Известия НАН Армении, Физика, т.50, №2, с.264-268 (2015)

УДК 669.017

МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ СОЕДИНЕНИЙ В СИСТЕМЕ $Gd_5Si_{2-x}Ge_{2-x}Sn_{2x}$

Э.В. АГАБАБЯН, Н.П. АРУТЮНЯН*

Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

*e-mail: harnorik@rambler.ru

(Поступила в редакцию 31 октября 2014 г.)

Исследована намагниченность магнитоупорядоченных соединений в системе $Gd_5Si_{2-x}Ge_{2-x}Sn_{2x}$ с частичным замещением атомов кремния и германия изовалентными атомами олова. Из температурных и полевых зависимостей намагниченности сплавов $Gd_5Si_{2-x}Ge_{2-x}Sn_{2x}$ с 2x = 0–0.1 определены максимальные изменения магнитной части энтропии ΔS_M^{max} сплавов. Установлено, что при легировании сплавов оловом значения температуры Кюри T_c и ΔS_M^{max} сплавов возрастают. Наблюдается почти двукратное увеличение ΔS_M^{max} при увеличении T_c на $\Delta T_c \approx 15$K. Полученные данные свидетельствуют о том, что вышеуказанные соединения обладают высоким магнитокалорическим эффектом и перспективны для использования в качестве рабочего вещества в магнитных рефрижераторах.

1. Введение

Магнитокалорический эффект (МКЭ) в магнитоупорядоченных материалах (ферро- и антиферромагнетиках) обусловлен максимальным изменением магнитной части энтропии ΔS_M^{max} рабочего тела, возникающим при изменении внешнего магнитного поля в рабочем диапазоне температур. Благодаря обнаружению значительных величин калорических эффектов в области фазовых переходов типа порядок–беспорядок методы охлаждения на основе МКЭ в настоящее время рассматриваются в качестве конкурентоспособных по отношению к традиционным методам охлаждения в широком интервале температур. Известно, что максимум величины ΔS_M 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 вблизи T_c = 293K. Такими свойствами обладают сплавы тяжелых редкоземельных металлов на основе гадолиния [1-3].

В работе [4] показано, что эффективным магнитокалорическим материалом, по сравнению с Gd, является соединение $Gd_5Si_2Ge_2$ с гигантским МКЭ при T_c = 262K. Отметим, что ΔS_M^{max} вышеуказанного соединения значительно превышает ΔS_M^{max} в Gd. Так, например, в магнитном поле 0–1.0 T ΔS_M^{max} в Gd (T_c = 293K) составляет 3.2 Дж/кг К, в то время как в $Gd_5Si_2Ge_2$ – 8.1 Дж/кг К. Исполь-

зование чистого $Gd_5Si_2Ge_2$ в качестве хладагента в области температур $T \geq 262$К недостаточно эффективно, так как максимум температурной зависимости $\Delta S_M^{\max}(T)$ должен находиться в интервале температур выше точки Кюри вышеуказанного соединения.

Исследования динамической магнитной восприимчивости магнитоупорядоченных соединений в системе $Gd_5Si_xGe_{4-x}$ показали [5], что частичное замещение атомов кремния и германия изовалентными атомами олова повышает T_c сплавов $Gd_5Si_{2-x}Ge_{2-x}Sn_{2x}$ (в пределах стехиометрии $Gd_5Si_2Ge_2$) на $\Delta T_c \approx$ 15К, где $2x$ = 0, 0.01, 0.03, 0.05 и 0.1.

В настоящей работе изучена намагниченность соединений в системе $Gd_5Si_{2-x}Ge_{2-x}Sn_{2x}$ и определены величины скачков магнитной части энтропии в рамках термодинамической теории магнетиков. В литературе сведения по данному вопросу отсутствуют. Наиболее простым методом определения скачка ΔS_M является расчет намагниченности данного соединения на основе известных полевых и температурных зависимостей. При этом МКЭ определяется на основании уравнения Максвелла [6]

$$\left(\partial S_M/\partial H\right)_T = \left(\partial M/\partial T\right)_H,$$

откуда можно вычислить изотермическое изменение энтропии в исследуемом интервале магнитного поля

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

Так как намагниченность измеряется при дискретных значениях магнитного поля, то выражение (1) может быть аппроксимировано формулой [7]

$$\Delta S_M = \sum \frac{1}{T_{i+1} - T_i}\left(M_i - M_{i+1}\right)\Delta H_i, \qquad (2)$$

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

2. Методика эксперимента

Поликристаллические образцы соединений $Gd_5Si_{2-x}Ge_{2-x}Sn_{2x}$ с $2x$ = 0, 0.01, 0.03, 0.05 и 0.1 были синтезированы в индукционной печи и рентгенографически идентифицированы на дифрактометре ДРОН-2 по методике, описанной в [5].

Намагниченность соединений измерялась методом Фонера [8] путем регистрации э.д.с. разбаланса, возникающего 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 изменялось в пределах 0–1.0 Т. Температура образцов варьировалась в интервале 250–300К.

3. Результаты и их обсуждение

На рис.1 приведены изотермы намагниченности образцов $Gd_5Si_{2-x}Ge_{2-x}Sn_{2x}$ с $2x$ = 0, 0.01, 0.03, 0.05 и 0.1, измеренные в интервале значений магнитного

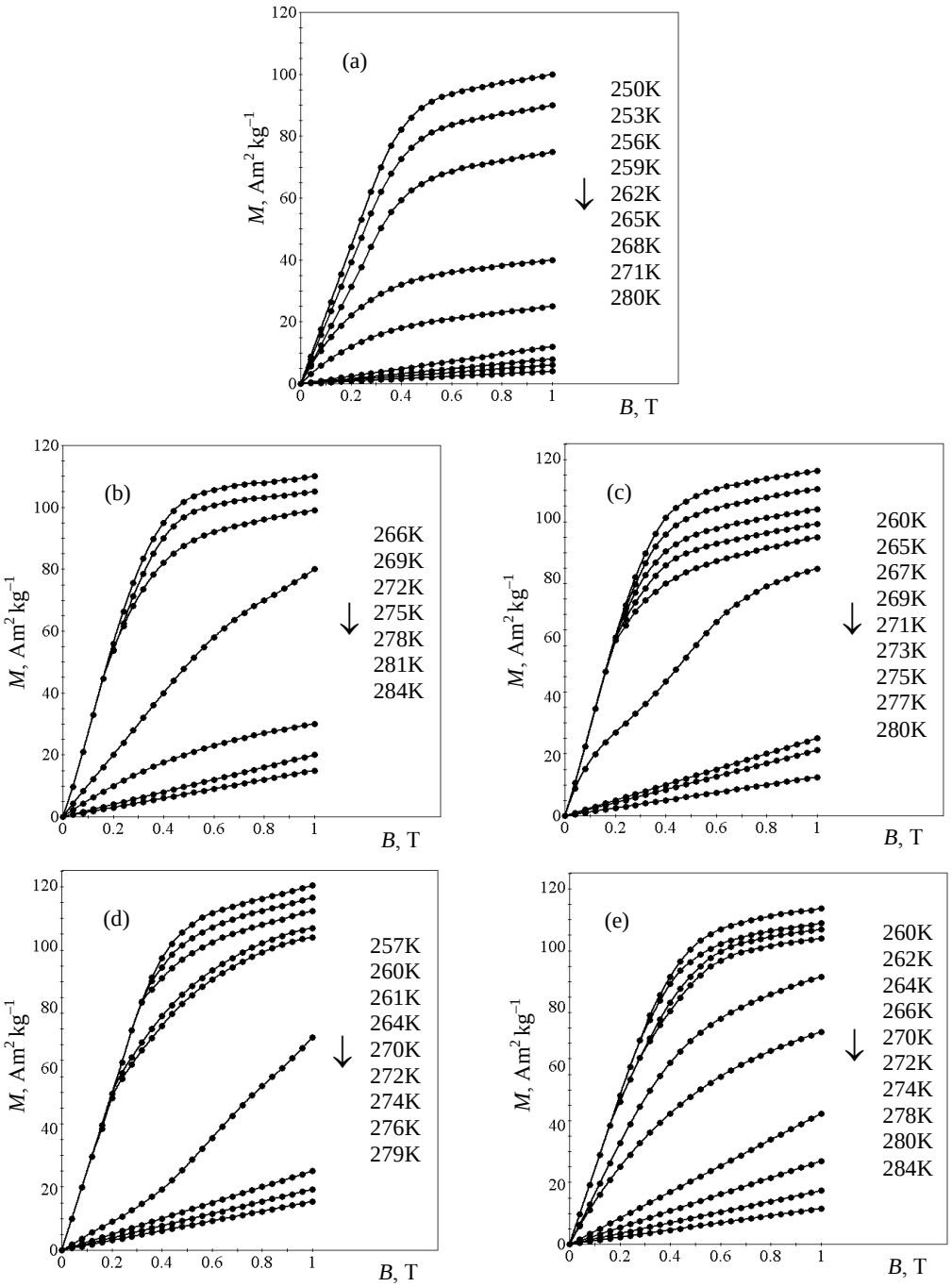

Рис.1. Изотермы кривых намагниченности соединений $Gd_5Si_{2-x}Ge_{2-x}Sn_{2x}$ с 2x = 0 (a), 0.01 (b), 0.03 (c), 0.05 (d) и 0.1 (e) при изменении внешнего магнитного поля от 0 до 1.0 Т.

поля 0–1.0 Т. Как видно, на изотермах намагниченности образцов наблюдается резкий спад в области температуры фазового перехода, свидетельствующий о типичном ферромагнитном поведении исследуемых соединений.

Для определения численных значений производной намагниченности по температуре 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 в магнитных полях 0–1.0 Т для различных сплавов представлены на рис.2.

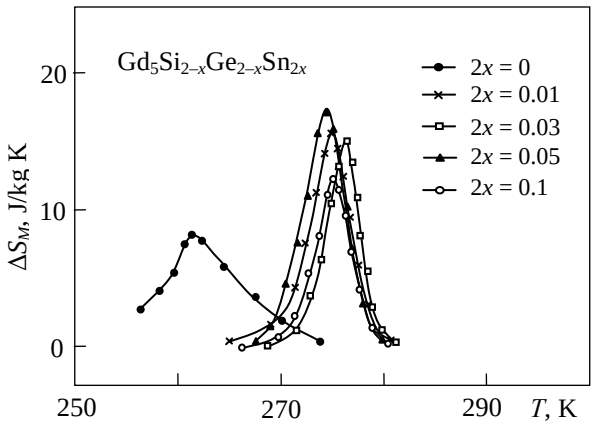

Рис.2. Температурные зависимости изменения магнитной части энтропии в магнитных полях 0–1.0 Т для соединений $Gd_5Si_{2-x}Ge_{2-x}Sn_{2x}$ с 2x = 0, 0.01, 0.03, 0.05 и 0.1.

По максимальным значениям ΔS_M^{max} были определены соответствующие температуры Кюри сплавов. В таблице обобщены данные по T_c и ΔS_M^{max} исследуемых соединений. Как видно из таблицы, частичное замещение кремния и германия оловом приводит к возрастанию T_c ($\Delta T_c \approx 15$К) и почти двукратному увеличению ΔS_M^{max}. Значительный рост ΔS_M^{max} для легированных сплавов по сравнению с чистыми $Gd_5Si_2Ge_2$ можно объяснить уменьшением длины свободного пробега электронов, связанным с увеличением эффективного сечения

Состав, температура Кюри и ΔS_M^{max}.

Состав	T_c, К	ΔS_M^{max}, Дж/кг К
$Gd_5Si_2Ge_2$	262	8.1
$Gd_5Si_{1.995}Ge_{1.995}Sn_{0.01}$	275	15.8
$Gd_5Si_{1.985}Ge_{1.985}Sn_{0.03}$	276	14.8
$Gd_5Si_{1.975}Ge_{1.975}Sn_{0.05}$	274	17.2
$Gd_5Si_{1.95}Ge_{1.95}Sn_{0.1}$	275	12.5

рассеяния электронов на ионах Sn^{4+}, имеющих больший ионный радиус, чем Si^{4+} и Ge^{4+}. Как следствие, это обстоятельство приводит к усилению *s–f* обменного взаимодействия между магнитоактивными ионами гадолиния, подобно некоторым сплавам Gd, исследованным в [9].

В заключение следует отметить, что легированные оловом соединения обладают высоким МКЭ и перспективны для использования в качестве хладагента в бытовых магнитных рефрижераторах.

ЛИТЕРАТУРА

1. **G.V. Brown.** J. Appl. Phys., 47, 3673 (1976).
2. **R. Horodecki et al.** Rev. Mod. Phys., **81**, 865 (2009).
3. **С.А. Никитин.** Магнитные свойства редкоземельных металлов и их сплавов. М., изд. МГУ, 1989.
4. **V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner.** Phys. Rev. Lett., **78**, 4494 (1997).
5. **Э.В. Агабабян, Н.П. Арутюнян.** Изв. НАН Армении, Физика, **44**, 294 (2009).
6. **X. Bohigas, E. del Barco, M. Sales, J. Tejada.** J. Magn. Mater., **196–197**, 455 (1999).
7. **R.D. McMichael, J.J. Ritter, R.D. Shull.** J. Appl. Phys., **73**, 6946 (1993).
8. **В.И. Чечерников.** Магнитные измерения. М., изд. МГУ, 1963.
9. **В.Е. Адамян, Э.Г. Шароян.** Изв. НАН Армении, Физика, **36**, 94 (2001).

$Gd_5Si_{2-x}Ge_{2-x}Sn_{2x}$ ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԱԳՆԻՍԱԿԱԼՈՐԻԱԿԱՆ ԷՖԵԿՏԸ

Է.Վ. ԱՂԱԲԱԲՅԱՆ, Ն.Պ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ

Հետազոտված է $Gd_5Si_{2-x}Ge_{2-x}Sn_{2x}$ համակարգի մագնիսակարգավորված միացությունների մագնիսականացումը սիլիցիումի և գերմանիումի ատոմները անագի համավալենտական ատոմների մասնակի փոխարինմամբ: $Gd_5Si_{2-x}Ge_{2-x}Sn_{2x}$ ($2x$ = 0–0.1) համաձուլվածքների մագնիսականացման ջերմային և դաշտային կախվածություններից որոշված են համաձուլվածքների էնտրոպիայի մագնիսական մասի մաքսիմալ փոփոխությունները ($\Delta S_M^{\max}$): Հայտնաբերված է, որ անագով լեգիրացված համաձուլվածքների Կյուրիի ջերմաստիճանները և $\Delta S_M^{\max}$ - ի արժեքները աճում են: Դիտվում է $\Delta S_M^{\max}$ - ի մոտ կրկնակի աճ T_c - ի ($\Delta T_c \approx 15$ Կ) աճի դեպքում: Ստացված արդյունքները վկայում են այն բանի մասին, որ վերնշված միացությունները ունեն բարձր մագնիսակալորիական էֆեկտ և հեռանկարային են որպես բանող նյութ կենցաղային մագնիսական սառնարաններում կիրառման համար:

MAGNETOCALORIC EFFECT OF COMPOUNDS IN $Gd_5Si_{2-x}Ge_{2-x}Sn_{2x}$ SYSTEM

E.V. AGHABABYAN, N.P. HARUTYUNYAN

Magnetization of magnetically ordered compounds in system $Gd_5Si_{2-x}Ge_{2-x}Sn_{2x}$ with partial substitution of Si and Ge atoms by isovalent Sn atoms has been investigated. Maximal changes of the magnetic part of entropy $\Delta S_M^{\max}$ of alloys versus temperature and field dependences of $Gd_5Si_{2-x}Ge_{2-x}Sn_{2x}$ alloys with $2x$ = 0–0.1 are determined. It is established that Sn doping in $Gd_5Si_{2-x}Ge_{2-x}Sn_{2x}$ leads to increasing in values T_c and $\Delta S_M^{\max}$ of alloys. There are double increase in $\Delta S_M^{\max}$ at the increase in T_c on $\Delta T_c \approx 15$K. The obtained data allow to conclude that the above mentioned compounds have high magnetocaloric effect and are promising for their using as a working substance of magnetic refrigerators.