Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова

На правах рукописи

Звонов Алексей Игоревич

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

Специальность 01.04.11 – физика магнитных явлений

АВТОРЕФЕРАТ диссертации на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук

Москва – 2019

Работа выполнена на кафедре общей физики и физики конденсированного состояния физического факультета федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Научный руководитель:	Никитин Сергей Александрович доктор физико-математических наук, профессор		
Официальные оппоненты:	Терёшина Ирина Семёновна доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник кафедры физики твердого тела физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова		
	Коледов Виктор Викторович доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории магнитных явлений в микроэлектронике института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН		
	Менушенков Владимир Павлович кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, заведующий		

старший научный сотрудник, заведующий лабораторией постоянных магнитов Национального исследовательского технологического университета «МИСиС»

Защита состоится 17 октября 2019 г. в 16-00 на заседании диссертационного совета МГУ.01.18 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 8, корпус кафедры низких температур и сверхпроводимости, конференц-зал. Е-mail: perov@magn.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ им. М.В. Ломоносова (Ломоносовский проспект, д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: https://istina.msu.ru/dissertations/206948449/

Автореферат разослан <u>6</u> сентября 2019 г.

Учёный секретарь диссертационного совета, кандидат физико-математических наук

Т.Б. Шапаева

#### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

#### Актуальность темы

свойств редкоземельных металлов (P3M) Исследование 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 характеристик (высокие значения магнитокристаллической рядом анизотропии (МКА), магнитострикции и магнитокалорического эффекта (МКЭ)), которыми обладают указанные материалы [1].

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 изменение магнитной энтропии  $\Delta S_M$  и изменение температуры при адиабатическом намагничивании  $\Delta T$  [2,3]. 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<sub>x</sub>Gd<sub>1-x</sub> [4], свойства которых не были исследованы в области сильных магнитных полей.

Известно, что значительное число соединений РЗМ с 3*d*-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 [5].

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, сведения магнитострикции a 0

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 для объемных материалов, но полуширина пика eë величину на температурной зависимости  $\Delta T$  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 [6].

#### Цели диссертационной работы

Целью диссертационной работы является определение магнитокалорических и магнитострикционных свойств, величин магнитоупругого вклада и вклада МКА в МКЭ в монокристалле Tb<sub>0.2</sub>Gd<sub>0.8</sub> в

сильных магнитных полях до 140 кЭ, а также, определение влияния быстрой закалки на МКЭ диспрозия и интерметаллических соединений Y<sub>2</sub>Fe<sub>17-x</sub>Mn<sub>x</sub>.

## 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<sub>0,1</sub>Gd<sub>0,9</sub> (для различных кристаллографических направлений).

3. Исследование структуры, полевых и температурных зависимостей магнитокалорического эффекта прямым методом в быстрозакалённом (БЗ) Dy и БЗ интерметаллических соединений Y<sub>2</sub>Fe<sub>17-x</sub>Mn<sub>x</sub>.

## 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  $\Delta T$  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 магнитострикционные константы и их температурные зависимости для монокристалла  $Tb_{0,2}Gd_{0,8}$ . Обнаружены гигантские значения объемной магнитострикции в области комнатных температур в монокристалле  $Tb_{0,2}Gd_{0,8}$ . Найдено, что в области низких температур

магнитострикция парапроцесса в данном сплаве обусловлена как магнитокристаллическим, так и обменным взаимодействием. Установлено, что наибольший вклад в магнитострикцию 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<sub>2</sub>Fe<sub>17-x</sub>Mn<sub>x</sub> Установлено существенное увеличение температур магнитных фазовых переходов в БЗ интерметаллических соединениях Y<sub>2</sub>Fe<sub>17-x</sub>Mn<sub>x</sub> по сравнению с микрокристаллическими. Обнаружено сильное влияние быстрой закалки на величину МКЭ в интерметаллических соединениях Y<sub>2</sub>Fe<sub>17-x</sub>Mn<sub>x</sub>.

## 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 магнитострикция в области комнатных температур и выявлена роль магнитокристаллических и обменных взаимодействий в магнитострикции 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 магнитострикции.

#### <u>Достоверность полученных результатов</u>

Достоверность обеспечивалась за счёт применения исходных металлов высокой чистоты, всесторонней аттестацией полученных образцов и

воспроизводимостью контролем за 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.

## 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  $\Delta T$  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  $H^{1/5}$ .

В монокристалле Tb<sub>0.2</sub>Gd<sub>0.8</sub> наблюдается гигантская линейная и 3. объёмная магнитострикция в диапазоне от гелиевых до комнатных температур. В области низких температур магнитострикция обусловлена как магнитокристаллическим, так И обменным взаимодействием. вблизи *T<sub>C</sub>* обусловлена Магнитострикция парапроцесса двухионным обменным взаимодействием и обладает сильной анизотропией вследствие резкой зависимости обменного взаимодействия от межатомных расстояний вдоль оси с.

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  $Y_2Fe_{17-x}Mn_x$ .

#### 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 Nanoscaled Magnetism and International Conference on Applications. Donostia - San Sebastian, Spain, 2013; Moscow International Symposium on (MISM - 2014), Физический МΓУ Magnetism факультет 29 июня – 3 июля имени М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия, 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.

## <u>Публикации</u>

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. Список основных публикаций представлен в конце автореферата.

## <u>Личный вклад автора</u>

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. Тшебятовского, 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.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы темы и задачи диссертационной работы. Показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов. Представлены положения, выносимые на защиту, представлены сведения об апробации работы и структуре диссертации.

B первой обзор главе приводится литературных данных 0 теоретических основах и описании явления прямого и косвенного (через электроны проводимости) обменного взаимодействия. Отдельное внимание об обменном литературным данным взаимодействии уделено В интерметаллических соединениях редкоземельных элементов с железом. Представлены сведения о явлении МКА. Дан обзор литературных данных о МКЭ, теоретических основах описания В частности для магнитокалорического эффекта в области магнитных фазовых переходов второго рода, и МКЭ, обусловленного вращением вектора намагниченности; а также для магнитострикционных деформаций. Представлены сведения о структурных и магнитных свойствах тяжёлых редкоземельных металлов Gd, Tb и Dy; о магнитных и структурных свойствах сплавов системы Tb-Gd; о кристаллической структуре и магнитных свойствах интерметаллических

соединений  $R_2Fe_{17}$  (R – редкоземельный элемент), и, в частности соединений  $Y_2Fe_{17-x}Mn_x$ . Даны сведения о влиянии быстрой закалки и изменённой микроструктуры на температуры магнитных фазовых переходов в Dy, и о влиянии наноструктурного состояния на магнитные и магнитокалорические свойства двухподрешёточных магнетиков.

Вторая глава посвящена методикам приготовления и аттестации образцов, описанию экспериментальных установок и методикам проведения экспериментов. В данной работе исследуются следующие образцы: монокристаллы  $Tb_{0,2}Gd_{0,8}$  и  $Tb_{0,1}Gd_{0,9}$ , БЗ диспрозий и интерметаллические соединения  $Y_2Fe_{13}Mn_4$ ,  $Y_2Fe_{14}Mn_3$ ,  $Y_2Fe_{16}Mn_1$ .

Монокристаллы Tb<sub>0.2</sub>Gd<sub>0.8</sub> и Tb<sub>0.1</sub>Gd<sub>0.9</sub> были получены методом Чохральского на установке, разработанной в «Гиредмете» [7] из исходных высокой Чубриковым Г.Е. Для материалов чистоты измерения намагниченности, магнитокалорического эффекта и магнитострикции с использованием проволочной пилы лично автором изготовлялись образцы в параллелепипедов, c гранями, перпендикулярными основным форме кристаллографическим направлениям. Ориентирование образцов монокристалла производилось лично автором совместно с Зубенко В.В. по методу Лауэ с помощью обратной съёмки. При вырезании монокристаллов ошибка определения положения кристаллографических осей не превышала 3°. Для снятия поверхностного деформированного слоя образцы протравливались в 30% спиртовом растворе азотной кислоты (HNO<sub>3</sub>). Затем, для снятия внутренних напряжений образцы запаивались в откачанные кварцевые ампулы с вакуумом не хуже 10<sup>-5</sup> мм рт.ст. и подвергались отжигу при температуре 600°С в течение 24 часов.

Микрокристаллические (литые) слитки соединений системы  $Y_2Fe_{17-x}Mn_x$  (x = 1, 3, и 4) были изготовлены методом высокочастотной индукционной плавки в атмосфере особо чистого аргона на кафедре магнетизма физико-технического факультета Тверского Государственного Университета Скоковым К.П.. Панкратовым Н.Ю. Использовались И исходные металлы чистотой не менее 99,99%. Потери марганца на испарение при плавке компенсировались добавлением в навеску необходимого Плавка дополнительного количества марганца. производилась В индукционной печи «Донец-1» в алундовом тигле с последующим медленным остыванием со средней скоростью ~ 1-2 К/с. После остывания образцы запаивались в вакуумированные кварцевые ампулы и подвергались гомогенизации в печи при температуре 900°С в течение трех дней. Быстрозакалённые из расплава диспрозий и соединения системы Y<sub>2</sub>Fe<sub>17-x</sub>Mn<sub>x</sub> (x = 1, 3, и 4) были получены методом быстрой закалки из расплава на

установке [8], разработанной в лаборатории профессора Пастушенкова Ю.Г. кафедры магнетизма физико-технического факультета Тверского Государственного Университета Карпенковым Д.Ю. и Карпенковым А.Ю.

Микроструктура литых слитков Dy (чистотой 99,95%) и соединений системы Y<sub>2</sub>(Fe,Mn)<sub>17</sub> выявлялась с использованием методов оптической металлографии. Наблюдения микроструктуры были выполнены на микроскопах Axiovert 200MAT (Zeiss) и Neophot-30 (Zeiss) на кафедре магнетизма физико-технического факультета Тверского Государственного Университета Карпенковым Д.Ю. и Карпенковым А.Ю. Полученные таким образом слитки имели кристаллиты размером 2-5 мкм. Исследование микроструктуры быстрозакалённого диспрозия проводилось контактным атомно-силовой микроскопии (ACM) на NTметодом микроскопе 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 Карпенковым Д.Ю. и Карпенковым А.Ю. Исследование быстрозакаленных микроструктуры соединений системы  $Y_2Fe_{17-x}Mn_x$ (x = 1, 3 и 4) производилось методом рентгеноструктурного анализа по методу Дебая-Шеррера [9] лично автором с использованием дифрактограмм, полученных на установке «ДРОН-3М» (излучение Fe K<sub>a</sub>) при комнатной температуре, в диапазоне углов 10-120° на кафедре магнетизма физикофакультета Тверского Государственного технического Университета Карпенковым Д.Ю. и Карпенковым А.Ю. Анализ качественного содержания фаз производился в программах PowderCell и FullProf Rietveld.

намагниченности проводились Измерения лично автором на вибрационном магнитометре, разработанном и собранном в Международной лаборатории сильных магнитных полей и низких температур, г. Вроцлав, профессора Нижанковского В.И. C Польша под руководством термостата данный использованием гелиевого магнитометр позволял температур от 4,2 до 400 К измерения в диапазоне производить С выдерживанием температурной стабильности ±0,2 К [10]. Измерения МКЭ в полях до 12 кЭ проводились лично автором прямым методом на установке [11], ранее разработанной и собранной лаборатории аморфных и кристаллических сплавов редкоземельных элементов физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова (под руководством профессора Никитина С.А.), модифицированной автором в рамках проведения научной работы. Измерения МКЭ в высоких магнитных полях до 140 кЭ проводились прямым методом лично автором при поддержке Кошкидько Ю.С. и Цвика Я. на специальной установке [12], разработанной в Международной лаборатории

сильных магнитных полей и низких температур, г. Вроцлав, Польша. Измерения магнитострикции производились на PPMS (Quantum Design) поддержке Кошкидько Ю.С. и Рогацкого К. при лично автором С измерительной вставки для использованием магнитосопротивления И модели SK-06-030 TY-350, позволяющих тензодатчиков измерять магнитострикцию образца В двух перпендикулярных направлениях одновременно.

**Третья глава** посвящена описанию экспериментальных результатов исследования магнитных, магнитокалорических и магнитострикционных свойств монокристаллов  $Tb_{0.2}Gd_{0.8}$  и  $Tb_{0,1}Gd_{0,9}$  в сильных постоянных магнитных полях до 140 кЭ.

В разделе 3.1 обсуждаются результаты исследования намагниченности и МКА монокристаллов  $Tb_{0,2}Gd_{0,8}$  и  $Tb_{0,1}Gd_{0,9}$ . Сложное поведение намагниченности с температурой монокристаллов  $Tb_{0,2}Gd_{0,8}$  и  $Tb_{0,1}Gd_{0,9}$  вызвано явлением спиновой переориентации в магнитном поле H||c. Монокристаллы  $Tb_{0,2}Gd_{0,8}$  и  $Tb_{0,1}Gd_{0,9}$  обладают сильной МКА, поэтому только сильное магнитное поле, приложенное вдоль оси c, вызывает вращение вектора спонтанной намагниченности  $I_S$  (см. Рисунок 1а).



Рисунок 1. а) Намагниченность монокристалла  $Tb_{0,2}Gd_{0,8}$  как функция температуры в магнитных полях, приложенных вдоль кристаллографических осей *с* и *b*; b) Температурная зависимость констант МКА  $K_2$  и  $K_4$ .

Методом Сексмита-Томпсона были определены константы МКА К<sub>2</sub> и  $K_4$ график температурной зависимости по И построен констант экспериментальным результатам намагниченности, для монокристалла  $Tb_{0,2}Gd_{0,8}$  (см. Рисунок 1b). Также на Рисунке 1b линиями показаны температурные зависимости констант МКА определённых согласно  $[K_l(T) = K_0 \times m^{l(l+1)/2}]$ Каллена где  $m = \sigma(T)/\sigma(0) - \sigma(0)$ одоионной теории относительная намагниченность, *l* – порядок соответствующей константы МКА  $(K_l)$ ]. Хорошо видно, что значения, полученные по методу Сексмита-Томпсона, находятся в области допустимой погрешности от кривой.

Полученные результаты подтверждают, что одноионная теория МКА также справедлива для описания МКА монокристалла  $Tb_{0,2}Gd_{0,8}$  в магнитных полях до 140 кЭ при температурах ниже температуры Кюри ( $T < T_C$ ).

Далее рассмотрена возможность применения термодинамической теории Ландау для описания процессов намагниченности в ферромагнетике вблизи температуры Кюри в сильных магнитных полях. Если ограничиться рассмотрением членов не выше второго производной порядка В термодинамического потенциала намагниченности для одноосного ПО получить уравнение Ландау-Гинзбурга, ферромагнетика, то можно используемое для определения температуры Кюри методом Белова-Аррота. Данным методом хороший результат определения температуры Кюри монокристалла Tb<sub>0.2</sub>Gd<sub>0.8</sub> можно получить только в полях, не превышающих 40 кЭ. Однако при измерениях в сильных магнитных полях (до 140 кЭ) величина намагниченности вблизи фазового перехода становится очень большой. Поэтому в уравнении Ландау-Гинзбурга необходимо учитывать член четвертой степени, т.е. использовать для описания парапроцесса зависимости  $H/\sigma(\sigma^4)$  вместо традиционных зависимостей  $H/\sigma(\sigma^2)$ , что подтверждается Рисунком 2.



Рисунок 2. Зависимости  $H/\sigma(\sigma^n)$  для монокристалла Tb<sub>0,2</sub>Gd<sub>0,8</sub> в магнитных полях направленных вдоль осей *с* и *b*: а)  $H/\sigma(\sigma^2)$  в полях 0-40 кЭ, b)  $H/\sigma(\sigma^4)$  в полях 40-140 кЭ.

В разделе 3.2 приведены экспериментальные результаты измерений МКЭ для монокристалла Tb<sub>0,2</sub>Gd<sub>0,8</sub> демонстрирующие сложную зависимость от величины и ориентации магнитного поля, а также от температуры

(Рисунок 3а). Как видно, максимум кривой  $\Delta T(T)$  наблюдается вблизи  $T_{C} = 280 \text{ K}$  как в случае магнитного поля  $H \| c$ , так и в случае  $H \| b$ . Однако значение МКЭ, в поле вдоль оси b, немного больше, как в поле 60 кЭ, так и в поле 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. Ранее в работе [2] были обнаружены основные вклады в МКЭ монокристалла Тb<sub>0.2</sub>Gd<sub>0.8</sub>. Основной по величине вклад обусловлен изменением энергии обменного взаимодействия (при парапроцессе). Второй вклад (также называемый вращательным МКЭ -  $\Delta T_{rot}$ ) связан с изменением энергии МКА под действием магнитного поля, в результате чего вектор спонтанной намагниченности I<sub>S</sub> 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. Вклад в результате парапроцесса доминирует в области T<sub>C</sub>.  $\Delta T_{rot}$  определялся из результатов прямых измерений как разность между  $\Delta T_c$  и  $\Delta T_b$  (см. вставку на Рисунке 3а).



Рисунок 3. а)Температурные зависимости МКЭ монокристалла Tb<sub>0,2</sub>Gd<sub>0,8</sub> в магнитных полях 60 и 140 кЭ, приложенных вдоль осей *с* и *b*. На вставке: Температурные зависимости вращательного МКЭ в магнитных полях 60 и 140 кЭ; b) Изменение магнитной части энтропии при вращательном МКЭ для монокристалла Tb<sub>0,2</sub>Gd<sub>0,8</sub>.

Определено изменение магнитной части энтропии монокристалла  $Tb_{0.2}Gd_{0.8} \Delta S_{rot}$ , связанной с изменением энергии МКА вследствие вращения вектора намагниченности В поле, превышающем поле МКА, С использованием рассчитанных ранее константы К<sub>2</sub> и К<sub>4</sub>. Как видно из Рисунка 3b, кривая  $\Delta S_{rot}(T)$  демонстрирует широкий размытый максимум около 150 К, при этом максимальное значение  $\Delta S_{rot}$  достигает 5,4×10<sup>4</sup> эрг/г×К. Теоретическая оценка максимального  $\Delta T_{rot}$  была проведена с использованием полученного значения  $\Delta S_{rot}$  и температурной зависимости теплоемкости. Оценка показывает, что максимальное значение  $\Delta T_{rot}$  равно -3,5 К. Это значение хорошо согласуется с результатом прямых измерений  $\Delta T_{rot} = -3.2$  К (см. вставку на Рисунке За). Важно отметить, что при T > 180 К величины

 $\Delta T_{rot}$  для магнитных полей 60 и 140 кЭ совпадают и достигают больших значений ~ -3,2 К. Это совпадение объясняется тем, что поле анизотропии монокристалла Tb<sub>0.2</sub>Gd<sub>0.8</sub> при *T* = 180 К достигает 50 кЭ.

Так как определение МКЭ проводится в области температур, где вклад в МКЭ монокристалла  $Tb_{0,2}Gd_{0,8}$  в результате парапроцесса значителен, нужно учесть в расчетах изменение намагниченности с температурой. Согласно теории Ландау зависимость между намагниченностью ферромагнетика и внешним магнитным полем *H* вблизи температуры перехода  $T_C$  описывается уравнением Ландау-Гинзбурга в случае малых магнитных полей. Поэтому значение МКЭ пропорционально квадрату намагниченности в области парапроцесса. Таким образом, зависимость МКЭ от магнитного поля может быть выражена как  $\Delta T \sim (\mu_0 H)^{2/3}$ .

Экспериментальные кривые  $\Delta T((\mu_0 H)^{2/3})$  для монокристалла Tb<sub>0,2</sub>Gd<sub>0,8</sub> представлены на Рисунке 4а в магнитном поле не превышающем 40 кЭ и направленном вдоль оси **b**. Как видно, экспериментальные точки хорошо ложатся на прямую линию. 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 Tb<sub>0,2</sub>Gd<sub>0,8</sub>.



Рисунок 4. а)  $\Delta T$  как функция  $\mu_0 H^{2/3}$  в полях менее 40 кЭ, направленных вдоль оси *b* для монокристалла Tb<sub>0,2</sub>Gd<sub>0,8</sub>; b)  $\Delta T$  как функция  $\mu_0 H^{2/5}$  в полях более 40 кЭ, направленных вдоль оси *b* для монокристалла Tb<sub>0,2</sub>Gd<sub>0,8</sub>.

Экспериментальная кривая  $\Delta T(\mu_0 H)$ , измеренная в магнитном поле до 140 кЭ при T = 290 К, показана на Рисунке 4b. В случае сильного магнитного поля зависимость МКЭ от магнитного поля может быть выражена как  $\Delta T \sim (\mu_0 H)^{2/5}.$  $H^{2/5}$ Ha экспериментальной  $\Delta T$ ОТ зависимости лля Тb<sub>0.2</sub>Gd<sub>0.8</sub> в магнитных полях 60-140 кЭ (вставка монокристалла на Рисунке 4b) видно, что точки хорошо соответствуют линейной зависимости. Таким образом, показано, что в сильных магнитных полях до 140 кЭ выполняется прямая пропорциональность  $\Delta T$  и  $(\mu_0 H)^{2/5}$ .

В разделе 3.3 приведены исследования как продольной, так и

поперечной линейной И объёмной магнитострикции для **ДВУХ** кристаллографических направлений, вдоль гексагональной оси с, и вдоль направления оси легкого намагничивания (ОЛН) – оси *b*, лежащей в базисной плоскости гексагонального монокристалла Tb<sub>0.2</sub>Gd<sub>0.8</sub>. Для рассмотрения экспериментальных результатов магнитострикции  $\lambda$  введем следующие обозначения: первый индекс обозначает направление приложенного магнитного поля, а второй – направление измерения деформации. Таким образом, были измерены продольные  $\lambda_{bb}$  и  $\lambda_{cc}$ , а также поперечные  $\lambda_{bc}$  и  $\lambda_{cb}$ магнитострикции. Измерения магнитострикции  $\lambda_{bb}$  показали, что при 4,2 К она достигает гигантских величин  $\lambda_{bb} \sim 10^{-3}$  (см. Рисунок 5а), но сильно приближении К температуре Кюри. уменьшается при Поперечная магнитострикция  $\lambda_{bc}$  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 ~ 1,3×10<sup>-3</sup>.



Рисунок 5. а) Полевые зависимости магнитострикции  $\lambda_{bb}$  для монокристалла Tb<sub>0,2</sub>Gd<sub>0,8</sub>; b) Температурные зависимости магнитострикций в поле 60 кЭ для монокристалла Tb<sub>0,2</sub>Gd<sub>0,8</sub>.

Для понимания механизма ответственного за появление гигантской анизотропии магнитострикции и гигантских значений магнитострикции необходимо рассмотреть температурные зависимости продольных и поперечных магнитострикций (см. Рисунок 5b). При H||c магнитный момент поворачивается в сторону оси c, составляя некоторый угол с этой осью. В поле H||c, превышающем поле МКА, намагниченность ориентируется вдоль оси c, и её дальнейший рост может быть обусловлен парапроцессом.

Если учесть основные вклады в магнитострикционную деформацию различных процессов намагничивания, то можно сделать заключение, что  $\lambda_{bb}$  определяется в основном процессами и смещения доменных границ, которые затухают при приближении к температуре Кюри. На это указывает плавное уменьшение  $\lambda_{bb}$  с повышением температуры из области низких температур ( $T \sim 4.2$  K) в область вблизи температуры Кюри. В поле направленном вдоль

оси **b** (ось легкого намагничивания) вектор намагниченности сохраняет свое направление вдоль оси **b**, поэтому здесь отсутствуют процессы вращения. Магнитострикция  $\lambda_{bc}$ , которая минимальна в области низких температур и максимальна при  $T_C$ , определяется главным образом парапроцессом, при котором происходит интенсивная ориентация магнитных моментов в поле при сильных тепловых флуктуациях. Для  $\lambda_{cc}$  наблюдается похожее поведение. В области низких температур под действием поля H||c происходит поворот магнитного момента из базисной плоскости в направлении гексагональной оси **c** (процесс вращения). Поле МКА преодолевается сильным внешним магнитным полем и вращение магнитных моментов при подходе к  $T_C$ завершается. Рост  $\lambda_{cc}$  при  $T_C$  происходит в основном за счет парапроцесса, так как поле МКА уменьшается при приближении к  $T_C$ .  $\lambda_{cb}$  имеет сравнительно малые значения  $\lambda_{cb}$  обусловлены, по-видимому, слабой зависимостью обменных взаимодействий от межатомных расстояний вдоль оси **b**.

Температурные зависимости объёмной магнитострикции  $\omega_b = \lambda_{bc} + 2\lambda_{bb}$  и  $\omega_c = \lambda_{cc} + 2\lambda_{cb}$  при различных магнитных полях представлены на Рисунке 6.



Рисунок 6. а) Температурные зависимости объемной магнитострикции  $\omega_b$  для монокристалла Tb<sub>0,2</sub>Gd<sub>0,8</sub>; b) Температурные зависимости объемной магнитострикции  $\omega_c$  для монокристалла Tb<sub>0,2</sub>Gd<sub>0,8</sub>.

Видно, что  $\omega_b$  достигает гигантских значений в области низких температур ( $\omega_b \sim 2, 2 \times 10^{-3}$  при T = 4,2 K), затем плавно уменьшается при нагревании образца из области низких температур и приближении к  $T_C$ . Однако при самой температуре Кюри в поле 100 кЭ на кривой  $\omega_b(T)$  наблюдается максимум, при этом достигаются гигантские значения  $\omega_b \sim 1, 4 \times 10^{-3}$ . Объемная магнитострикция  $\omega_c$  показывает сходную зависимость от температуры и магнитного поля (Рисунок 6b) и обнаруживает максимум вблизи  $T_C$  ( $\omega_c \sim 0.9 \times 10^{-3}$ ).

Величина максимумов  $\omega_b$  и  $\omega_c$  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 МКА.

Константы магнитострикции  $\lambda_1^{\alpha,0}$ ,  $\lambda_2^{\alpha,0}$ ,  $\lambda_1^{\alpha,2}$  и  $\lambda_1^{\alpha,2}$ , описанные в работе Кларка, были определены по формулам для гексагональной кристаллической решетки, используя экспериментальные данные магнитострикций  $\lambda_{bb}$ ,  $\lambda_{bc}$ ,  $\lambda_{cc}$ ,  $\lambda_{cb}$ :

$$\lambda_{1}^{\alpha,0} = \frac{2}{3}\lambda_{bb} + \frac{1}{3}\lambda_{cb}, \tag{1}$$

$$\lambda_2^{\alpha,0} = \frac{1}{3}\lambda_{cc} + \frac{2}{3}\lambda_{bc},\tag{2}$$

$$\lambda_1^{\alpha,2} = \lambda_{cb} - \lambda_{bb},\tag{3}$$

$$\lambda_2^{\alpha,2} = \lambda_{cc} - \lambda_{bc}. \tag{4}$$

Здесь приводятся только вклады, которые имеют существенное значение для описания экспериментальных данных в базисной плоскости и вдоль оси с, т.е. не учитываются орторомбические и сдвиговые искажения. Изотропные константы магнитострикции  $\lambda_1^{\alpha,0}$  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 *с*. происходят только от Данные константы двухионного обменного взаимодействия Константы  $\lambda_1^{\alpha,2}$  и  $\lambda_1^{\alpha,2}$  описывают расширение и удлинение, которые сохраняют симметрию кристалла, но зависят как от величины намагниченности, так и от её направления. Эти константы, согласно теории, зависят как от одноионного магнитокристаллического взаимодействия, так в принципе и от двухионного обменного взаимодействия. Для определения магнитострикции необходимо, чтобы направление констант вектора намагниченности совпадало с направлением внешнего поля, что возможно только в случае, если оно превышает поле МКА, которое для данного монокристалла не превышает 60 кЭ в диапазоне температур 160 – 300 К. Полученные результаты для температурной зависимости магнитострикционных констант в поле 80 кЭ представлены на Рисунке 7а.

Магнитокристаллическое взаимодействие может быть определено с использованием значений констант МКА, которые сильно уменьшаются при приближении к температуре Кюри. Таким образом, вклад от одноионного обмена уменьшается при приближении к температуре Кюри, вклад от двухионного обмена становится доминирующим.

Из Рисунка 7а видно, что константа  $\lambda_2^{\alpha,0}$  испытывает максимум вблизи температуры Кюри, тогда как остальные константы плавно уменьшаются при приближении к  $T_C$ . Таким образом, конкуренция двух вкладов: одноионного магнитокристаллического взаимодействия и двухионного обменного

взаимодействия приводит к сложной температурной зависимости линейной и объёмной магнитострикции в монокристалле Tb<sub>0,2</sub>Gd<sub>0,8</sub>.

**В разделе 3.4** представлены экспериментальные температурные зависимости МКЭ и различных вкладов в МКЭ для монокристалла сплава Tb<sub>0,2</sub>Gd<sub>0,8</sub> в поле 60 кЭ (см. Рисунок 7b).



Рисунок 7. а) Температурные зависимости констант магнитострикции для монокристалла Tb<sub>0,2</sub>Gd<sub>0,8</sub> в поле 80 кЭ; b) Температурные зависимости МКЭ и вкладов в МКЭ в монокристалле Tb<sub>0,2</sub>Gd<sub>0,8</sub> в поле 60 кЭ.

Расчёт показывает, что магнитоупругий вклад в МКЭ монокристалла  $Tb_{0,2}Gd_{0,8}$  приходится в области температуры Кюри, и составляет не более 2,5% от общей величины МКЭ в поле, приложенном вдоль оси *b* (кривая 5 на Рисунке 7b и на вставке) и вдоль оси *c* (кривая 4 на Рисунке 7b и на вставке). Магнитоупругий вклад в МКЭ не обнаруживает сильной зависимости от направления магнитного поля, приложенного к монокристаллу. Главным образом это связано с тем, что магнитострикции  $\lambda_{cc}$  и  $\lambda_{bc}$  имеют схожее поведение и величины в области  $T_C$ .

Теоретическая температурная зависимость вращательного вклада в МКЭ (за счёт поворота вектора намагниченности в плоскости bc) была определена с использованием двух констант МКА  $K_2$  и  $K_4$  (см. кривая 6 на Рисунке 7b). Для сравнения на Рисунке 7b (кривая 3) также приводится экспериментальная температурная зависимость вращательного МКЭ.

Четвёртая глава посвящена описанию экспериментальных результатов исследования структурных и магнитокалорических свойств диспрозия, подверженного быстрой закалке из расплава. Анализ дифрактограмм металлических лент показал, что БЗ диспрозий имеет ГПУ кристаллическую решетку, принадлежащую пространственной группе  $P6_3$ /mmc, как и литой диспрозий. Параметры кристаллической решетки БЗ Dy и литого диспрозия в результате быстрой закалки из расплава практически не изменились, а осевое соотношение *с/а* изменилось менее чем на 1%. Произведен анализ данных, полученных методом ACM с поверхности металлической ленты БЗ

диспрозия, в результате которого установлено, что наибольшее количество кристаллитов обладает размерами менее 100 нм, что позволяет отнести полученные ленты БЗ Dy к нанокристаллическим. Таким образом, обнаружено существенное уменьшение размеров кристаллитов В быстрозакалённом диспрозии, который при этом сохранил кристаллическую структуру. Найденное уменьшение размеров кристаллитов В быстрозакалённом Dy позволяет ожидать значительное изменение температур магнитных фазовых переходов, в сравнении с литым Dy.

Были произведены измерения температурных зависимостей МКЭ для литого (микрокристаллического) и БЗ (нанокристаллического) диспрозия в температурном диапазоне от 85 до 190 К. Результаты измерений представлены на Рисунке 8 а и b, соответственно.



Рисунок 8. Температурные зависимости МКЭ в нано- и микрокристаллическом диспрозии в полях от 4 до 12 кЭ.

Показано, что в нанокристаллическом Dy максимум на температурной зависимости МКЭ в регионе от 80 до 160 К становится заметно шире и немного ниже, чем соответствующий максимум в микрокристаллическом диспрозии для всех исследованных величин магнитного поля (см. рисунок 3.2). Максимум МКЭ нанокристаллического Dy в регионе от 160 до 190 К заметно выше, чем в микрокристаллическом 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 нанокристаллическом Dy. Температуры магнитных фазовых переходов В микрокристаллическом И нанокристаллическом диспрозии (Dy и Dy-RQ соответственно), приведены в Таблице 1. С использованием метода прямого измерения МКЭ показано, что нанокристаллическое состояние в диспрозии в результате быстрой закалки из расплава приводит к существенному уменьшению температур магнитных

фазовых переходов ферромагнетизм – геликоидальный антиферромагнетизм (ФМ-ГАФМ) и геликоидальный антиферромагнетизм – парамагнетизм (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 нанокристаллическом взаимодействие В 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.

Таблица 1. Температуры магнитных фазовых переходов в микрокристаллическом и нанокристаллическом диспрозии.

Образец	$ heta_1,  ext{K}$	$ heta_2,\mathrm{K}$	$\Delta \theta_1,  \mathrm{K}$	$\Delta \theta_2, \mathrm{K}$
Dy	86	178.5	-	-
Dy-RQ	83	171	-3	-7.5

Пятая глава посвящена описанию экспериментальных результатов исследования структурных и магнитокалорических свойств соединений системы  $Y_2Fe_{17-x}Mn_x$  (x = 1, 3, и 4), подверженных быстрой закалке из расплава. Дифракционный анализ быстрозакалённых лент сплавов Y<sub>2</sub>Fe<sub>17-x</sub>Mn<sub>x</sub> показал, что данные сплавы обладают гексагональной структурой типа Th<sub>2</sub>Ni<sub>17</sub> (пространственная группа P6<sub>3</sub>/mmc), аналогично исходным поликристаллическим Анализ полученных сплавам. дифрактограмм показывает следующие свойства быстрозакалённых сплавов. Во-первых, кристаллическая структура остается неизменной, но уменьшаются значения параметров a и c, а также объема кристаллической ячейки V (на 0.3%) по сравнению с аналогичными параметрами для поликристаллических сплавов. Зависимость параметров *а* и *с* от концентрации Мп демонстрирует монотонное возрастание. При этом, параметр с для поликристаллических и быстрозакалённых сплавов имеет крайне близкие значения, таким образом, отношение *с/а* уменьшается для быстрозакалённых сплавов Y<sub>2</sub>Fe<sub>17-x</sub>Mn<sub>x</sub>. Вовторых, наблюдается ослабление интенсивностей пиков вместе с их

уширением на дифрактограммах быстрозакалённых сплавов  $Y_2Fe_{17-x}Mn_x$ Уширение пиков указывает на наличие кристаллитов маленького размера. Средний размер кристаллитов был определен с помощью уравнения Шеррера из найденных значений ширины пиков, и составил ~ 55 нм, что подтверждает, что быстрозакалённые ленты  $Y_2Fe_{17-x}Mn_x$  являются нанокристаллическими. Зависимости МКЭ для поликристаллических и быстрозакалённых сплавов  $Y_2Fe_{17-x}Mn_x$  показаны на Рисунке 9.

Все кривые  $\Delta T(T)$  показывают широкий пик, что является хорошей характеристикой сплавов для применения в магнитных рефрижераторах. Температуры Кюри быстрозакалённых  $Y_2$ Fe<sub>17-x</sub>Mn<sub>x</sub> имеют несколько большие



значения (~ на 5 К) по сравнению с поликристаллическими сплавами. Известно, что с одной стороны, присутствие межзеренных границ в сплавах уменьшает МКЭ, но с другой стороны, сплавы с большими размерами зерен могут обладать МКЭ. большим чем сплавы c меньшими размерами зерен. 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 Рисунок 9. Температурные зависимости МКЭ сплавах также должны приниматься для сплавов Y<sub>2</sub>(Fe,Mn)<sub>17</sub> и Y<sub>2</sub>(Fe,Mn)<sub>17</sub>-RQ в во внимание. Предполагается, что в случае исследованных составов их

магнитокалорические свойства являются следствием вышеназванных причин. Повышение значений МКЭ в лентах связано с более однородной структурой быстрозакалённых сплавов.

#### ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И 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 полостью определяет разницу в температурных зависимостях МКЭ для трудного и лёгкого направления при  $T < T_C$ .

2. Показано, что линейная зависимость  $\Delta T$  от  $H^{2/3}$  хорошо описывает

поведение МКЭ в монокристалле Tb<sub>0.2</sub>Gd<sub>0.8</sub> в полях менее 40 кЭ. Таким образом, термодинамическое уравнение Ландау-Гинзбурга применимо для описания зависимости  $\Delta T$  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  $\Delta T$  величине  $H^{2/5}$ . Линейная зависимость  $\Delta T$  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  $H^{1/5}$ . что зависимость намагниченности ОТ 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 магнитострикция в области гелиевых и комнатных температур в монокристалле Tb<sub>0.2</sub>Gd<sub>0.8</sub>, определены магнитострикционные константы И ИХ температурные зависимости. Температурные зависимости магнитострикционных констант позволяют сделать вывод, что в области низких температур магнитострикция обусловлена как магнитокристаллическим, так и обменным взаимодействием, а магнитострикция парапроцесса вблизи Т<sub>С</sub> обусловлена двухионным обменным взаимодействием и является сильно анизотропной вследствие резкой зависимости обменного взаимодействия от межатомного расстояния вдоль оси с.

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. что можно объяснить тем, что изменение магнитной энтропии при переходе геликоидальный антиферромагнетизм-ферромагнетизм eë определяется 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<sub>2</sub>Fe<sub>17-x</sub>Mn<sub>x</sub>. Влияние быстрой закалки на

величину МКЭ в соединениях Y<sub>2</sub>Fe<sub>17-х</sub>Mn<sub>x</sub> можно объяснить большей структуры В БЗ состоянии. однородностью 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<sub>2</sub>Fe<sub>17-x</sub>Mn<sub>x</sub> по сравнению с микрокристаллическими.

## ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

# Статьи в журналах Scopus, Web of Science, RSCI, а также изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности

- Giant forced magnetostriction in Tb<sub>0.2</sub>Gd<sub>0.8</sub> single crystal / Sergey Nikitin, Tatiana Ivanova, Alexey Zvonov, Krzysztof Rogacki, Yurii Koshkid'ko, Jacek Ćwik // EPJ Web of Conferences. — 2018. — Vol. 185. — P. 04015.
- Magnetization, magnetic anisotropy and magnetocaloric effect of the Tb<sub>0.2</sub>Gd<sub>0.8</sub> single crystal in high magnetic fields up to 14 T in region of a phase transition / S.A. Nikitin, T.I. Ivanova, A.I. Zvonov et al. // Acta Materialia. 2018. Vol. 161. P. 331–337.
- Influence of rapid quenching on magnetocaloric effect of Y<sub>2</sub>(Fe,Mn)<sub>17</sub> intermetallic compounds / A.I. Zvonov, N.Y. Pankratov, D.Y. Karpenkov et al. // Solid State Phenomena. 2015. Vol. 233. P. 196–199.
- The change of crystallite sizes and magnetocaloric effect in rapidly quenched dysprosium / A.I. Zvonov, N.Y. Pankratov, D.Y. Karpenkov et al. // *Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics.* 2014. Vol. 11, no. 5-6. P. 1149–1154.
- 5. Магнитокалорический эффект и магнитные фазовые переходы в нанокристаллических редкоземельных металлах: Тb, Dy и Gd / Н.Ю. Панкратов, А.И. Звонов, Д.Ю. Карпенков и др. // Известия Российской академии наук. Серия физическая. 2013. Т. 77, № 10. С. 1472–1475.

(Англ. вер.) Magnetocaloric effect and magnetic phase transitions in nanocrystalline rare-earth metals: Tb, Dy, and Gd / N.Yu. Pankratov, A.I. Zvonov, D.Yu. Karpenkov et al. // Bulletin of the Russian Academy of Sciences. — 2013. — Vol. 77, no. 10. — P. 1268-1271.

## СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Никитин С.А. Магнитные свойства редкоземельных металлов и их сплавов. // М.: Издательство Московского университета. 1989. 248 с.
- [2] Gschneidner K.A., Pecharsky V.K., Tsokol A.V. Recent developments in magnetocaloric materials // *Rep. Progr. Phys.* – 2005. – Vol. 68. – P. 1479-1539.
- [3] Tishin A.M., Spichkin Y.I. The magnetocaloric effect and its applications // Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia. 2003. 480 p.
- [4] 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.
- [5] Gschneidner K.A., Pecharsky V.K., Tsokol A.V. Recent developments in magnetocaloric materials // *Rep. Progr. Phys.* – 2005. – Vol. 68. – P. 1479-1539.
- [6] 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.
- [7] S.A. Nikitin, N.A. Sheludko, V.P. Posyado, G.E. Chuprikov. Magnetic, magnetoelastic, and electric properties of single-crystal terbium-gadolinium alloys // *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* – 1977. – Vol. 73. – P. 1001-1008.
- [8] D.Yu. Karpenkov, A.Yu. Karpenkov, K.P. Skokov, et al. The Magnetocaloric Effect in Two-Phase Y-Fe Nanocrystalline Alloys // Solid State Phenom. – 2012. – Vol. 190. – P. 323.
- [9] Камерон Г., Паттерсон А. Рентгенографическое определение размеров частиц // УФН. 1939. Т. 22, С. 442–448.
- [10] Nizhankovskii V.I., Lugansky L.B. Vibrating sample magnetometer with a step motor // Meas. Sci. Technol. – 2007. – Vol. 18, P. 1533.
- [11] Цхададзе Г.А. Магнитокалорический эффект в ферримагнитных соединениях на основе 3*d* и 4*f* металлов: Дис. к-та физ.-мат. Наук. 18.11.10 Москва. 2010. 127 с.
- [12] Rodionov, I.D., Koshkid'ko, Y.S., Cwik, J. et.al. Magnetocaloric effect in Ni<sub>50</sub>Mn<sub>35</sub>In<sub>15</sub> Heusler alloy in low and high magnetic fields // *Jetp. Lett.* 2015. Vol. 101. P. 385.