

Изменение температуры Кюри и особенности поведения магнитокалорического эффекта в соединениях типа RCO_2

И.С. Терёшина

Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

e-mail: tereshina@physics.msu.ru

Аннотация

В работе рассмотрены особенности поведения температур магнитного упорядочения соединений типа RCO_2 с элементами замещения (атомов Tb на атомы Dy) и элементами внедрения (водородом), а также проанализированы температурные зависимости магнитокалорического эффекта с целью поиска новых высокоэффективных составов для магнитного охлаждения. Установлены основные закономерности формирования повышенных характеристик в системе $(Tb,Dy)Co_2-H$.

1. Введение

Температура Кюри соединений RCO_2 со структурой фаз Лавеса (R – редкоземельный металл) колеблется в достаточно широкой области от ~ 400 К (для $GdCo_2$) до ~ 4 К (для $TmCo_2$). Используя атомы замещения и/или внедрения можно осуществлять «настройку» температуры Кюри на заданное значение, а также создавать набор материалов с близкими по величине значениями T_C и высокими значениями магнитокалорического эффекта в области T_C , что важно для создания рефрижераторов каскадного типа.

2. Получение образцов и методика эксперимента

Получение и аттестация исходных образцов $TbCo_2$ и $(Tb,Dy)Co_2$ и их гидридов достаточно подробно описано в работах [1-2]. С помощью автоматизированного комплекса для исследования магнитных свойств материалов «MagEq AMS» производства ООО «ПМТиК» были получены полевые и температурные зависимости намагниченности исследуемых составов, а также исследован магнитокалорический эффект прямым методом в широком интервале температур от 80 до 300 К. Кроме того, полевые зависимости намагниченности для соединения $TbCo_2$ и его гидрида $TbCo_2H_{2.4}$ были получены с помощью стандартного оборудования СКВИД-магнетометра.

3. Результаты и обсуждение

Рентгеноструктурный анализ показал, что все полученные соединения, а именно $TbCo_2H_x$ ($x = 0, 2.4$) и $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Co_2H_x$ ($x = 0, 0.5, 3$) являются практически однофазными и имеют кубическую структуру типа $MgCu_2$. Установлено, что увеличение объема элементарной ячейки $\Delta V/V$ колеблется в зависимости от содержания водорода от 0.4 % (для состава $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Co_2H_{0.5}$) до 24 % (для состава $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Co_2H_3$).

Введение водорода с точки зрения расширения решетки равносильно приложению отрицательного гидростатического давления. Изменение температуры Кюри в исследованных нами гидридах вследствие изменения объема элементарной ячейки, определенное на основе литературных данных по влиянию давления на температуру Кюри ($dT_c/dP = -9 \text{ K/GPa}$ для $TbCo_2$) [3] и сжимаемость $\kappa \approx 10^{-2} \text{ GPa}^{-1}$ [4], показаны на рис. 1 штриховой линией. Скорость уменьшения T_c с возрастанием объема элементарной ячейки может быть вычислена по формуле:

$$d \ln T_c / dp = -(\kappa / T_c) d T_c / d \ln V,$$

здесь $\kappa = -(dV/V)/p$. Отсюда $dT_c/d \ln V = dT_c/(dV/V) = 9 \text{ K}$ на 1 % изменения объема элементарной ячейки.

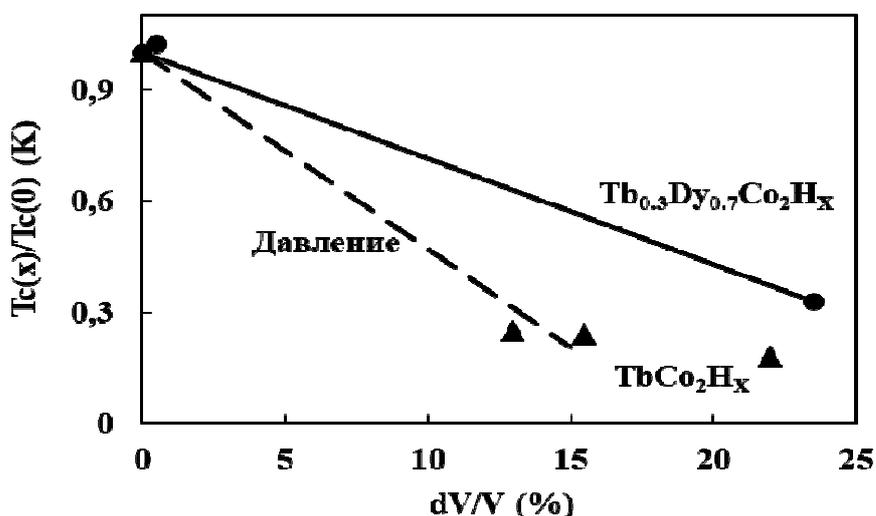


Рис. 1. Зависимость температуры Кюри для систем $TbCo_2H_x$ and $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Co_2H_x$ от относительного увеличения объема элементарной ячейки $\Delta V/V$ (сплошные линии) и ожидаемое изменение T_c (пунктирная линия), определенное на основе литературных данных по влиянию гидростатического давления на температуру Кюри [3, 4].

Из рис. 1 видно, что для системы $TbCo_2H_x$ при $\Delta V/V < 15\%$ экспериментальные и расчетные данные практически совпадают. Это означает, что объемный эффект является доминирующим механизмом. Однако, когда $\Delta V/V$ превышает 20 %, уменьшение T_C для двух систем $TbCo_2H_x$ и $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Co_2H_x$ меньше, чем ожидаемое (вследствие изменения электронной структуры гидридов).

На рис. 2 показана температурная зависимость магнитокалорического эффекта для нескольких составов, измеренная прямым методом в магнитном поле 1.2 Т.

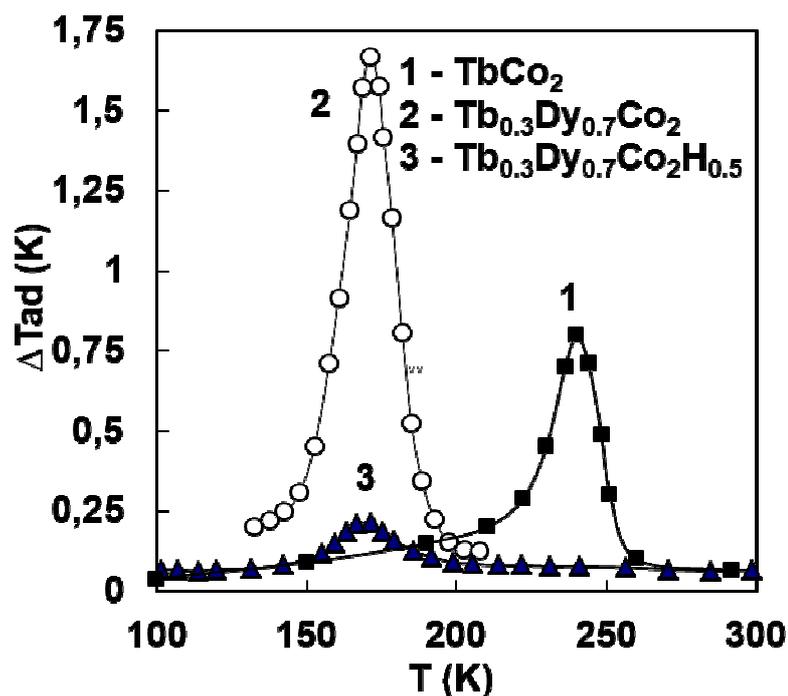


Рис. 2. Температурная зависимость магнитокалорического эффекта (ΔT_{ad}) для $TbCo_2$ (1), $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Co_2$ (2) и $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Co_2H_{0.5}$ (3), измеренная в магнитном поле 1.2 Т.

Видно, что магнитокалорический эффект в $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Co_2$ в два раза больше, чем в $TbCo_2$ в области температуры Кюри. Это связано с тем, что соединения $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Co_2$ и $TbCo_2$ демонстрируют переходы первого и второго рода, соответственно. Величина МКЭ гидрида $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Co_2H_{0.5}$ уменьшается приблизительно в восемь раз по сравнению с исходным соединением, а тип перехода в результате гидрирования также меняется с первого на второй.

На рис. 3 показана температурная зависимость МКЭ, а именно, изменение магнитной части энтропии ($-\Delta S$) для $TbCo_2$ и его гидрида, полученные в результате обработки по методу Максвелла полевых зависимостей намагниченности, измеренных при постоянной температуре (косвенный метод определения МКЭ). Видно, что величина МКЭ и температура Кюри значительно снижаются в результате гидрирования.

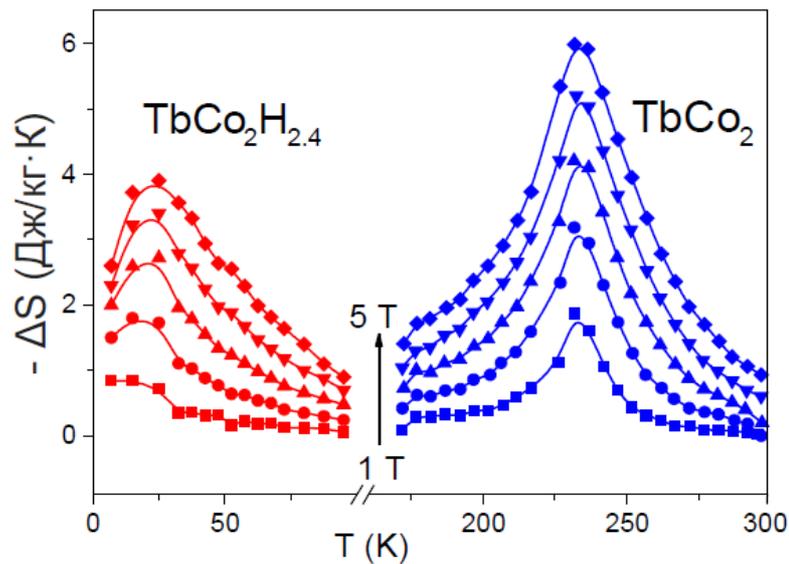


Рис. 3. Температурная зависимость магнитокалорического эффекта ($-\Delta S$) для $TbCo_2$ и его гидрида $TbCo_2H_{2.4}$ в полях 1, 2, 3, 4 и 5 Т.

Проанализируем результаты исследования температурной зависимости МКЭ для трех систем, а именно $TbCo_2H_x$, $Tb_yDy_{1-y}Co_2$ и $TbCo_{2-z}Fe_z$, представленные на рис. 4, использующие как результаты данного исследования, так и литературные данные [5].

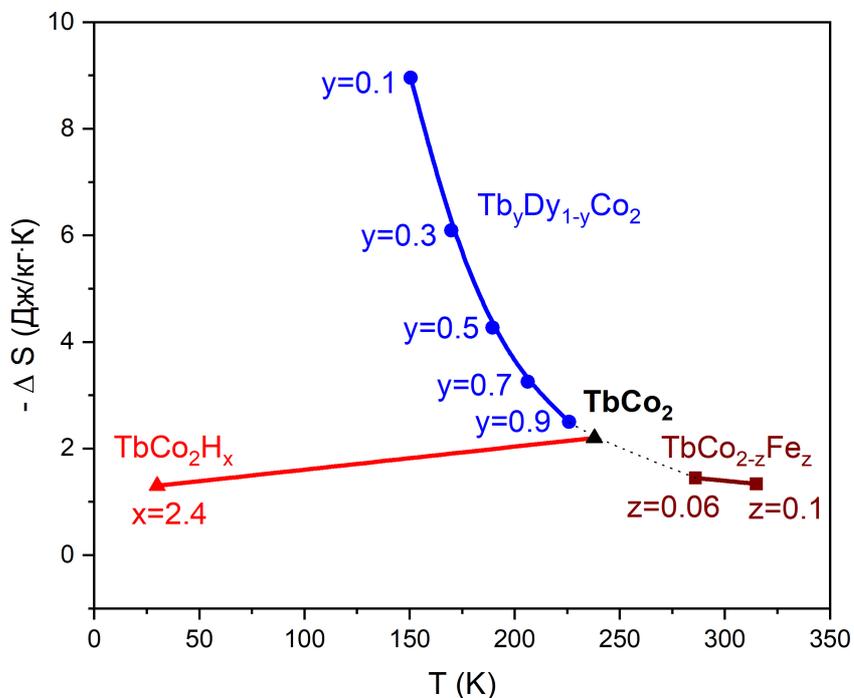


Рис. 4. Температурная зависимость магнитокалорического эффекта для систем $TbCo_2H_x$ ($x = 0$ and 2.4), $Tb_yDy_{1-y}Co_2$ ($y = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$) и $TbCo_{2-z}Fe_z$ ($z = 0.06$ and 0.1) [5], измеренная в магнитном поле 1.5 Т.

Анализ показывает, что в базовом соединении TbCo₂ атомы замещения (Dy) способствуют понижению температуры Кюри и изменению типа перехода со второго на первый, что и приводит к резкому возрастанию МКЭ. В то же самое время замещение атомов Co на атомы Fe, наоборот, способствует повышению температуры Кюри. Тип перехода при этом сохраняется, а МКЭ снижается. Атомы внедрения (H) в соединении TbCo₂ хотя и приводят к сильному уменьшению температуры Кюри (при высоком их содержании), однако не способны изменить тип магнитного фазового перехода, что также приводит к падению МКЭ.

4. Заключение

Проведено комплексное исследование магнитных и магнитокалорических свойств соединений типа TbCo₂ (не только с атомами замещения, но и с атомами внедрения) со структурой фаз Лавеса.

Установлено, что в TbCo₂ замещения в редкоземельной подрешетке атомов Tb на атомы Dy приводит к значительному увеличению МКЭ благодаря смены типа магнитного перехода. При гидрировании МКЭ снижается. Учет полученных результатов важен при конструировании рабочих тел магнитных рефрижераторов, а также сенсоров и датчиков различного назначения с использованием материалов на основе соединения TbCo₂.

Список литературы

- [1] Г.С. Бурханов, И.С. Терёшина, Г.А. Политова, О.Д. Чистяков, Г. Друлис, А. Залески, Магнитокалорический эффект в соединениях с гигантской магнитострикцией, Доклады РАН, 2011, т. 440, № 5, с. 611-614.
- [2] И.С. Терёшина, Т.П. Каминская, В.Б. Чжан, Ю.А. Овченкова, А.С. Трушева, А.А. Вирюс, Влияние гидрирования на структуру, магнитные и магнитокалорические свойства сплавов Tb–Dy–Co со структурой фаз Лавеса, Физика твердого тела, 2019, т. 61, № 7, с. 1229-1235.
- [3] E. Burzo, P. Vlaic, D.P. Kozlenko, S.E. Kichanov, N.T. Dang, E.V. Lukin, B.N. Savenko, Magnetic properties of TbCo₂ compound at high pressures, Journal of Alloys and Compounds, 2013, v. 551, p. 702–710.
- [4] M. Brouha, K.H.J. Buschow, The pressure dependence of the Curie temperature of rare earth – cobalt compounds. – J. Phys. F: Met. Phys., 1973, v. 3, p. 2218-2226.
- [5] M. Halder, S.M. Yusuf, M.D. Mukadam, K. Shashikala, Magnetocaloric effect and critical behavior near the paramagnetic to ferrimagnetic phase transition temperature in TbCo_{2-x}Fe_x, Physical Review B, 2010, v. 81, 174402.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-29-00773, <https://rscf.ru/project/22-29-00773/>.