

УДК 669.01

## ДИНАМИЧЕСКАЯ МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ СОЕДИНЕНИЙ В СИСТЕМЕ $Gd_5Si_{2-x}Ge_{2-x}Sn_{2x}$ ( $2x = 0 \div 0.1$ )

Э.В. АГАБАБЯН, Н.П. АРУТЮНЯН

Ереванский государственный университет, Армения

(Поступила в редакцию 13 февраля 2009 г.)

Исследована динамическая магнитная восприимчивость ( $\chi_{ac}$ ) магнитоупорядоченных соединений в системе  $Gd_5Si_xGe_{4-x}$  с частичным замещением атомов кремния и германия изовалентными атомами олова. По температурной зависимости  $\chi_{ac}$  определены температуры Кюри сплавов  $Gd_5Si_{2-x}Ge_{2-x}Sn_{2x}$  с  $2x = 0 \div 0.1$ . Установлено, что легированные оловом сплавы имеют более высокую, по сравнению с  $Gd_5Si_2Ge_2$ , температуру Кюри ( $\Delta T_c \approx 15$  К).

### 1. Введение

Синтез соединений на основе редкоземельных металлов, используемых для утилизации тепла, выделяемого при изменении энтропии магнитоупорядоченной системы, является одной из актуальных проблем с точки зрения создания холодильных устройств.

Бинарные соединения на основе гадолиния -  $Gd_5Si_4$  и  $Gd_5Ge_4$  являются магнитокалорическими материалами, однако их применение в качестве рабочего тела для бытовых магнитных холодильников невозможно, так как температура их магнитного фазового перехода значительно отличается от комнатной (349 и 94 К, соответственно) [1].

В последние годы с целью получения эффективного материала для магнитных рефрижераторов интенсивно исследуются интерметаллические соединения в системе  $Gd_5Si_xGe_{4-x}$ , обладающие при  $1.5 \leq x \leq 2$  гигантским магнитокалорическим эффектом (МКЭ). Установлено, что в соединениях  $Gd_5Si_xGe_{4-x}$  существует тонкая связь между стехиометрией, кристаллической структурой и магнитными свойствами [2-5]. При комнатной температуре сплавы с  $x > 2$  имеют орторомбическую структуру (типа  $Gd_5Si_4$ ), тогда как при  $0.96 \leq x \leq 2$  - моноклинную (типа  $Gd_5Si_2Ge_2$ ). Показано, что с ростом атомного соотношения Si/Ge возрастает температура Кюри ( $T_c$ ), но наряду с этим уменьшается величина МКЭ и наоборот. Так, например, максимальное изменение магнитной энтропии ( $-\Delta S_{max}$ ), индуцированное в магнитном поле 50 кЭ, уменьшается от значения 46 Дж/кгК при  $T_c = 195$  К для сплава  $Gd_5Si_{1.5}Ge_{2.5}$  до 16 Дж/кгК при  $T_c = 301$  К для сплава  $Gd_5Si_{2.1}Ge_{1.9}$ . Для сплава  $Gd_5Si_2Ge_2$  с эквивалентным соотношением Si/Ge  $T_c = 262$  К, а  $-\Delta S_{max} = 14.1$  Дж/кгК.

В настоящей работе, с целью получения эффективного магнитокалорического материала с  $T_c$ , близкой к комнатной, исследовано влияние частичного замещения (в пределах стехиометрии  $Gd_5Si_2Ge_2$ ) атомов Si и Ge на изовалентные атомы олова.

## 2. Образцы и методы исследования

Поликристаллические образцы сплавов  $Gd_5Si_{2-x}Ge_{2-x}Sn_{2x}$  с  $2x = 0, 0.01, 0.03, 0.05$  и  $0.1$  были синтезированы плавлением шихты из исходных компонентов в индукционной печи в атмосфере инертного газа под давлением  $10^5$  Па. Полученные сплавы переплавлялись (3–4 раза) для достижения гомогенности образцов. Для большей уверенности в гомогенности сплавы отжигались в высоком вакууме при 1200 К в течение нескольких суток.

Рентгенографические исследования образцов проводились на дифрактометре ДРОН-2. Анализ дифракционных картин показал, что все полученные соединения кристаллизуются в моноклинную структуру (пространственная группа  $P112_1/a$ ). Это обстоятельство свидетельствует о том, что замещение ионов  $Si^{40}$  и  $Ge^{40}$  ионами  $Sn^{4+}$  не нарушает эквивалентности их состояний в кристаллической решетке.

Динамическая магнитная восприимчивость образцов определялась индукционным методом при помещении образца внутрь измерительной катушки, состоящей из двух обмоток, включенных навстречу друг другу. Переменное поле с амплитудой  $\sim 0.5$  Э и частотой 0.23 кГц создавалось соленоидом, на который наматывалась измерительная катушка. Измерения проводились в интервале температур 200–350 К в постоянном магнитном поле до 3 кЭ.

## 3. Результаты и их обсуждение

На рис.1 приведены температурные зависимости удельной динамической восприимчивости образцов в системе  $Gd_5Si_{2-x}Ge_{2-x}Sn_{2x}$  с  $2x = 0, 0.01, 0.03, 0.05$  и  $0.1$ . Как видно, при  $x \geq 0.01$  на кривых  $\chi_{ac}(T)$  вблизи 275 К наблюдается ярко выраженный спад величины  $\chi_{ac}$ , типичный для магнитного превращения ферромагнетик–парамагнетик, аналогично наблюдаемому в чистом  $Gd_5Si_2Ge_2$  при  $T_c = 262$  К [6,7]. Выше  $T_c \geq 275$  К образцы демонстрируют типично парамагнитное поведение и зависимость  $\chi_{ac}(T)$  удовлетворительно подчиняется закону Кюри–Вейсса  $\chi = C/(T - \theta)$ , где  $C$  - постоянная,  $\theta$  - парамагнитная температура Кюри. Полученные экспериментальные данные обобщены в табл.1.

Как видно, температура Кюри и магнитная восприимчивость обнаруживают максимум для сплава со  $Sn_{0.03}$ . Рост  $T_c$  и  $\chi_{ac}$ , по сравнению с  $Gd_5Si_2Ge_2$ , можно объяснить уменьшением длины свободного пробега электронов, связанного с увеличением эффективного сечения рассеяния электронов на ионах  $Sn^{40}$ , имеющих больший ионный радиус, чем  $Si^{4+}$  и  $Ge^{4+}$  ( $r_{Si^{4+}} = 0,74$  Е, а  $r_{Sn^{4+}}$  и  $r_{Ge^{4+}} - 0.28$  и  $0.44$  Е, соответственно). Это обстоятельство усиливает s–f обменное вза-

имодействие между соседними магнитоактивными ионами гадолиния, подобно изложенному в [8].

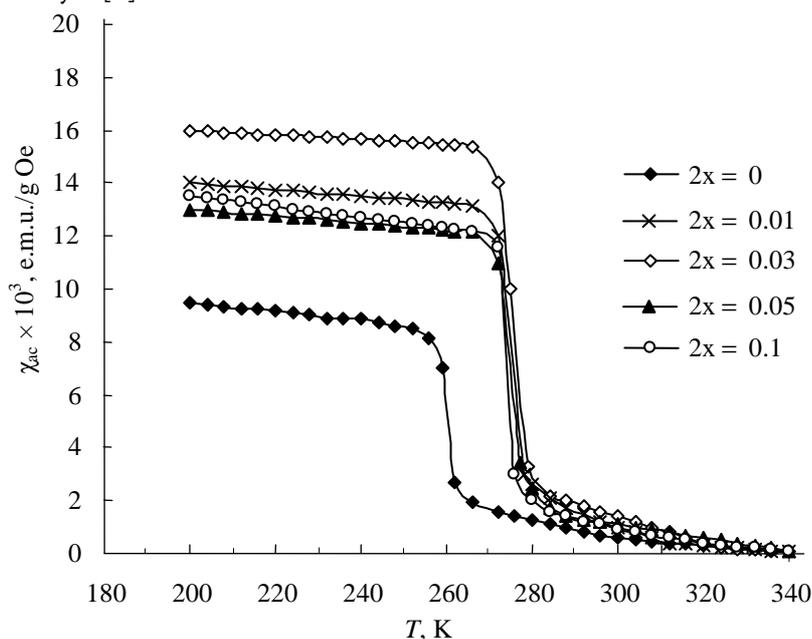


Рис.1. Температурная зависимость удельной динамической восприимчивости соединений в системе  $Gd_5Si_{2-x}Ge_{2-x}Sn_{2x}$  с  $2x \in [0, 0.01, 0.03, 0.05 \text{ и } 0.1]$ .

Табл.1. Состав, температура Кюри и значения  $\chi_{ac}$  (при 200 К) исследованных соединений.

| Состав                              | $T_c$ , К | $\chi_{ac} \times 10^3$ , e.m.u./g Oe |
|-------------------------------------|-----------|---------------------------------------|
| $Gd_5Si_2Ge_2$                      | 262       | 9.6                                   |
| $Gd_5Si_{1.995}Ge_{1.995}Sn_{0.01}$ | 277       | 14.2                                  |
| $Gd_5Si_{1.985}Ge_{1.985}Sn_{0.03}$ | 278       | 16.1                                  |
| $Gd_5Si_{1.975}Ge_{1.975}Sn_{0.05}$ | 277       | 13.0                                  |
| $Gd_5Si_{1.95}Ge_{1.95}Sn_{0.1}$    | 275       | 13.2                                  |

Относительно гигантского магнитокалорического эффекта исследованных сплавов можно лишь предполагать, но учитывая вышеотмеченное условие наличия гигантского МКЭ, а именно, реализации в сплаве соотношения  $Si/Ge = 1$ , то оно формально, как видно из таблицы, выполняется. Таким образом, интерес в качестве магнитокалорического материала представляют слабелегированные оловом сплавы, температура Кюри которых существенно выше, чем у чистого  $Gd_5Si_2Ge_2$  ( $\Delta T_c \approx 15$  К).

Авторы выражают благодарность Э.Г. Шарояну за обсуждение результатов. Работа выполнена в рамках научно-исследовательского проекта Республики Армения № 152.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **К.Тейлор, М.Дарби.** Физика редкоземельных соединений. М., Мир, 1974.
2. **W.Cho, V.K.Pecharsky, A.O.Pecharsky, et al.** Phys. Rev. Lett., **84**, 4617 (2000).
3. **V.K.Pecharski, K.A.Gsneidner Jr.** Adv. Mater., **13**, 683 (2001).
4. **V.K.Pecharsky, A.O.Pecharsky, K.A.Gshneider Jr.** J. Alloys Comp., **344**, 362 (2002).
5. **W.Wu, A.O.Tsokol, K.A.Gshneider Jr., J.A.Sampaio.** J. Alloys Comp., **403**, 118 (2005).
6. **T.A.Lograsso, D.L.Schlagel, A.O.Pecharsky.** J. Alloys Comp., **393**, 141 (2005).
7. **Y.H.Zhuang, J.Q.Li, W.D.Huang, W.A.Sun, W.Q.Ao.** J. Alloys Comp., **421**, 49 (2006).
8. **В.Е.Адамян, Э.Г.Шароян.** Изв. НАН Армении, Физика, **36**, 94 (2001).

Gd<sub>5</sub>Si<sub>2-x</sub>Ge<sub>2-x</sub>Sn<sub>2x</sub> (2x = 0 ÷ 0.1) ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԴԻՆԱՄԻԿ ՄԱԳՆԻՍՏԱԿԱՆ ԸՆԿԱԼՈՒՆԱԿՈՒԹՅՈՒՆԸ

Է.Վ. ԱՂԱԲԱԲՅԱՆ, Ն.Պ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ

Հետազոտված է Gd<sub>5</sub>Si<sub>x</sub>Ge<sub>4-x</sub> համակարգի մագնիսակարգավորված միացությունների դինամիկ մագնիսական ընկալունակությունը ( $\chi$ ), սիլիցիումի և գերմանիումի ատոմները անագի համավալենտական ատոմների մասնակի փոխարինմամբ: Տարբեր քանակի անագ պարունակող Gd<sub>5</sub>Si<sub>2-x</sub>Ge<sub>2-x</sub>Sn<sub>2x</sub> համաձուլվածքների  $\chi$ -ի ջերմաստիճանային կախվածություն-նից որոշված են դրանց Կյուրիի ջերմաստիճանները: Հայտնաբերված է, որ անագով լեզի-րացված համաձուլվածքները ունեն Gd<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>-ի համեմատությամբ ավելի բարձր Կյուրիի ջերմաստիճան ( $\Delta T_C \approx 15$  K):

DYNAMIC MAGNETIC SUSCEPTIBILITY OF COMPOUNDS  
IN Gd<sub>5</sub>Si<sub>2-x</sub>Ge<sub>2-x</sub>Sn<sub>2x</sub> (2x = 0 ÷ 0.1) SYSTEM

E.V. AGHABABYAN, N.P. HARUTYUNYAN

The dynamic magnetic susceptibility of magnetically ordered Gd<sub>5</sub>Si<sub>x</sub>Ge<sub>4-x</sub> compounds with partial tin atoms' substitution for silicon and germanium has been investigated. From the temperature dependences of  $\chi$  the Curie temperatures of Gd<sub>5</sub>Si<sub>2-x</sub>Ge<sub>2-x</sub>Sn<sub>2x</sub> compounds are determined. It is established that tin-doped compounds have higher Curie temperatures as compared with Gd<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> ( $\Delta T_C \approx 15$  K).