступает значениям МКЭ, которые ранее наблюдались в монокристаллах чистого гадолиния, что говорит о возможности применения данного материала в магнитных холодильных устройствах. Во-вторых, установленные закономерности в зависимостях МКЭ от магнитного поля позволяют прогнозировать численные значения МКЭ при фазовых переходах второго рода для больших магнитных полей с использованием существующих экспериментальных данных для средних магнитных полей.

Была обнаружена гигантская объемная магнитострикция в области комнатных температур для монокристалла сплава $Tb_{0,2}Gd_{0,8}$. Определены полевые и температурные зависимости магнитострикции вдоль различных кристаллографических направлений и температурные зависимости констант магнитострикции. Показано, что в области низких температур магнитострикция обусловлена как магнитокристаллическим, так и обменным взаимодействием. Установлено, что магнитострикция парапроцесса вблизи T_C обладает сильной анизотропией вследствие резкой зависимости обменного взаимодействия от межатомных расстояний вдоль оси c . Полученные экспериментальные данные для гигантской объемной магнитострикции в сплаве $Tb_{0,2}Gd_{0,8}$ в области комнатных температур составляют основу для её применения в гидравлических устройствах.

Были определены температурные зависимости основных вкладов в МКЭ монокристалла сплава $Tb_{0,2}Gd_{0,8}$ в температурных диапазонах, где эти вклады оказывают существенное влияние на величину итогового МКЭ по сравнению с

превалирующим вкладом за счёт изменения энергии внутривещеточного обмена (парапроцесс).

Основные результаты, представленные в данной главе, опубликованы в работах [142,150,154-158].

ГЛАВА 4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ. ВЛИЯНИЕ БЫСТРОЙ ЗАКАЛКИ НА СТРУКТУРНЫЕ, МАГНИТНЫЕ И МАГНИТОТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА ДИСПРОЗИЯ

§4.1. Структурные свойства быстрозакаленного диспрозия

Для исследования влияния быстрой закалки из расплава на структурные свойства диспрозия применялись методы рентгеноструктурного анализа и атомно-силовой микроскопии.

Экспериментальная дифрактограмма размолотых фрагментов металлических лент быстрозакаленного диспрозия Dy-RQ и расчетная кривая представлена на рисунке 2.3 (см. §2.3).

Анализ дифрактограммы металлических лент Dy-RQ показал, что быстрозакаленный диспрозий имеет ГПУ кристаллическую решетку, принадлежащую пространственной группе $R\bar{6}_3/mmc$, как и исходный литой диспрозий.

Рентгенофазный анализ показал, что быстрозакаленный из жидкой фазы диспрозий является однофазным. Параметры кристаллических решеток БЗ Dy-RQ и исходного литого диспрозия представлены в таблице 4.1. Сравнение рассчитанных из дифрактограмм параметров кристаллической решетки БЗ диспрозия и параметров кристаллической решетки литого диспрозия, приведенные в литературе [1-4], показывает, что в результате быстрой закалки из расплава параметры кристаллической решетки Dy-RQ практически не изменились, а осевое соотношение c/a изменилось менее чем на 1%.

В продолжение исследования микроструктуры БЗ диспрозия был произведен анализ данных, полученных методом АСМ с поверхности металлической ленты. Изображения поверхности ленты БЗ Dy-RQ представлены на рисунке 4.1.

На рисунке 4.1а, представлено АСМ изображение участка поверхности БЗ металлической ленты Dy-RQ [159,160]. Равномерно окрашенные области, ограниченные сравнительно тонкими контрастными линиями, представляют собой отдельные кристаллиты.

Таблица 4.1. Параметры решетки и объем элементарной ячейки литого (микрокристаллического) Dy и быстрозакаленного (нанокристаллического) Dy-RQ.

	а, нм	с, нм	с/а	D_{cp} , нм
Dy	0,3560	0,5645	1,58	3000
Dy-RQ	0,3590	0,5648	1,57	110

Видно, что характерная ориентация зерен в БЗ диспрозии отсутствует, т.е. образец не является текстурированным, и не обладают выделенными осями структурной анизотропии.

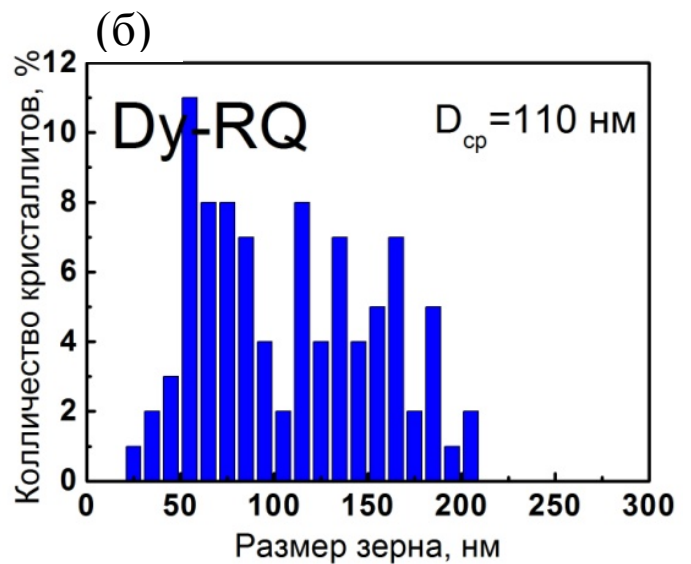
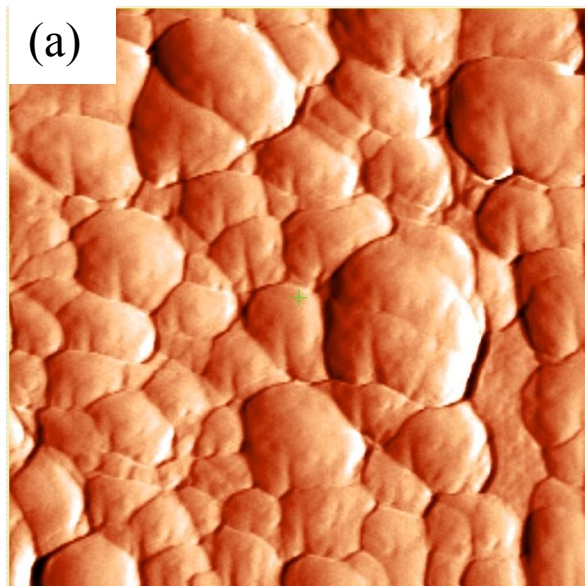


Рисунок 4.1. АСМ изображение поверхности металлической ленты и гистограмма распределения размеров кристаллитов БЗ Dy-RQ.

Для определения среднего размера кристаллитов был проведен статистический анализ изображений с использованием специализированной компьютерной программы, прилегающей к микроскопу NT-MDT Image Analysis 3.5.

По результатам анализа была построена гистограмма распределения размеров кристаллитов (см. рисунок 4.1б) и определен их средний размер (D_{cp}), (см. таблица 4.1). Из рисунка 4.1б, видно, что наибольшее количество кристаллитов обладает размерами менее 100 нм, что позволяет отнести полученные ленты Dy-RQ к нанокристаллическим.

Таким образом, проведя исследования БЗ лент с помощью РСА и АСМ, удалось выяснить, что тяжелый редкоземельный металл Dy в результате быстрой закалки из расплава, полностью сохранил свою кристаллическую структуру, соответствующую кристаллической структуре литого диспрозия. Образец БЗ Dy-RQ не является текстурированным. Размер кристаллитов в БЗ диспрозии сильно уменьшился до уровня ста нанометров, в сравнении с размерами кристаллитов для литых образцов, которые составляют несколько микрон.

Найденное уменьшение размеров кристаллитов в быстрозакаленном Dy-RQ позволяет ожидать значительное изменение температур магнитных фазовых переходов в сравнении с литым Dy, аналогично тому, как было показано в §1.12, и работах [27,28].

§4.2. Магнитные и магнитотепловые свойства быстрозакаленного диспрозия

Для сравнения характеров температурных зависимостей МКЭ в микрокристаллическом и быстрозакаленном диспрозии были произведены измерения температурных зависимостей МКЭ для литого (микрокристаллического) диспрозия в магнитных полях с напряженностями 4, 6,

8, 10 и 12 кЭ в температурном диапазоне от 85 до 190 К [159,160], представленные на рисунке 3.2а.

Температурные зависимости МКЭ, измеренные в магнитных полях с напряженностями 4, 6, 8, 10 и 12 кЭ в температурном диапазоне от 80 до 190 К для быстрозакаленного диспрозия (Dy-RQ) представлены на рисунке 4.2б.

Общий вид температурных зависимостей МКЭ совпадает для Dy и Dy-RQ. Из рисунка 4.2. видно, что вид зависимости МКЭ сильно изменяется в зависимости от величины поля, в котором проводилось измерение.

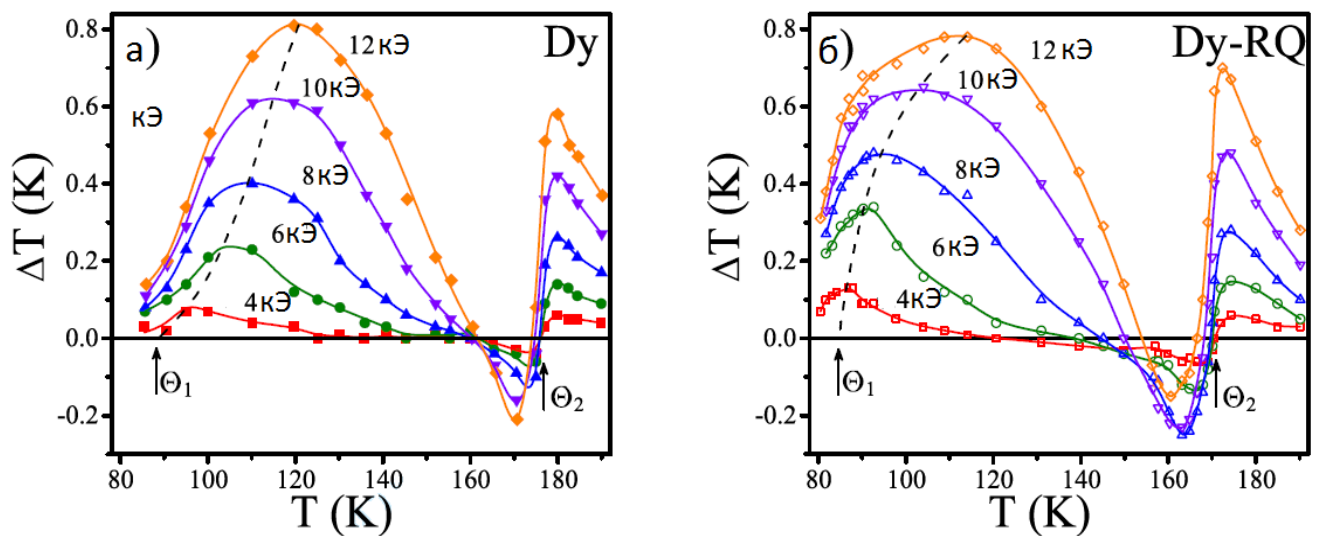


Рисунок 4.2. Температурные зависимости МКЭ nano- и микрокристаллического диспрозия в полях от 4 до 12 кЭ.

Для определения из температурных зависимостей МКЭ для Dy-RQ температур магнитных фазовых переходов θ_1 и θ_2 необходимо установить какие характерные области на зависимости МКЭ соответствуют магнитным фазовым переходам в диспрозии.

На рисунке 4.3а показана схематическая температурная зависимость намагниченности диспрозия в поле с величиной меньше критического, при котором в диспрозии еще существует ГАФМ структура. Так как, согласно формуле (1.17), МКЭ пропорционален производной намагниченности по температуре, взятой с обратным знаком, можно полагать, что температура левого

максимума на температурной зависимости МКЭ (температурой зависимости производной намагниченности по температуре, взятой с обратным знаком, рисунок 4.3б), будет соответствовать θ_1 , а температура, при которой происходит изменение знака МКЭ с отрицательного на положительный, температуре θ_2 .

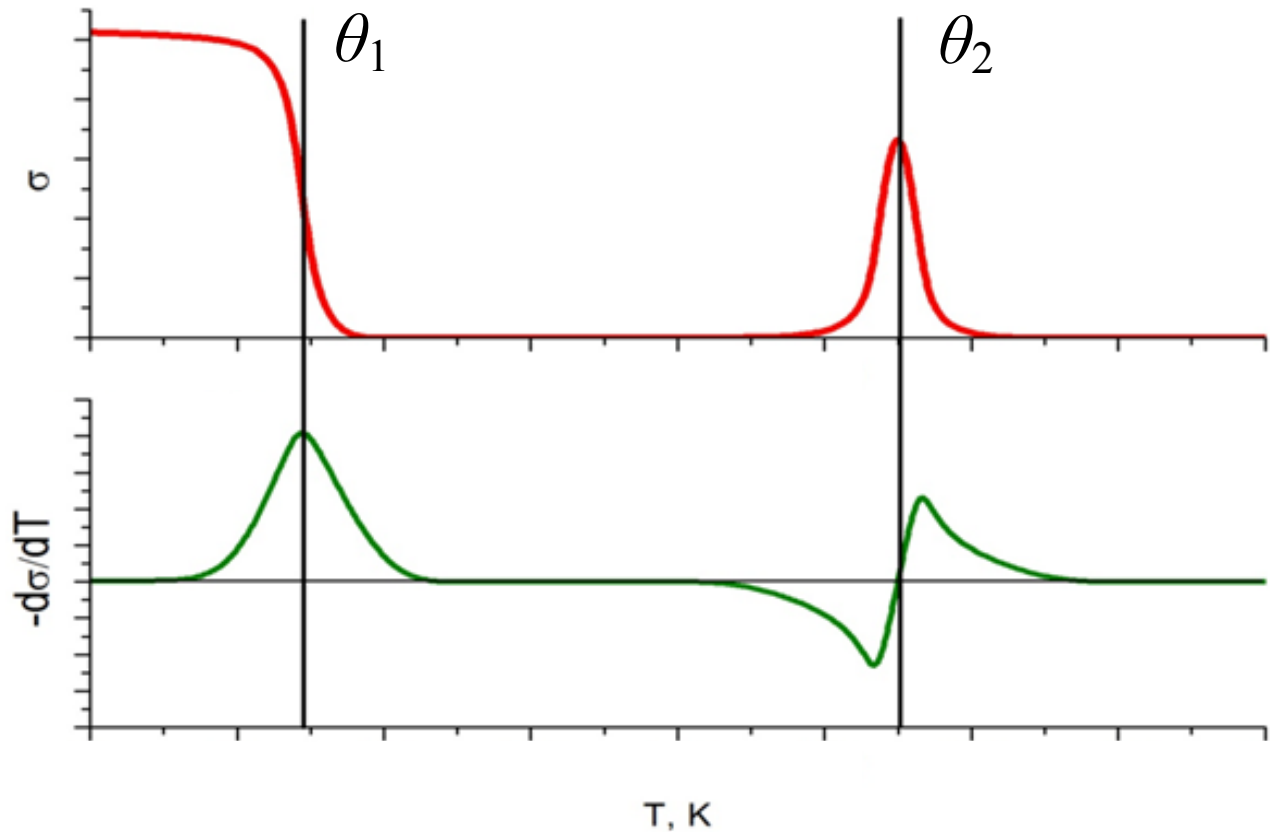


Рисунок 4.3. Схематическая зависимость намагниченности от температуры в диспрозии, и производная по температуре для данной зависимости.

Как уже было сказано выше, из рисунка 4.2 видно, что вид зависимости МКЭ сильно изменяется в зависимости от величины поля, в котором проводилось измерение. В связи с этим, для определения температур магнитных фазовых переходов θ_1 и θ_2 в нулевых полях, необходимо произвести экстраполяцию температур переходов θ_1 и θ_2 , определенных в различных полях.

Для определения точного значения температуры θ_1 с помощью уравнения $H = A \cdot (T/T_C - 1)/2$, где ($A = 17,2$ кЭ) была произведена экстраполяция к нулевому

значению поля (рисунок 4.4б), и установлено, что температура θ_1 в Dy-RQ составляет 83,2 К.

Температуру θ_2 можно определить как температуру, при которой МКЭ принимает нулевое значение в области роста МКЭ. Видно, что данная температура уменьшается с увеличением поля, и для определения точного значения температуры θ_2 была проведена экстраполяция аналогичная приведенной выше (рисунок 4.4а). Найдено, что температура θ_2 в быстрозакаленном Dy составляет 171 К. Таким образом, показано, что температуры магнитных фазовых переходов типа ферромагнетик-антиферромагнетик и антиферромагнетик-парамагнетик уменьшились в быстрозакаленном диспрозии по сравнению с поликристаллическим. Уменьшение температуры θ_2 составило около 8 К, смещение температуры θ_1 составило ~ 2 К в сторону низких температур.

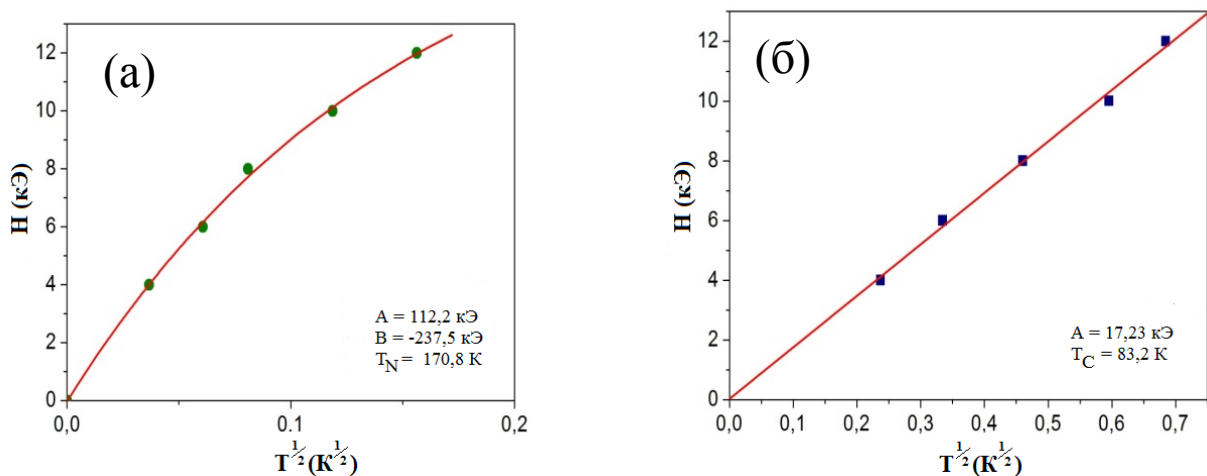


Рисунок 4.4. К определению температур θ_1 и θ_2 в нанокристаллическом диспрозии.

Для детального изучения МКЭ нанокристаллического Dy вблизи магнитных фазовых переходов были получены экспериментальные изотермы МКЭ при различных значениях температуры, которые показаны на рисунке 4.5. Изотермы МКЭ в области температур 78-100 К (фазовый переход ферромагнетик-антиферромагнетик) демонстрируют резкий рост величины МКЭ при возрастании

поля вплоть до величины 0,8 К (см. рисунок 4.5а). При температурах в интервале 110-150 К (антиферромагнетик) и при малых значениях магнитного поля появляется отрицательный МКЭ, который подавляется при росте магнитного поля (см. рисунок 4.5б). В области температур вблизи магнитного фазового перехода 160-165 К магнитное поле величиной 12 кЭ оказывается недостаточным для подавления отрицательного МКЭ. Показано, что максимальная величина отрицательного МКЭ в поликристаллическом диспрозии составляет 0,27 К и достигается в поле ~ 9 кЭ, при температуре около 165 К. Из рисунка 4.5в видно, что в области фазового перехода порядок-беспорядок с ростом температуры подавляется отрицательный МКЭ, и при температуре 175 К наблюдается второй максимум МКЭ $\Delta T = 0,74$ К. Рисунок 4.5г показывает, что в парамагнитной области температур МКЭ монотонно убывает.

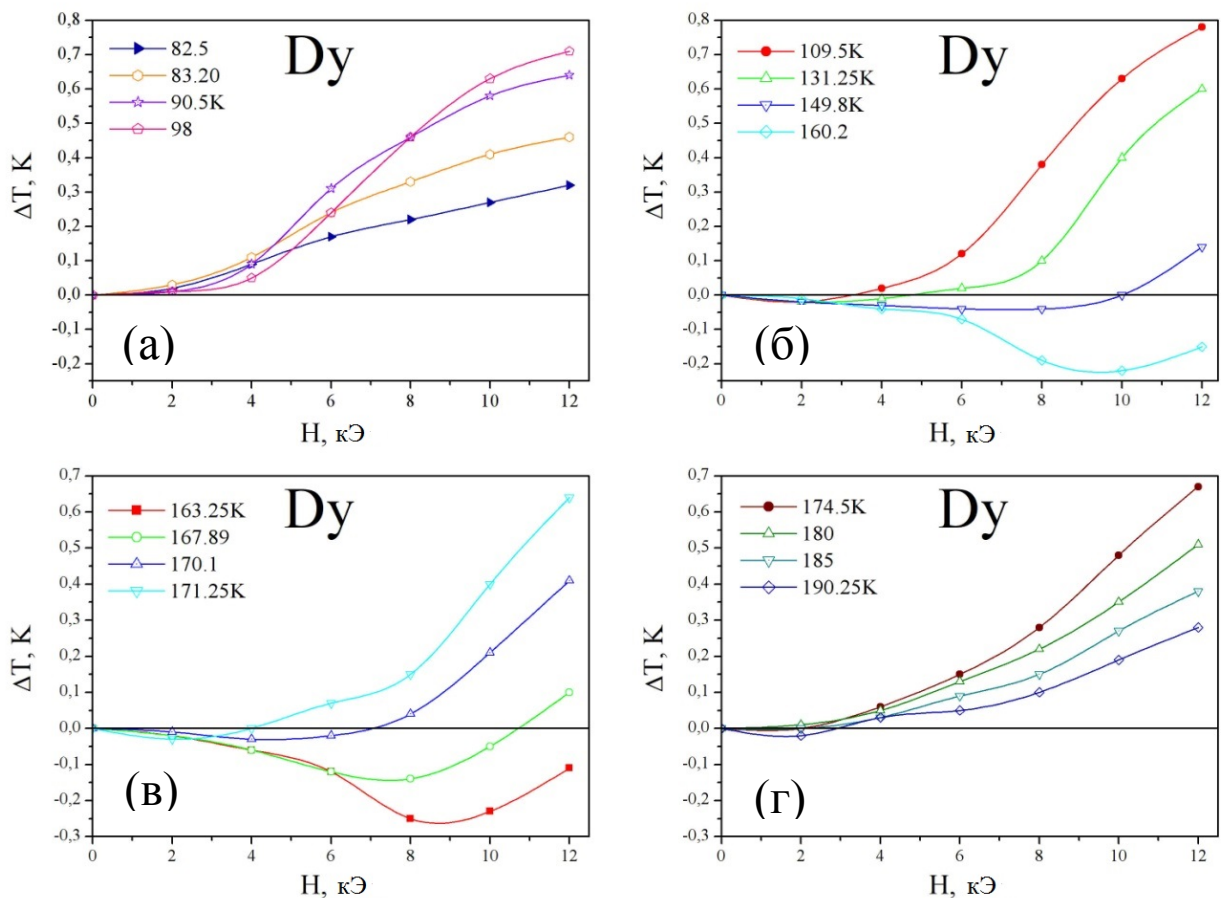


Рисунок 4.5. Экспериментальные изотермы МКЭ для нанокристаллического диспрозия.

Таким образом, показано, что в нанокристаллическом Dy-RQ максимум на температурной зависимости МКЭ в регионе от 80 до 160 К становится заметно шире и немного уже, чем соответствующий максимум в микрорасплавленном диспрозии для всех исследованных величин магнитного поля (см. рисунок 4.2). Максимум МКЭ Dy-RQ в регионе от 160 до 190 К заметно выше, чем в микрорасплавленном диспрозии также для всех исследованных величин магнитного поля. Кроме того увеличение абсолютного значения отрицательного МКЭ в температурном диапазоне от 150 до 175 К наблюдается в Dy-RQ. Температуры магнитных фазовых переходов в микрорасплавленном и нанокристаллическом диспрозии (Dy и Dy-RQ соответственно) приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2. Температуры магнитных фазовых переходов в микрорасплавленном и нанокристаллическом диспрозии

Образец	θ_1, K	θ_2, K	$\Delta\theta_1, \text{K}$	$\Delta\theta_2, \text{K}$
Dy	86	178.5	-	-
Dy-RQ	83	171	-3	-7.5

Таким образом, с использованием метода прямого измерения МКЭ показано, что образование нанокристаллического состояния в диспрозии в результате быстрой закалки из расплава приводит к существенному уменьшению температур магнитных фазовых переходов ФМ-ГАФМ и ГАФМ-ПМ. С точки зрения теории РККИ данный эффект можно объяснить следующим: обменное взаимодействие в РЗМ зависит не только от параметров кристаллической решетки, но и от координационного числа. При образовании нанокристаллического состояния среди общего числа атомов в кристаллитах увеличивается число атомов, находящихся на поверхности кристаллитов. Каждый атом, находящийся на поверхности кристаллита, имеет меньшее количество соседних атомов в ближайших координационных сферах и их обменное взаимодействие с окружающими атомами значительно уменьшается. Из этого

следует, что среднее на атом обменное взаимодействие в нанокристаллическом диспрозии также заметно уменьшается. Уменьшение величины обменного взаимодействия в каждом кристаллите нанокристаллического диспрозия приводит к уменьшению энергии тепловых колебаний (температуры), необходимой для разрушения данного магнитного порядка.

§4.3. Заключение к Главе 4

Были проведены исследования БЗ лент диспрозия. С помощью РСА и АСМ удалось выяснить, что тяжелый редкоземельный металл Dy в результате быстрой закалки из расплава полностью сохраняет свою кристаллическую структуру, соответствующую кристаллической структуре литого диспрозия. Образец БЗ Dy-RQ не является текстурированным. Размер кристаллитов в БЗ диспрозии сильно уменьшился до уровня ста нанометров в сравнении с размерами кристаллитов для литых образцов, которые составляют несколько микрон, что позволяет отнести полученный в результате быстрой закалки из расплава диспрозий к нанокристаллическим веществам.

С использованием метода прямого измерения МКЭ показано, что образование нанокристаллического состояния в диспрозии в результате быстрой закалки из расплава приводит к существенному уменьшению температур магнитных фазовых переходов ФМ-ГАФМ и ГАФМ-ПМ и небольшому увеличению абсолютной величины МКЭ в области фазового перехода ГАФМ-ПМ.

Основные результаты, представленные в данной главе, опубликованы в работах [159-163].

ГЛАВА 5. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ. ВЛИЯНИЕ БЫСТРОЙ ЗАКАЛКИ НА СТРУКТУРНЫЕ, МАГНИТНЫЕ И МАГНИТОТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ $Y_2Fe_{17-x}Mn_x$

§5.1. Структурные свойства быстрозакаленных соединений $Y_2Fe_{17-x}Mn_x$

Дифракционный анализ быстрозакаленных лент соединений $Y_2Fe_{17-x}Mn_x$ показал, что данные сплавы обладают гексагональной структурой типа Th_2Ni_{17} (пространственная группа $R6_3/mmc$), аналогично исходным поликристаллическим образцам. Анализ полученных диффрактограмм (см. рисунок 2.4 §2.3) показывает следующие свойства быстрозакаленных соединений. Во-первых, кристаллическая структура остается неизменной, но уменьшаются значения параметров a и c , а также объема кристаллической ячейки V (\sim на 0.3%) по сравнению с аналогичными параметрами для поликристаллических соединений. Значения вышеуказанных параметров для всех соединений подробно приводятся в таблице 5.1. Зависимость параметров a и c от концентрации Mn демонстрирует монотонное возрастание. При этом, параметр c для поликристаллических и быстрозакаленных соединений имеет крайне близкие значения, таким образом, отношение c/a уменьшается для быстрозакаленных соединений $Y_2Fe_{17-x}Mn_x$. Во-вторых, наблюдается ослабление интенсивностей пиков вместе с их уширением на диффрактограммах быстрозакаленных соединений $Y_2Fe_{17-x}Mn_x$. Уширение пиков указывает на наличие кристаллитов маленького размера. Средний размер кристаллитов (см. таблицу 5.1) был определен с помощью уравнения Шеррера [133] из найденных значений ширины пиков.

Таким образом, было показано, что соединения $Y_2Fe_{17-x}Mn_x$ изменяют размер кристаллитов после быстрой закалки. Важно также отметить, что средний

размер кристаллитов составляет менее 100 нм, что подтверждает, что быстрозакаленные ленты $Y_2Fe_{17-x}Mn_x$ являются нанокристаллическими.

Таблица 3.3. Параметры кристаллической решетки, размеры кристаллитов, температуры Кюри, и максимальные значения МКЭ для соединений $Y_2(Fe,Mn)_{17}$ и $Y_2(Fe,Mn)_{17-RQ}$ в поле 12 кЭ.

Сплав	a , нм	c , нм	V , нм ³	$\Delta V/V$, %	c/a	d , нм	T_C , К	ΔT , К
$Y_2Fe_{16}Mn_1$	0.8478	0.8317	0.5177	-	0.981	-	324	0.74
$Y_2Fe_{16}Mn_1-RQ$	0.8451	0.8318	0.5145	-0.62	0.984	53	330	0.56
$Y_2Fe_{14}Mn_3$	0.8471	0.8322	0.5172	-	0.982	-	250	0.21
$Y_2Fe_{14}Mn_3-RQ$	0.8454	0.8320	0.5150	-0.43	0.984	58	252	0.33
$Y_2Fe_{13}Mn_4$	0.8479	0.8344	0.5195	-	0.984	-	195	0.20
$Y_2Fe_{13}Mn_4-RQ$	0.8464	0.8344	0.5177	-0.35	0.986	55	200	0.22

§5.2. Магнитные и магнитотепловые свойства быстрозакаленных соединений $Y_2Fe_{17-x}Mn_x$

Зависимости МКЭ для поликристаллических и быстрозакаленных соединений $Y_2Fe_{17-x}Mn_x$ показаны на рисунке 5.1. Можно заметить, что все образцы показывают широкий пик на кривых $\Delta T(T)$, что является хорошей характеристикой для применения в магнитных рефрижераторах. Так как максимальные значения ΔT достигаются при температурах $T \sim T_C$, то можно определить значения T_C по максимуму $\Delta T(T)$. Значения, найденные для поликристаллических образцов, хорошо согласуются со значениями, полученными из данных по намагниченности [164]. Температуры Кюри быстрозакаленных соединений $Y_2Fe_{17-x}Mn_x$ имеют несколько большие значения (\sim на 5 К) в сравнении с поликристаллическими соединениями [128].

Обнаружена следующая зависимость: T_C уменьшается при увеличении концентрации Mn, как для поликристаллических, так и для быстрозакаленных соединений $Y_2Fe_{17-x}Mn_x$. Наименьшее значение T_C для быстрозакаленных образцов обнаружено у соединения $Y_2Fe_{13}Mn_4$ (~ 200 К).

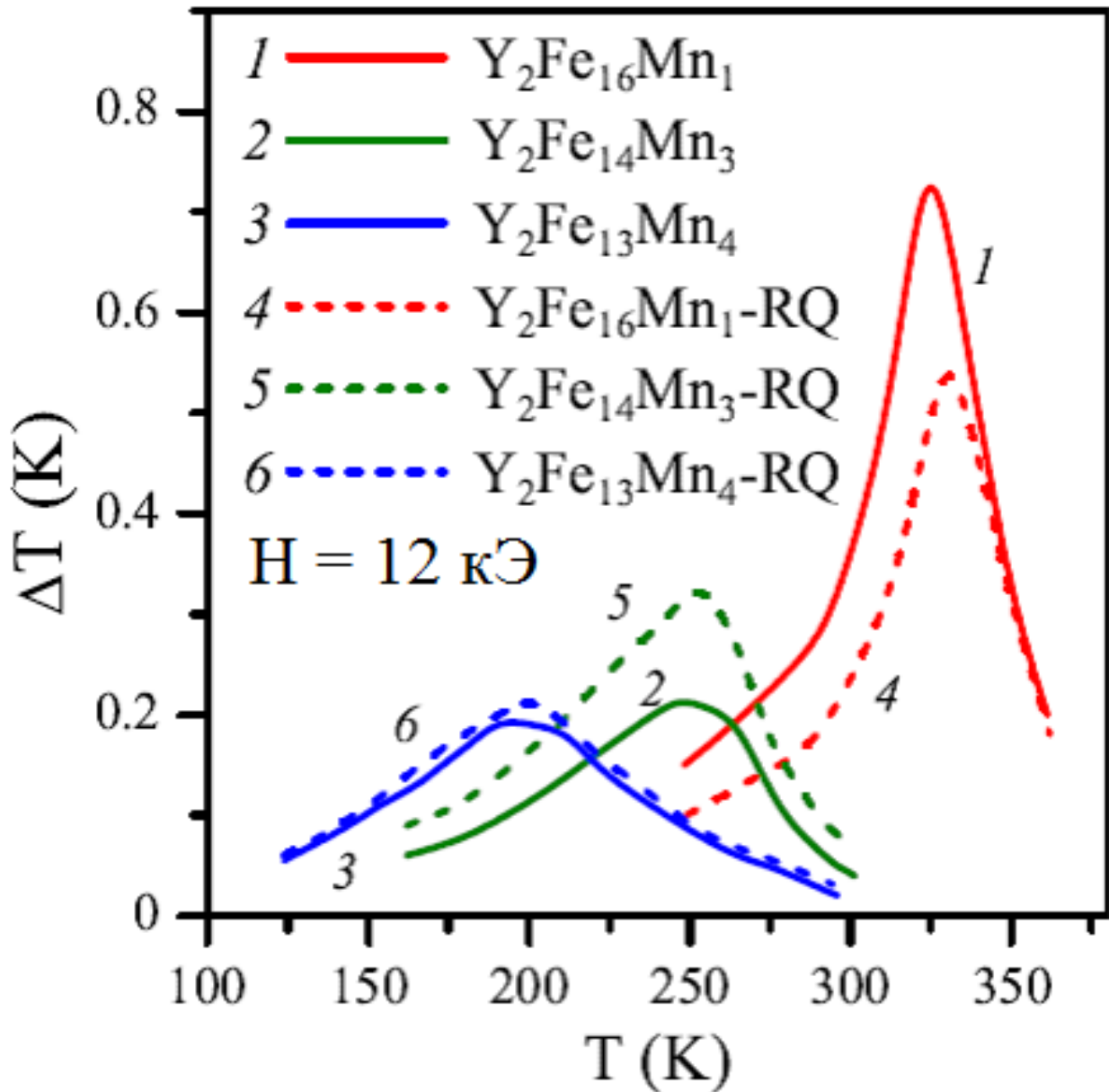


Рисунок 5.1. Температурные зависимости МКЭ для соединений $Y_2(Fe,Mn)_{17}$ и $Y_2(Fe,Mn)_{17}$ -RQ в магнитном поле 12 кЭ.

Наибольшее значение МКЭ ($\Delta T = 0,74$ К) было получено для поликристаллического соединения $Y_2Fe_{16}Mn_1$. Увеличение концентрации Mn ведет к уменьшению величины МКЭ. В быстрозакаленном $Y_2Fe_{16}Mn_1$ значение

МКЭ уменьшилось приблизительно на 0,2 К в сравнении с поликристаллическим соединением. Обратный эффект от быстрой закалки наблюдается для соединений $Y_2Fe_{14}Mn_3$ и $Y_2Fe_{13}Mn_4$. Из таблицы 5.1 и графика на рисунке 5.1 видно, что МКЭ в указанных соединениях возрастает после быстрой закалки.

Известно, что с одной стороны, присутствие межзеренных границ в сплавах уменьшает МКЭ, но с другой стороны, сплавы с большими размерами зерен могут обладать большим МКЭ, чем сплавы с меньшими размерами зерен [165]. Отсюда явно следует, что размер зерен в сплавах – один из факторов, который влияет на величину МКЭ. Другие факторы, такие как однородность компонента и межзеренные границы в сплавах также должны приниматься во внимание. Предполагается, что в случае исследованных составов их магнитокалорические свойства являются следствием вышеназванных причин. Изменение значений МКЭ в лентах связано с более однородной структурой быстрозакаленных сплавов.

§5.3. Заключение к Главе 5

С помощью РСА было показано, что соединения $Y_2Fe_{17-x}Mn_x$ изменяют размер кристаллитов после быстрой закалки, а средний размер кристаллитов составляет менее 100 нм, что подтверждает, что быстрозакаленные ленты $Y_2Fe_{17-x}Mn_x$ являются нанокристаллическими.

Установлено сильное влияние на величину МКЭ в БЗ состоянии. Температура Кюри уменьшается при увеличении концентрации Mn как для поликристаллических, так и для быстрозакаленных соединений $Y_2Fe_{17-x}Mn_x$. Повышение значений МКЭ в БЗ лентах связано с более однородной структурой быстрозакаленных образцов.

Основные результаты, представленные в данной главе, опубликованы в работах [128,166].

ВЫВОДЫ

1. Показано, что в монокристалле $Tb_{0,2}Gd_{0,8}$ МКЭ при T_C достигает гигантских значений ~ 19 К в поле 140 кЭ. Обнаружен не зависящий от направления магнитного поля относительно кристаллографических осей магнитоупругий вклад в МКЭ в области температуры Кюри. Вращательный МКЭ полностью определяет разницу в температурных зависимостях МКЭ для трудного и лёгкого направления при $T < T_C$.

2. Показано, что линейная зависимость ΔT от $H^{2/3}$ хорошо описывает поведение МКЭ в монокристалле $Tb_{0,2}Gd_{0,8}$ в полях менее 40 кЭ. Таким образом, термодинамическое уравнение Ландау-Гинзбурга применимо для описания зависимости ΔT как функции магнитного поля в полях менее 40 кЭ в данном сплаве. Также показано, что в сильных магнитных полях от 40 до 140 кЭ выполняется прямая пропорциональность ΔT величине $H^{2/5}$. Линейная зависимость ΔT от $H^{2/5}$ выполняется только в случае учёта слагаемого пропорционального шестой степени намагниченности в термодинамическом потенциале. Установлено, что в сильных магнитных полях от 40 до 140 кЭ вблизи T_C в монокристаллах $Tb_{0,2}Gd_{0,8}$ и $Tb_{0,1}Gd_{0,9}$ наблюдается линейная зависимость намагниченности от $H^{1/5}$, что подтверждает вывод о необходимости учёта слагаемого пропорционального шестой степени намагниченности в термодинамическом потенциале.

3. Из совпадения расчётных данных по температурной зависимости констант МКА и соответствующей теоретической кривой следует справедливость одноионной теории Каллена для описания МКА в монокристаллах $Tb_{0,2}Gd_{0,8}$ и $Tb_{0,1}Gd_{0,9}$ в сильных магнитных полях до 140 кЭ в области температур $T < T_C$.

4. Обнаружена гигантская линейная и объемная магнитоупругость в области гелиевых и комнатных температур в монокристалле $Tb_{0,2}Gd_{0,8}$, определены магнитоупругострикционные константы и их температурные зависимости. Температурные зависимости магнитоупругострикционных констант позволяют сделать

вывод, что в области низких температур магнитострикция обусловлена как магнитокристаллическим, так и обменным взаимодействием, а магнитострикция парапроцесса вблизи T_C обусловлена двухионным обменным взаимодействием и является сильно анизотропной вследствие резкой зависимости обменного взаимодействия от межатомного расстояния вдоль оси c .

5. Установлено, что МКЭ в БЗ Dy проявляется в широком интервале температур от 80 до 200 К, и обладает значениями, мало отличающимися от значений в микрокристаллическом Dy. Это можно объяснить тем, что изменение магнитной энтропии при переходе геликоидальный антиферромагнетизм-ферромагнетизм определяется её изменением в нанокристаллических областях менее 100 нм. Установлено существенное уменьшение температур магнитных фазовых переходов в БЗ Dy по сравнению с микрокристаллическим. Обнаружено, что в результате быстрой закалки из расплава тип и параметры кристаллической решетки Dy сохраняются, а размер кристаллитов уменьшается на 2 порядка.

6. Установлено сильное влияние БЗ состояния на величину МКЭ в интерметаллических соединениях $Y_2Fe_{17-x}Mn_x$. Влияние быстрой закалки на величину МКЭ в соединениях $Y_2Fe_{17-x}Mn_x$ можно объяснить большей однородностью структуры в БЗ состоянии. Обнаружено, что тип кристаллической решетки интерметаллических соединений $Y_2Fe_{17-x}Mn_x$ сохраняется в результате быстрой закалки из расплава, при этом параметры кристаллической решетки, объем элементарной ячейки и размер кристаллитов уменьшаются. Установлено увеличение температур магнитных фазовых переходов в БЗ соединениях $Y_2Fe_{17-x}Mn_x$ по сравнению с микрокристаллическими.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Белов К.П. Магнитотепловые явления в редкоземельных магнетиках // М.: Наука.– 1990. – 96 с.
- [2] Никитин С.А. Магнитные свойства редкоземельных металлов и их сплавов. // М.: Издательство Московского университета. – 1989. – 248 с.
- [3] Тейлор К., Дарби М. Физика редкоземельных соединений // М.: Мир. – 1974. – 374 с.
- [4] Савицкий Е.М., Терехова В.Ф., Наумкин О.П. Физико-химические свойства редкоземельных металлов скандия и иттрия // *УФН.* - 1963. – Т. 79. – Вып. 2. – С. 263.
- [5] Darnell F.J., Moore E.P. Crystal Structure of Dysprosium at Low Temperatures // *J. Appl. Phys.* – 1963. – Vol. 34 – P. 1337.
- [6] Gschneidner K.A., Pecharsky V.K., Tsokol A.V. Recent developments in magnetocaloric materials // *Rep. Progr. Phys.* – 2005. – Vol. 68. – P. 1479-1539.
- [7] Andreenko A.S., Belov K.P., Nikitin S.A., Tishin A.M. REVIEWS OF TOPICAL PROBLEMS: Magnetocaloric effects in rare-earth magnetic materials // *Sov. Phys. USP.* – 1989. – Vol. 32. – P. 649-664.
- [8] Tishin A.M., Spichkin Y.I. The magnetocaloric effect and its applications // Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia. – 2003. – 480 p.
- [9] Nikitin S.A., Andreenko A.S., Zvezdin A.K., Popkov A.F. Orientational phase-transitions in range of curie-point in rare-earth element terbium-gadolinium alloys // *Bull. Acad. Sci. USSRPhys. Ser.* – 1980. – Vol. 44(7). –P. 14.
- [10] Nikitin S.A., Andreenko A.S., Zvezdin A.K., Popkov A.F. Orientational phase transitions in the vicinity of the Curie point in terbium-gadolinium alloys // *Sov. Phys. JETP.* – 1979. – Vol. 49. – P. 1090.
- [11] Nikitin S.A., Andreenko A.S., Chuprikov G.E. Magneto-caloric effect and magnetic-properties of terbium-gadolinium alloys // *Vestn. Mosk. Univ. Ser. 3.*

- 1981. – Vol. 22. – P. 64.
- [12] Nikitin S.A., Tishin A.M., Redko S.V. Magnetocaloric effect in Tb and Tb-Gd alloys single crystals // *Phys. Met. Metallogr.* – 1988. – Vol. 66. – P. 77.
- [13] Gschneidner Jr K.A., Pecharsky A.O., Pecharsky V.K., Lograsso T.A., Schlagel D.L. Rare Earth and Actinides: Science // Technology and Applications IV ed. R.G. Bautista and B. Mishra (Warrendale, PA: The Minerals, Metals and Materials Society). – 2000. – P. 63.
- [14] Long Y., Zhou S.Z. and Zhao J. Study of the Thermo-magnetic Effect of Gd-Tb Alloys at Near Room Temperature // *Chinese Sci. Bull.* – 1994. – Vol. 39. – P. 367.
- [15] Xiyan Z., Ling Y., Shijie Z., Linlin Q., Zhinong L. Room-Temperature Magnetic Refrigerate System Gadolinium-Terbium-Neodymium // *Mater. Trans.* – 2001. – Vol. 42. – P. 2622.
- [16] Burov I.V., Terekhova V.F., Savitskii E.M. Alloys of Gadolinium with Terbium and Erbium // *Zh. Neorg. Khim.* – 1964. – Vol. 9. – P. 2036-2038.
- [17] Deportes J., Givord D., Lemair R., Nagai H. Long period superlattices due to ordering of pairs of substitution atoms in RM_5 Haucke phases // *J. Less. Comm. Met.* – 1975. – Vol. 40. – P. 299-304.
- [18] Saito H., Takahashi M., Wakiyama Y. Magnetic properties and structure change from tetragonal to hexagonal for the rapidly quenched $SmTiFe_{11}$ alloy ribbons // *J. Appl. Phys.* – 1988. – Vol. 64(10). – P. 5965-5967.
- [19] Андреев А.В., Дерягин А.В., Задворкин С.М. и др. Магнитные и магнитоупругие свойства монокристаллов соединений R_2Fe_{17} ($R=Y, Gd, Tb, Dy, Er, \text{ и } Tm$) // В сборнике "Физика Магнитных Материалов" под ред. Д.Д. Мишина. - Калининский Гос. Университет. – 1985. – С. 21-49.
- [20] Garcia-Landa B., Algarabel P.A., Ibara M.R., Kayzel F.E., Ahn T.H., Franse J.J.M. Magnetization measurements on R_2Fe_{17} single crystals // *J. Magn. Mater.* – 1995. – Vol. 140-144. – P. 1085-1986.
- [21] Kou X.C., de Boer F.R., et. al. Magnetic anisotropy and magnetic phase transition in R_2Fe_{17} with $R=Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm$ and Lu //

- J. Magn. Magn. Mater.* – 1998. – Vol. 177. – P. 1002-1007.
- [22] Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства // *Успехи Химии.* – 2005. – Т. 74. – С. 539.
- [23] Moriarty P. Nanostructured materials // *Rep. Prog. Phys.* – 2001. – Vol. 64. – P. 297.
- [24] Гусев А.И., Рампель А.А. Нанокристаллические материалы // М.: Физматлит. – 2001. – 224 с.
- [25] Елисеев А.А., Лукашин А.В. Физические свойства веществ в нанокристаллическом состоянии. // М.: Изд-во Московского Университета. – 2007. – 451 с.
- [26] Афремов Л.Л., Белоконь В.И., Кириенко Ю.В., Нефедов К.В. Магнитные свойства нанодисперсных магнетиков. // Владивосток: изд-во Дальневосточного фед. Университета. – 2010. – С. 110-118.
- [27] Карпенков Д.Ю., Карпенков А.Ю., Скоков К.П., Семенова Е.М., Смирнов Р.Ф., Пастушенков Ю.Г. Магнитокалорический эффект в микро- и нанокристаллических сплавах $RFe_{11}Ti$ // *Вестник ТвГУ, Серия «Физика».* – 2009. – Т. 3. – Вып. 4. – С. 5.
- [28] Skokov K.P., Koshkid'ko Yu.S., Karpenkov D.Yu., Karpenkov A.Yu., Semenova E.M., Pastushenkov Yu.G. Magnetocaloric Effect in Micro- and Nanocrystalline $TbFe_{11}XTi$ Intermetallic Compounds // *Journal of Physics: Conference Series.* – 2009. – Vol. 144. – P. 012087.
- [29] I.A. Pelevin, I.S. Tereshina, G.S. Burkhanov, S.V. Dobatkin, T.P. Kaminskaya, D.Yu. Karpenkov. Development of nanostructured magnetic materials based on high-purity rare-earth metals and study of their fundamental characteristics // *Physics of the Solid State.* – 2014. – Vol. 9(56). – P. 1778–1784.
- [30] Вонсовский С.В. Магнетизм. // М.: Издательство Наука. – 1971. – 1032 с.
- [31] Enz U. Spin configuration and magnetization process in dysprosium // *Physica.* – 1960. – Vol. 26, P. 698-699.

- [32] Белов К.П., Левитин Р.З., Никитин С.А. Ферро- и антиферромагнетизм редкоземельных металлов // *УФН*. – 1964. – Т. 82. – Вып. 3. – С. 449.
- [33] Вонсовский С.В., Туров Е.А. Об обменном взаимодействии валентных и внутренних электронов в кристаллах (s-d-обменная модель переходных кристаллов) // *ЖЭТФ*. – 1953. – Т. 24, С. 419-428.
- [34] Kasuya T. A Theory of Metallic Ferro- and Antiferromagnetism on Zener's Model // *Progr. Theor. Phys.* – 1956. – Vol. 16. P. 45-47.
- [35] Yosida M. Magnetic Properties of Cu-Mn Alloys // *Phys. Rev.* – 1957. – Vol. 106, P. 893.
- [36] Rudermann J., Kittel C. Indirect Exchange Coupling of Nuclear Magnetic Moments by Conduction Electrons // *Phys. Rev.* – 1954. Vol. 96. – P. 99.
- [37] Неель Л. Антиферромагнетизм, М.: Изд-во иностр. лит. – 1956. – 650 с.
- [38] Никитин С.А., Васильковский В.А., Ковтун Н.М., Куприянов А.К., Островский В.Ф. Исследования сверхтонких полей на ядрах Fe^{57} в соединениях $\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}\text{Fe}_2$ // *ЖЭТФ*. – 1975, Т. 68. – Вып. 2, С. 577-580.
- [39] Fujii H., Sun H. Interstitially modified intermetallics of rare earth-3d elements // *Handbook of Magnetic Materials, ed. K.H.J. Buschow, ser. Ferromagnetic materials.* – 1995. – Vol. 9. – Ch. 3. – P. 304-404.
- [40] Buschow K.H.J. Novel permanent magnet materials // *Handbook, Supermagnets: Hard magnetic materials, ed. G.J. Long, F. Grandjean, ser. C, Kluwer Academic.* – 1991. – Vol. 331. – Ch. 4 – P. 49-67.
- [41] Никитин С.А., Бислиев А.М. Эффективные обменные поля в соединениях редкоземельных металлов с железом типа RFe_2 и RFe_3 // *ФТТ*. – 1973. – Т. 15. – Вып. 12. – С. 3681-3683.
- [42] Radwanski R.J., Franse J.J.M., Verhoer R. Magnetic interaction in 3d-4f compounds // *J. Magn.Magn.Mater.* – 1990. – Vol. 83. – № 1. – P. 127-129.
- [43] Belorizky E., Fremy M.A., Givord D., Li H.S. Evidence in rare-earth (R) – transition metal (M) intermetallics for a systematic dependence of R-M exchange interaction on nature of the R atom // *J. Appl.Phys.* – 1987. – Vol. 61. – № 8. – P. 3971-3973.

- [44] Cadogan J.M., Coey J.M.D., Gavigan J.P., Givord D., Li H.S. Exchange and CEF interactions in $R_2Fe_{14}B$ compounds // *J. Appl.Phys.* – 1987. – Vol. 61. – № 8. – P. 3974-3976.
- [45] Li J.P., de Boer F.R., de Chatel P.F., Coehoorn R., Bushow K.H.J. On the $4f-3d$ exchange interaction in intermetallic compounds // *J. Magn.Magn.Mater.* – 1994. – Vol. 132. – P. 159-179.
- [46] Тикадзуми С. Физика ферромагнетизма. Магнитные характеристики и практическое применение // М.: Мир. – 1987. – 420 с.
- [47] Darby M.I., Isaac E.D. Magnetocrystalline anisotropy of ferro- and ferrimagnetics // *IEEE Trans.magn.* – 1974. – Vol. 10(2). – P. 259-304.
- [48] Кринчик Г.С. Физика магнитных явлений // М.: Изд. Московского Университета. – 1976. – 367 с.
- [49] Белов К.П. Упругие, тепловые и электрические явления в ферромагнитных материалах // М.-Л.: Государственное издательство технико-теоретической литературы. – 1951. – 256 с.
- [50] Kamantsev A.P., Koledov V.V., Mashirov A.V., Dilmieva E.T., Shavrov V.G. et al. Magnetocaloric Effect of Gadolinium at Adiabatic and Quasi-Isothermal Conditions in High Magnetic Fields // *Solid State Phenomena.* – 2015. – Vol. 233-234. – P. 216-219.
- [51] Терешина И.С., Политова Г.А., Четырбоцкий В.А. и др. Влияние гидрирования на магнитострикцию и магнитокалорический эффект в монокристалле гадолиния // *Физика твердого тела.* – 2019. – Т. 61. – № 2. – С. 230-233.
- [52] Шавров В.Г., Каманцев А.П., Коледов В.В., Маширов А.В., Дильмиева Э.Т. и др. Свойства метамагнитного сплава $Fe_{48}Rh_{52}$ в сильных магнитных полях // *Изв. РАН, сер. Физ.* – 2015. – Т. 79. – Вып. 9. С. 1230-1232.
- [53] Kazakov A.P., Prudnikov V.N., Granovsky A.B., Zhukov A.P., et al. Direct measurements of field-induced adiabatic temperature changes near compound

- phase transitions in Ni-Mn-In based Heusler alloys // *Appl. Phys. Lett.* – 2011. – V. 98(13). – P. 131911.
- [54] Weiss P. and Piccard A. Le phenom`ene magnetocalorique // *J. Phys. (Paris)*. – 1917. – 5th Ser. 7. – P. 103-109.
- [55] Smith A. Who discovered the magnetocaloric effect? // *A. EPJ H.* – 2013. – Vol. 38. – P. 507-517.
- [56] Weiss P. and Piccard A. Sur un nouveau phenom`ene magnetocalorique // *Comptes Rendus*. – 1918. – Vol. 166. – P. 352-354.
- [57] Weiss P. Le phenom`ene magnetocalorique // *J. Phys. Radium*. – 1921. – Vol. 2. – P. 161-182.
- [58] Weiss P. and Forrer R. Phenom`ene magnetocalorique. Aimantation apparent et aimantation vraie // *Comptes Rendus*. – 1924. – Vol. 178. – P 1448-1452.
- [59] Weiss P. and Forrer R. Aimantation et phenom`ene magnetocalorique du nickel // *Ann. Phys. (Paris)*. – 1926 – Vol. 5. – P. 153-213.
- [60] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Часть 1. Издание 3-е. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит. – 1976. – 584 с.
- [61] Kuz'min M.D., Tishin A.M. Magnetocaloric effect. Part 1: An introduction to various aspects of theory and practice // *Cryogenics*. – 1992. – Vol. 32. – Iss. 6. – P. 545-558.
- [62] Kuz'min M.D., Tishin A.M. Magnetocaloric effect Part 2: Magnetocaloric effect in heavy rare earth metals and their alloys and application to magnetic refrigeration // *Cryogenics*. – 1993. – Vol. 33. – Iss. 9. – P. 868-882.
- [63] Вонсовский С.В. Температурная зависимость магнитной анизотропии монокристалла кобальта // *ЖЭТФ*. – 1938. – Т. 8. – Вып. 10-11. – С. 1104.
- [64] Киренский Л.В. Магнито-термический эффект при вращении ферромагнитного монокристалла в магнитном поле // Дисс. канд. физ.-мат. наук. Москва. – 1939. – 39 с.
- [65] Akulov N.S., and Kirensky L.W. Über einen neuen magnetokalorischen effekt // *J. Phys. USSR*. – 1940. – Vol. 3. – P. 31-34.

- [66] Ивановский В.И. Магнетокалорический эффект кобальта в области полей вращения // *ФММ.* – 1959. – Т. 7. – Вып. 1. – С. 29.
- [67] Белов К.П., Талалаева Е.В., Черникова Л.А., Иванова Т.И., Ивановский В.И., Казаков Г.В. Наблюдения процесса переориентации спинов с помощью магнетокалорического эффекта // *ЖЭТФ.* – 1977. – Т. 72. – Вып. 2. – С. 586-591.
- [68] Никитин С.А., Талалаева Е.В., Черникова Л.А., Чуприков Г.Е., Иванова Т.И., Казаков Г.В., Ярхо Г.А. Особенности магнитного поведения и магнетокалорический эффект в монокристалле гадолиния // *ЖЭТФ.* – 1978. – Т. 74. – Вып. 1. – С. 205-213.
- [69] Андрееенко А.С. Магнетокалорический эффект и магнитные свойства редкоземельных сплавов и соединений на основе тербия // Дисс. канд. физ.-мат. наук. Москва. – 1978. – 149 с.
- [70] Тишин А.М. Магнетокалорический эффект в тяжелых редкоземельных металлах и их сплавах // Дисс. канд. физ.-мат. наук. Москва. – 1988. – 178 с.
- [71] Никитин С.А., Андрееенко А.С., Звездин А.К., Попков А.Ф. Ориентационные фазовые переходы в окрестности точки Кюри в редкоземельных сплавах тербий - гадолиний // *Изв. АН СССР.* – 1980. – Т. 44. – С. 1343.
- [72] Андрееенко А.С., Звездин А.К., Никитин С.А., Попков А.Ф. Ориентационные фазовые переходы в окрестности точки Кюри в сплавах тербий-гадолиний // *ЖЭТФ.* – 1979. – Т. 76. – Вып. 6. – С. 2158-2165.
- [73] Белов К.П., Звездин А.К., Кадомцева А.М., Левитин Р.З. Ориентационные переходы в редкоземельных магнетиках // М.: Наука. – 1979. – 317 с.
- [74] Белов К.П., Звездин А.К., Кадомцева А.М. и др. Переходы спиновой переориентации в редкоземельных магнетиках // *УФН.* – 1976. – Т. 119. – Вып. 3. – С. 447-466.

- [75] Андреевко А.С., Белов К.П., Никитин С.А., Тишин А.М. Магнитокалорический эффект в редкоземельных магнетиках // *УФН.* – 1989. – Т. 158. – Вып. 4, С.553-579.
- [76] Архаров А.М., Белов К.П., Брандт Н.Б., Никитин С.А., Андреевко А.С., Жердев А.А., Рабочее тело магнитной холодильной машины, А.с. 1021889, 1983.
- [77] Архаров А.М., Белов К.П., Брандт Н.Б., Никитин С.А., Андреевко А.С., Жердев А.А., Способ изменения температуры рабочего тела магнитной холодильной машины., А.с. 1021890, 1983.
- [78] Kuz'min M.D., Tishin A.M. Magnetic refrigerants for the 4.2-20 K region: garnets or perovskites? // *J. Phys. D: Appl. Phys.* –1991. – Vol. 24. – P. 2039-2044.
- [79] Бабкин Е.В., Уринов Х.О. Магнитокалорический эффект в тонких магнитных пленках // *ФТТ.* – 1987. – Т. 29. – С. 236-238.
- [80] Бабкин Е.В. Тепловые и диэлектрические свойства кристалла магнетита вблизи температуры Вервея // *ФТТ.* – 1987. – Т. 29. – С. 226-228.
- [81] Бабкин Е.В., Уринов Х.О. Температурные явления в пленках с поверхностной анизотропией // *ФТТ.* – 1990. – Т. 32. – С. 2623-2626.
- [82] Бабкин Е.В., Уринов Х.О. Анизотропия магнитокалорического эффекта в ферромагнитных кристаллах // *ФТТ.* – 1990. – Т. 32. – С. 2025-2028.
- [83] Бабкин Е.В., Яровая О.В. Магнитокалорический эффект в одноосных ферромагнетиках в области ориентационного фазового перехода // *ФТТ.* – 1993. – Т. 35. – С. 1101-1104.
- [84] Mason W.P. Derivation of Magnetostriction and Anisotropic Energies for Hexagonal, Tetragonal, and Orthorhombic Crystals // *Phys.Rev.* – 1954. – Vol. 96. – P. 302.
- [85] Гусев А.А. Квантовая теория магнитострикции // *ДАН СССР.* – 1954. – Т. 98. – С. 749.
- [86] Slonezewski J.C. Theory of Magnetostriction in Cobalt-Manganese Ferrite // *Phys.Rev.* – 1961. – Vol. 122. – P. 1367.

- [87] Tsuya N. Theory of Magnetostriction and g Factor in Ferrites // *J. Appl.Phys.* – 1958. – Vol. 29. – P. 449.
- [88] Kanamori K. Magnetism, v.1 // Aoad.Press., N.Y. – 1963. – 127 p.
- [89] Callen E. and Callen H. Magnetostriction, Forced Magnetostriction, and Anomalous Thermal Expansion in Ferromagnets // *Phys. Rev.* – 1965. – Vol. 139. – P. A455.
- [90] Callen E., Clark A.E., de Savage B., Coleman W., Callen H. Magnetostriction in Cubic Néel Ferrimagnets, with Application to YIG // *Phys. Rev.* – 1963. – Vol. 130. – P. 1735.
- [91] Callen E. Magnetostriction // *J. Appl.Phys.* – 1968. – Vol. 39. – P. 519.
- [92] Clark A.E., de Savage B.F., Bozorth R. Anomalous Thermal Expansion and Magnetostriction of Single-Crystal Dysprosium // *Phys. Rev.* – 1965. – Vol. 138 – P. A216.
- [93] Clark A.E., de Savage B.F., and Callen E.R. Magnetostriction of Single-Crystal Dysprosium, Gadolinium Iron Garnet, and Dysprosium Iron Garnet // *J. Appl.Phys.* – 1964. – Vol. 35. – P. 1028.
- [94] Burkhanov G.S., Chzhan V.B., Politova G.A., Cwik J., Kolchugina N.B., Tereshina I.S.. Multifunctional phenomena in sublimated dysprosium in high magnetic fields: The magnetocaloric effect and magnetostriction // *Doklady Physics.* – 2016. – Vol. 61(4):168. – P. 171.
- [95] Dan'kov S.Yu., Tishin A.M., Pecharsky V.K., Gschneider K.A. Magnetic phase transitions and the magnetothermal properties of gadolinium // *Phys. Rev. B.* – 1998. – Vol. 57. – P. 3478.
- [96] Darnell F.J, Cloud W.H. Magnetization of Gadolinium near Its Curie Temperature // *J. Appl. Phys.* – 1964. – Vol. 35. – P. 935.
- [97] Herz R. and Kronmuller H. Field-induced magnetic phase transitions in dysprosium // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1978. – Vol. 9. – P. 273-275.
- [98] Chernysov A.S., Tsokol A.O., Tishin A.M., et al. Magnetic and magnetocaloric properties and the magnetic phase diagram of single-crystal dysprosium // *Phys. Rev. B.* – 2005. – Vol. 71. – P. 184410.

- [99] Gschneidner K.A., Jr. Rare Earth Alloys // Van Nostrand Publishing, Amsterdam. – 1961.
- [100] Domagala R.F., Rausch J.J., and Levinson D.W. The system Y-Fe, Y-Ni, Y-Cu // *Trans. ASM.* – 1961. – Vol. 53. P. 139-155.
- [101] Dwight A.E. Factors controlling the occurrence of Laves phases and AB-compounds among transition elements // *Trans. ASM.* – 1961. – Vol. 53. P. 479-500.
- [102] Кудреватых Н.В. Спонтанная намагниченность, магнитокристаллическая анизотропия и анизотропная магнитострикция редкоземельных соединения на основе железа и кобальта // Дисс. докт. физ.-мат. наук. Екатеринбург. – 1994. – 377 с.
- [103] Fujii H., Sun H. Interstitially modified intermetallics of rare earth-3d elements // *Handbook of Magnetic Materials*, ed. K.H.J. Buschow, ser. *Ferromagnetic materials.* – 1995. – Vol. 9. – Ch. 3. – P. 304-404.
- [104] Sun H., Coey J.M.D., Otani Y., Hurley D.P.F. Magnetic properties of a new series of rare-earth iron nitrides: $R_2Fe_{17}N_y$ ($y \sim 2.6$) // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 1990. – Vol. 2. – P. 6465-6470.
- [105] Хохолков А.Г. Влияние многодоменного состояния на температурные зависимости намагниченности и аномальный эффект Холла в интерметаллидах $R_2Fe_{14}B$, $Y_2(Fe,Co)_{17}$ и $Er(Fe,Co)_{11}Ti$ // Дисс. канд. физ.-мат. наук. Тверь. – 2005. – 152 с.
- [106] Андреев А.В., Дерягин А.В., Задворкин С.М., Кудреватых Н.В., Москалев В.Н., Левитин Р.З., Попов Ю.Ф., Юмагужин Р.Ю. Магнитные и магнитоупругие свойства монокристаллов соединений R_2Fe_{17} ($R = Y, Gd, Tb, Dy, Er, Tm$) // *Физика магнитных материалов.* – 1985. – С. 21-49.
- [107] Goodenough J.V., *Magnetism and the Chemical Bond.* // Interscience Publ., New York. – 1963. – 393 p.
- [108] Спичкин Ю.И. Влияние давления на магнитные свойства кристаллических и аморфных сплавов тяжелых редкоземельных металлов с железом // Дисс. канд. физ.-мат. наук. Москва. – 1993. – 159 с.

- [109] Андреевко А.С., Никитин С.А., Спичкин Ю.И. Зависимость интегралов обменного взаимодействия от атомного объема в аморфных сплавах и кристаллических соединениях R-Fe // *Вестник Моск. Ун-та.* – 1993. – Сер. 3(1) – С. 55-71.
- [110] Wang Y., Yang F., Chen C., et al. Structure and magnetic properties of $Y_2Fe_{17-x}Mn_x$ compounds ($x = 0-6$) // *J. Alloys and compounds.* – 1996. – Vol. 242. – P. 66.
- [111] Pelevin I.A., Tereshina I.S., Burkhanov G.S., Dobatkin S.V., Kaminskaya T.P., Karpenkov D.Yu. Development of nanostructured magnetic materials based on high-purity rare-earth metals and study of their fundamental characteristics // *Physics of the Solid State* – 2014. – Vol. 9(56). – P. 1778-1784.
- [112] Shevchenko N.B., Christodoulides J.A., Hadjipanayis G.C. Preparation and characterization of Dy nanoparticles // *Applied Physics Letters.* – 1999. – Vol. 74. – P. 1478-1480.
- [113] Nelson J.A., Bennett L.H., Wagner M.J. Dysprosium nanoparticles synthesized by alkalide reduction // *J. Mater. Chem.* – 2003. – Vol. 13. P. 857-860.
- [114] Liu X.G., Or S.W., Li B., et al. Magnetic properties of Dy nanoparticles and Al_2O_3 -coated Dy nanocapsules // *J. Nanopart. Res.* – 2011. – Vol. 13. – P. 1163-1174.
- [115] Tejada J., Zhang X.X., Ferrater C. Magnetic relaxation in very thin films of Dy onto crystalline Cu (111) // *Z. Phys. B.* – Vol. 94. – P. 245-248.
- [116] Yue M., Wang K.J., Liu W.Q., et al. Structure and magnetic properties of bulk nanocrystalline Dy metal prepared by spark plasma sintering // *Applied Physics Letters.* – 2008 – Vol. 93. – P. 202501-1-202501-3.
- [117] Mulyukov Kh.Ya., Korznikova G.F., Nikitin S.A. Magnetization of nanocrystalline dysprosium: Annealing effects // *Journal of Applied Physics.* – Vol. 79. – P. 8584.
- [118] Лодис Р., Паркер Р. Рост монокристаллов // М.: Мир. – 1974. – 540 с.

- [119] Медведев С.А. Введение в технологию полупроводниковых материалов // М.: Высшая школа. – 1970. – 296 с.
- [120] Сахаров Б.А., Чуприков Г.Е., Сафронов Е.К., Епифанова К.И. Выращивание из расплава монокристаллов некоторых редкоземельных металлов, иттрия и сплавов на их основе // *ДАН СССР*. – 1972. – Т. 207. – С 94-97.
- [121] Чуприков Г.Е., Посядо В.П., Киселева Т.Т. Выращивание монокристаллов Tb-Y, исследование структуры и физических свойств Монокристаллы тугоплавких и редких металлов, сплавов и соединений // *В сборнике "Монокристаллы тугоплавких и редких металлов, сплавов и соединений" под ред. И.В. Тананаева*. – М.: Наука. – 1977. – С. 128-133.
- [122] Посядо В.П., Грачев М.Л., Чуприков Г.Е. Изв. АН СССР, сер. Металлы, №3, 91, 1978.
- [123] Есин В.О., Тагирова Д.М., Чуприков Г.Е., Изв. АН СССР, Металлы 3, 106, 1972.
- [124] Чуприков Г.Е., Фирсов В.И., Епифанова К.И., Кристаллография, 19, 337, 1974
- [125] Чуприков Г.Е., Грачев М.Л., Научные труды Гиредмета, изд. Metallurgy, т.60, М., 1974, стр. 54
- [126] Nikitin S.A., Sheludko N.A., Posyado V.P., Chuprikov G.E. Magnetic, magnetoelastic, and electric properties of single-crystal terbium-gadolinium alloys // *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* – 1977. – Vol. 73. – P. 1001-1008.
- [127] Karpenkov D.Yu., Karpenkov A.Yu., Skokov K.P., et al. The Magnetocaloric Effect in Two-Phase Y-Fe Nanocrystalline Alloys // *Solid State Phenom.* – 2012. – Vol. 190. – P. 323.
- [128] **Zvonov A.I.**, Pankratov N.Yu., Karpenkov D.Yu., et al. Influence of rapid quenching on magnetocaloric effect of $Y_2(Fe,Mn)_{17}$ intermetallic compounds // *Solid State Phenomena*. – 2015. – Vol. 233. – P. 196–199.
- [129] Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии: учебное пособие для вузов // М.: Техносфера. – 2004. – 143 с.

- [130] Solver P47 Scanning Probe Microscope General Information, Zelenograd Research Institute of Physical Problems, Moscow, Russia.
- [131] Scherrer P. Bestimmung der Grosse und der Inneren Struktur von Kolloidteilchen Mittels Rontgenstrahlen // *Nachr. Ges. Wissen. Cottin.* – 1918. – Vol. 2. – P. 98-100.
- [132] Laue M. Lorentz-Faktor und Intensitätsverteilung in Debye-ScherrerRingen // *Z. Kristallogr.* – 1926. – Vol. 64. – P. 115-142.
- [133] Камерон Г., Паттерсон А. Рентгенографическое определение размеров частиц // *УФН.* – 1939. – Т. 22, С. 442–448.
- [134] Patterson A.L. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination // *Phys.Rev.* – 1939. – Vol. 56. – P. 978-982.
- [135] Nizhankovskii V.I., Lugansky L.B. Vibrating sample magnetometer with a step motor // *Meas. Sci. Technol.* – 2007. – Vol. 18. – P. 1533-1537.
- [136] Чечерников В.И. Магнитные измерения. Издание 2-е // М.: Издательство Московского университета. – 1969. – 388с.
- [137] Цхададзе Г.А. Магнитокалорический эффект в ферромагнитных соединениях на основе 3d- и 4f- металлов: Дис. канд. физ.-мат. наук. Москва. – 2010. – 127 с.
- [138] URL: <https://www.aerogel.com/products-and-solutions/pyrogel-hps/> (Pyrogel® HPS)
- [139] URL: <https://www.tek.com/node/156056> (Models 2182 and 2182A Nanovoltmeter User's Manual)
- [140] Rodionov, I.D., Koshkid'ko, Y.S., Cwik, J. et.al. Magnetocaloric effect in Ni₅₀Mn₃₅In₁₅ Heusler alloy in low and high magnetic fields // *JETP Lett.* – 2015. – Vol. 101. – P. 385.
- [141] Rodionov I.D., Koshkid'ko Y.S., Cwik J., et.al. Peculiarities of giant magnetocaloric effect in Ni₅₀Mn₃₅In₁₅ alloys in vicinity of martensitic transition // *Physics Procedia.* – 2015. – Vol. 75. – P. 1353-1359.
- [142] Nikitin S.A, Ivanova T.I., **Zvonov A.I.**, et al. Magnetization, magnetic

- anisotropy and magnetocaloric effect of the $Tb_{0.2}Gd_{0.8}$ single crystal in high magnetic fields up to 14 T in region of a phase transition // *Acta Materialia*. – 2018. – Vol. 161. – P. 331–337.
- [143] Sucksmith W., Thompson J.E. The magnetic anisotropy of cobalt // *Proc. Roy. Soc. A*. – 1954. – Vol. 225. – P. 362.
- [144] Callen E.R., Callen H.B. The present status of the temperature dependence of magnetocrystalline anisotropy, and the $l(l+1)2$ power law // *J. Phys. Chem. Solids*. – 1966. – Vol. 27. – P. 1271.
- [145] Landau L.D. On the Theory of Phase Transitions // *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* – 1937. – Vol. 7. – P. 627.
- [146] Kuz'min M.D. Landau-type parametrization of the equation of state of a ferromagnet // *Phys. Rev. B*. – 2008. – Vol. 77. – P. 184431.
- [147] Белов К.П. Магнитные превращения // М.: Государственное издательство физико-математической литературы. – 1959. – 260 с.
- [148] Nikitin S.A., Skokov K.P., Koshkid'ko Yu.S., Pastushenkov Yu.G., and Ivanova T.I. Giant Rotating Magnetocaloric Effect in the Region of Spin-Reorientation Transition in the $NdCo_5$ Single Crystal // *Phys. Rev. Lett.* – 2010. – Vol. 105. – P. 137205.
- [149] Kuz'min M.D., Skokov K.P., Karpenkov D.Yu., Moore J.D., Richter M., Gutfleisch O. Magnetic field dependence of the maximum adiabatic temperature change // *Appl. Phys. Lett.* – 2011. – Vol. 99. – P. 012501.
- [150] Nikitin S.A., Ivanova T.I., **Zvonov A.I.**, et al. Giant forced magnetostriction in $Tb_{0.2}Gd_{0.8}$ single // *EPJ Web of Conferences*. – 2018. – Vol. 185. – P. 04015.
- [151] Никитин С.А., Иванова Т.И., Леонтьев П.И., Талалаева В.А. Магнитоупругий вклад в магнитокалорический эффект при переходе антиферромагнетизм – ферромагнетизм в сплавах тербий – диспрозий // *Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 3. Физика. Астрономия*. – 1986. – Т. 27. – № 3. – С. 52-56.
- [152] Бурханов Г.С., Терёшина И.С., Политова Г.А., Чистяков О.Д.,

- Друлис Г., Залески А. Магнитокалорический эффект в соединениях с гигантской магнитострикцией // *Доклады Академии наук.* – 2011. – Т. 440. – № 5. – С.611-414.
- [153] Tereshina I., Politova G., Tereshina E., Nikitin S., Burkhanov G., Chistyakov O., Karpenkov A. Magnetocaloric and magnetoelastic effects in $(\text{Tb}_{0.45}\text{Dy}_{0.55})_{1-x}\text{Er}_x\text{Co}_2$ multicomponent compounds // *Journal of Physics: Conference Series.* – 2010. – Vol. 200. – P. 092012.
- [154] Никитин С.А., Иванова Т.И., **Звонов А.И.** и др. Магнитные и магнитокалорические свойства монокристалла $\text{Gd}_{0.8}\text{Tb}_{0.2}$ в полях до 14 Т // *Сборник материалов VI Международной конференции с элементами научной школы для молодёжи "Функциональные материалы и высокочистые вещества", 3-7 октября 2016 г., Суздаль.* – Москва, ИМЕТ РАН. – 2016. – С. 26–27.
- [155] Nikitin S.A., Rogacki K., **Zvonov A.I.** et al. Giant forced magnetostriction in $\text{Tb}_{0.2}\text{Gd}_{0.8}$ single crystal // *Book of Abstracts of Moscow International Symposium on Magnetism (MISM-2017).* – Москва Faculty of Physics M.V. Lomonosov MSU, Moscow. – 2017. – Vol. 1. – P. 797–797.
- [156] **Звонов А.И.**, Кошкидько Ю.С., Цвик Я., Смаржевская А.И. Вращательный магнитокалорический эффект в монокристалле сплава $\text{Tb}_{0.2}\text{Gd}_{0.8}$ в постоянных магнитных полях до 14 Т // *XXV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам "Ломоносов-2018". Секция "Физика". Сборник тезисов.* – Москва, Физический факультет МГУ. – 2018. – С. 519–520.
- [157] Nikitin S.A., Ivanova T.I., **Zvonov A.I.** et al. Magnetic and related properties of the $\text{Tb}_{0.1}\text{Gd}_{0.9}$ single crystal // *Сборник материалов: Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества.* – М ИМЕТ РАН – 2018. – P. 64–65.
- [158] **Звонов А.И.**, Кошкидько Ю.С., Цвик Я., Смаржевская А.И. Температурные зависимости полей магнитокристаллической анизотропии в монокристаллах сплавов $\text{Tb}_{0.2}\text{Gd}_{0.8}$ и $\text{Tb}_{0.1}\text{Gd}_{0.9}$ // *XXVI Международная*

конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам "Ломоносов-2019". Секция "Физика". Сборник тезисов. – Москва, Физический факультет МГУ. – 2019. – С. 771–773.

- [159] Панкратов Н.Ю., **Звонов А.И.**, Карпенков Д.Ю., и др. Магнитокалорический эффект и магнитные фазовые переходы в нанокристаллических редкоземельных металлах: Tb, Dy и Gd // *Изв. РАН, сер. Физ.* – 2013. – Т. 77. – № 10. – С. 1472-1475.
- [160] **Zvonov A.I.**, Pankratov N.Y., Karpenkov D.Y., et al. The change of crystallite sizes and magnetocaloric effect in rapidly quenched dysprosium // *Phys. Stat. Solidi C.* – 2014. – Vol. 11. – № 5-6. – P. 1149-1154.
- [161] **Звонов А.И.**, Смаржевская А.И., Карпенков Д.Ю. и др. Влияние быстрой закалки на структурное состояние и магнитотепловые свойства диспрозия // *Сборник трудов XX Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам "Ломоносов-2013", Секция Физика, Подсекция Физика магнитных явлений.* – 2013. – С. 129–131.
- [162] **Zvonov A.I.**, Smarzhhevskaya A.I., Pankratov N.Y. et al. The change of crystalline size and magnetocaloric effect in rapidly quenched dysprosium // *Abstracts of Donostia International Conference on Nanoscaled Magnetism and Applications (DICNMA 2013).* – Donostia San Sebastian, Spain. – 2013. – P. 75.
- [163] Pankratov N.Y., **Zvonov A.I.**, Cwik J. et al. Transformation of magnetocaloric effect and magnetic properties of rapidly quenched rare earth metals // *Moscow International Symposium on Magnetism (MISM), 29 June – 3 July 2014, Moscow, Book of Abstracts.* – Faculty of Physics M.V. Lomonosov MSU Moscow. – 2014. – P. 505–505.
- [164] Iwasieczko W., Pankratov N.Yu., Tereshina E.A., et al. Changes in magnetic state of $Y_2(Fe,Mn)_{17}$ -H systems: Regularities and potentialities // *J. Alloys Comp.* – 2014. – Vol. 587. – P. 739.
- [165] Fang Y.K., Chang C.W., Yeh C.C., et al. Microstructure and

magnetocaloric effect of melt-spun Y_2Fe_{17} ribbons // *J.Appl.Phys.* – 2008. – Vol. 103(7). – P.07B302.

- [166] **Zvonov A.I.**, Pankratov N.Y., Karpenkov D.Y. et al. Influence of rapid quenching on magnetocaloric effect of $Y_2(Fe,Mn)_{17}$ intermetallic compounds // *Moscow International Symposium on Magnetism (MISM), 29 June – 3 July 2014, Moscow, Book of Abstracts.* – Faculty of Physics M.V. Lomonosov MSU Moscow. – 2014. – P. 504–504.

Считаю своим приятным долгом в заключение выразить глубокую благодарность моему научному руководителю заслуженному профессору МГУ Сергею Александровичу Никитину за предложенную интересную тему и постоянное внимание к работе, научное руководство, безграничное терпение, помощь в проведении теоретических исследований, помощь и поддержку в написании диссертации и в подготовке публикаций.

Отдельно хочу отблагодарить всех сотрудников Международной лаборатории высоких полей и низких температур (г. Вроцлав, Польша), в особенности Юрия Сергеевича Кошкидько, Яцека Цвика и директора лаборатории профессора Кшиштофа Рогацкого за помощь в проведение эксперимента, подготовку образцов и плодотворное сотрудничество.

Также приношу глубокую благодарность сотрудникам кафедры магнетизма физико-технического факультета Тверского Государственного Университета, профессору Юрию Григорьевича Пастушенкову, а так же Дмитрию Юрьевичу Карпенкову и Алексею Юрьевичу Карпенкову за помощь в получении и аттестации образцов для исследований.

Кроме того благодарю сотрудников кафедры магнетизма физического факультета МГУ, профессора Николая Сергеевича Перова и Анну Сергеевну Семисалову.

Особенно благодарю за проявленную помощь и поддержку в процессе учебы и написания диссертационной работы, сотрудников лаборатории аморфных и кристаллических сплавов редкоземельных элементов: Татьяну Ивановну Иванову, Николая Юрьевича Панкратова, Александру Ивановну Смаржевскую и Юлию Амирановну Овченкову. В числе прочих за помощь в постижении науки о структурном строении вещества хочу поблагодарить Бориса Вениаминовича Милля.

Благодарю всех сотрудников кафедры общей физики и физики конденсированного состояния физического факультета МГУ за доброжелательное отношение и помощь в подготовке данной работы.