

УДК 669.017

МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ СОЕДИНЕНИЙ В СИСТЕМЕ $Gd_{5-x}Dy_xSi_2Ge_2$

Э.В. АГАБАБЯН, Н.П. АРУТЮНЯН

Ереванский государственный университет, Армения

(Поступила в редакцию 21 октября 2011 г.)

Исследована намагниченность магнитоупорядоченных соединений в системе $Gd_{5-x}Dy_xSi_2Ge_2$ с частичным замещением атомов Gd изовалентными атомами Dy. Из температурных и полевых зависимостей намагниченности сплавов $Gd_{5-x}Dy_xSi_2Ge_2$ с $x = 0-2.0$ определены изменения магнитной части энтропии (ΔS_M) сплавов. Установлено, что значения ΔS_M достигают максимального значения при различных температурах, находящихся в линейной зависимости от концентрации Dy в соединении, и по величине сопоставимы с ΔS_M^{\max} в $Gd_5Si_2Ge_2$. Полученные данные позволяют заключить, что вышеуказанные соединения имеют высокий магнитокалорический эффект и перспективны для использования их в качестве комбинированного рабочего тела для магнитных рефрижераторов, работающих в интервале температур 200–270 К.

1. Введение

Магнитокалорический эффект (МКЭ) в течение долгого времени если и находил практическое применение, то только в холодильных циклах, осуществляемых в области очень низких температур ($T < 1$ К). Благодаря обнаружению значительных величин калорических эффектов в области фазовых переходов типа порядок–беспорядок, методы охлаждения на основе МКЭ в настоящее время рассматриваются в качестве конкурентноспособных в широком интервале температур, как ниже, так и выше комнатной температуры, по отношению к традиционным методам, в основе которых лежат, например, газовые и термоэлектрические циклы [1,2].

МКЭ в магнитоупорядоченных материалах (ферро- и антиферромагнетиках) обусловлен максимальным изменением магнитной части энтропии (ΔS_M^{\max}) рабочего тела, возникающего при изменении внешнего магнитного поля в рабочем диапазоне температур. Известно, что максимум величины ΔS_M для ферромагнетиков достигается в окрестности температуры перехода ферромагнетизм–парамагнетизм. Следовательно, точка Кюри (T_C) материалов, из которых изготовлено рабочее тело холодильника, работающего, например, в области комнатных температур, должна лежать в интервале $T_C = 273 - 293$ К. Данными свойствами обладают сплавы тяжелых редкоземельных металлов на основе гадолиния [3-5].

В работе [6] показано, что эффективным магнитокалорическим материалом, по сравнению с Gd, является соединение $Gd_5Si_2Ge_2$ с гигантским МКЭ при $T_C = 262$ К. Отметим, что ΔS_M^{\max} вышеуказанного соединения значительно превышает ΔS_M^{\max} в Gd. Так, например, в магнитном поле 0–1.0 Т ΔS_M^{\max} в Gd ($T_C = 293$ К) составляет 3.2 Дж/кгК, в то время как в $Gd_5Si_2Ge_2$ – 8.1 Дж/кгК. Использование только чистого $Gd_5Si_2Ge_2$ в качестве хладагента в области температур $T < 262$ К недостаточно эффективно, так как максимум температурной зависимости $\Delta S_M^{\max}(T)$ должен находиться в интервале температур ниже точки Кюри вышеуказанного соединения. Отметим, что Dy имеет температуру фазового перехода антиферромагнетизм–парамагнетизм, равную 180 К, и частичное замещение атомов Gd атомами Dy, ион которого обладает большим магнитным моментом ($\mu_{Gd^{3+}} = 7.94\mu_B$, $\mu_{Dy^{3+}} = 10.6\mu_B$), должно обуславливать увеличение суммарного магнитного момента рабочего тела и большую эффективность холодильной машины.

Целью настоящей работы было изучение соединений $Gd_{5-x}Dy_xSi_2Ge_2$ для создания комбинированного хладагента, перспективного в широкой области температур (200–270 К). В литературе сведения по данному вопросу отсутствуют. Для выбора эффективного хладагента нами была изучена намагниченность соединений в системе $Gd_{5-x}Dy_xSi_2Ge_2$ с $x = 0.5, 1.0, 1.5$ и 2.0 и определены, в рамках термодинамической теории магнетиков, величины скачков магнитной части энтропии.

Наиболее простым методом определения скачка ΔS_M является расчет, исходящий из известных полевых и температурных зависимостей намагниченности данного соединения. При этом МКЭ определяется на основании уравнения Максвелла [7]

$$\left(\frac{\partial S_M}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H,$$

откуда можно вычислить изотермическое изменение энтропии в исследуемом интервале магнитного поля:

$$\Delta S_M = \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H'} dH'. \quad (1)$$

Так как намагниченность измеряется при дискретных значениях магнитного поля, то выражение (1) может быть аппроксимировано формулой [8]

$$\Delta S_M = \sum_i \frac{1}{T_{i+1} - T_i} (M_i - M_{i+1}) \Delta H_i, \quad (2)$$

где M_i и M_{i+1} – значения намагниченностей, измеренные в полях H при температурах T_i и T_{i+1} , соответственно.

2. Методика эксперимента

Поликристаллические образцы соединений $Gd_{5-x}Dy_xSi_2Ge_2$ с $x = 0, 0.5, 1.0, 1.5$ и 2.0 были синтезированы в индукционной печи и рентгенографически идентифицированы на дифрактометре ДРОН-2 по методике, описанной в [9].

Отметим лишь, что все соединения кристаллизуются в моноклинную структуру (пространственная группа $P112_1/a$), свидетельствующую о том, что замещение ионов Gd^{3+} ионами Dy^{3+} не нарушает эквивалентности их состояний в кристаллической решетке.

Намагниченность соединений измерялась методом Фонера [10] путем регистрации э.д.с. разбаланса, возникающей в системе из двух измерительных катушек, включенных навстречу друг другу при вибрировании образца в однородном магнитном поле. Вибратором служил акустический динамик, подключенный к генератору низкочастотных колебаний.

Измерения намагниченности образцов проводились в постоянном магнитном поле, которое менялось в пределах 0–1.0 Т. Температура образцов варьировалась в интервале 200–300 К.

3. Результаты и их обсуждение

На рис.1 приведены изотермы намагниченности образцов $Gd_{5-x}Dy_xSi_2Ge_2$ с $x = 0, 0.5, 1.0, 1.5$ и 2.0 , измеренные в интервале магнитного поля 0–1.0 Т.

На кривых $M(T)$ наблюдается резкий спад в области температуры фазового перехода, что свидетельствует о типичном ферромагнитном поведении исследуемых соединений.

Для определения численных значений производной по температуре от намагниченности при постоянном магнитном поле, использовались кривые $M(T)$. В соответствии с формулой (2) суммирование по магнитному полю производилось с помощью серии кривых полевой зависимости намагниченности $M(H)$ при постоянных температурах.

Результаты расчета температурной зависимости изменения магнитной части энтропии для различных сплавов представлены на рис.2.

Табл.1. Состав, температура Кюри и ΔS_M^{\max} исследованных соединений.

Состав	T_C , К	ΔS_M^{\max} , Дж/кгК
$Gd_5Si_2Ge_2$	262	8.1
$Gd_{4.5}Dy_{0.5}Si_2Ge_2$	252	7.7
$Gd_4Dy_1Si_2Ge_2$	243	7.5
$Gd_{3.5}Dy_{1.5}Si_2Ge_2$	231	7.6
$Gd_3Dy_2Si_2Ge_2$	220	7.5

Из вида кривых $\Delta S_M(T)$ следует, во-первых, что значения ΔS_M достигают максимального значения при различных температурах, находящихся в линейной зависимости от концентрации Dy, в соединении, и, во-вторых, имеют сопоставимые с ΔS_M^{\max} в $Gd_5Si_2Ge_2$ значения. Как отмечалось выше, ΔS_M достигает максимального значения в точке Кюри. В табл.1 представлены данные по ΔS_M^{\max} и T_C исследованных сплавов.

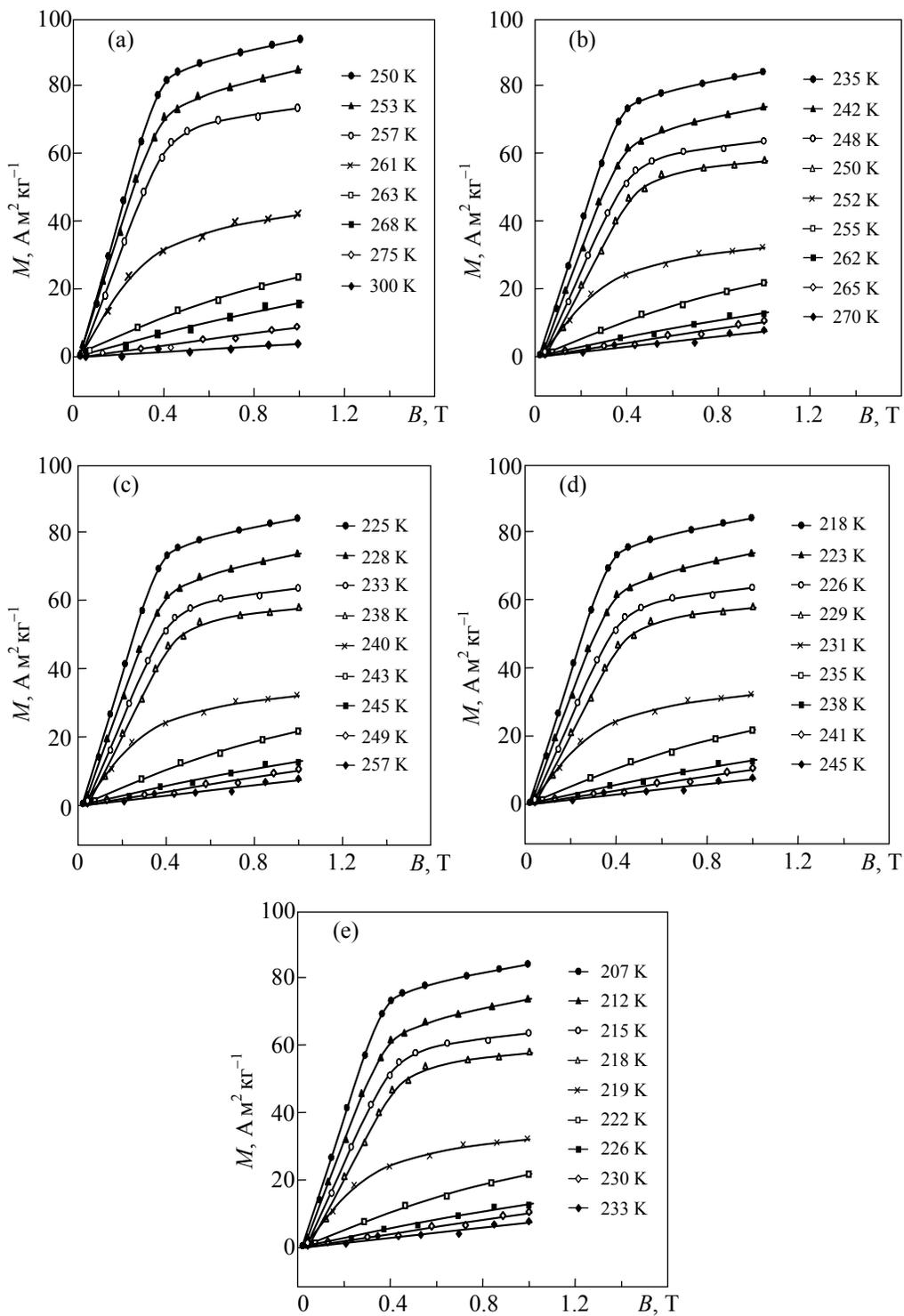


Рис.1. Изотермы кривых намагниченности соединений $\text{Gd}_{5-x}\text{Dy}_x\text{Si}_2\text{Ge}_2$ с $x=0$ (a), 0.5 (b), 1.0 (c), 1.5 (d) и 2.0 (e), измеренные при температурах в окрестности T_C в магнитном поле 0–1.0 Т.

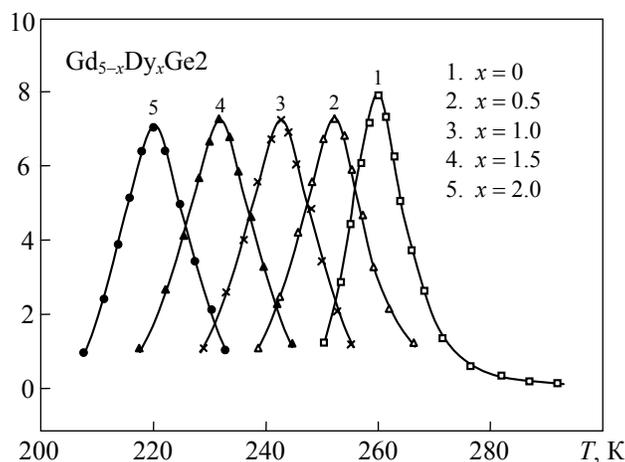


Рис.2. Температурные зависимости изменения магнитной части энтропии $\Delta S_M(T)$ в магнитных полях 0–1.0 Т для соединений $Gd_{5-x}Dy_xSi_2Ge_2$ с $x = 0, 0.5, 1.0, 1.5$ и 2.0 .

Как видно, вышеуказанные соединения обладают высоким магнитокалорическим эффектом и перспективны для использования их в качестве комбинированного хладагента для магнитных рефрижераторов, работающих в интервале температур 200–270 К.

ЛИТЕРАТУРА

1. V.K.Pecharsky, K.A.Gschneidner. J. Magn. Magn. Mater., **200**, 44 (1999).
2. J.F.Scott. Science, **315**, 954 (2007).
3. G.V.Brown. J. Appl. Phys., **47**, 3673 (1976).
4. A.M.Tishin. Cryogenics, **30**, 720 (1990).
5. С.А.Никитин. Магнитные свойства редкоземельных металлов и их сплавов. М., изд. МГУ, 1989.
6. V.K.Pecharsky, K.A.Gschneidner. Phys. Rev. Lett., **78**, 4494 (1997).
7. X.Bohigas, E. del Barco, et al. J. Magn. Magn. Mater., **196-197**, 455 (1999).
8. R.D.McMichael, J.J.Ritter, R.D.Shull. J. Appl. Phys., **73**, 6946 (1993).
9. Э.В.Агабабян, Н.П.Арутюнян. Изв. НАН Армении, Физика, **44**, 294 (2009).
10. В.И.Чечерников. Магнитные измерения. М., изд. МГУ, 1963.

MAGNETOCALORIC EFFECT OF COMPOUNDS IN $Gd_{5-x}Dy_xSi_2Ge_2$ SYSTEM

E.V. AGHABABYAN, N.P. HARUTYUNYAN

Magnetization of magnetically ordered $Gd_{5-x}Dy_xSi_2Ge_2$ compounds with partial substitution of Gd atoms for isovalent Dy atoms has been investigated. From temperature and field dependences of $Gd_{5-x}Dy_xSi_2Ge_2$ alloys with $x = 0-2.0$ changes of the magnetic part of entropy (ΔS_M) of alloys are determined. It is established that ΔS_M achieves its maximum values at different temperatures which linearly depend on the Dy concentration and their values are comparable with ΔS_M^{\max} in $Gd_5Si_2Ge_2$. The obtained data allow to conclude that the above-mentioned compounds have high magnetocaloric effect and are promising materials for their use as a combined working body of magnetic refrigerators operating in the 200–270 K range of temperatures.