

УДК 537.622

МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В СПЛАВАХ $La(Fe_{0.88}Si_xAl_{0.12-x})_{13}$

¹Кучин А.Г., ¹Мушников Н.В., ¹Королев А.В., ²Берзин А.Б.

*¹Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения
Российской академии наук, Екатеринбург, e-mail: kuchin@imp.uran.ru;*

*²Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург*

Изучен магнитокалорический эффект (МКЭ) для системы $La(Fe_{0.88}Si_xAl_{0.12-x})_{13}$, $x = 0,024; 0,033; 0,039; 0,042; 0,06$ при температурах магнитного упорядочения T_C , T_N и фазового перехода ферромагнетик – антиферромагнетик Θ_T из измерений намагниченности. В сплавах с основным ферромагнитным и высокотемпературным антиферромагнитным состояниями, МКЭ увеличивается при сближении температур магнитных фазовых переходов Θ_T и T_N с изменением состава. МКЭ больше для ферромагнитного соединения, по сравнению с составами с двумя магнитными фазовыми переходами типа ферромагнетик – антиферромагнетик и антиферромагнетик – парамагнетик. Суперпозиция максимумов МКЭ при Θ_T и T_N для соединений с двумя магнитными фазовыми переходами обуславливает гораздо более высокие значения хладоемкости, по сравнению с соединением только с одним магнитным фазовым переходом при T_C .

Ключевые слова: магнитокалорический эффект, интерметаллиды редкоземельных металлов с железом, магнитные фазовые переходы

MAGNETOCALORIC EFFECT IN THE $La(Fe_{0.88}Si_xAl_{0.12-x})_{13}$ ALLOYS

¹Kuchin A.G., ¹Mushnikov N.V., ¹Korolev A.V., ²Berzin A.B.

*¹M. Mikheev Institute of Metal Physics of the Ural Branch of the Russian Academy of Science,
Ekaterinburg, e-mail: kuchin@imp.uran.ru;*

²Ural Federal University named after First President of Russia B.N. Yeltsin, Ekaterinburg

A study of the magnetocaloric effect (MCE) of the $La(Fe_{0.88}Si_xAl_{0.12-x})_{13}$, $x = 0.024, 0.033, 0.039, 0.042, 0.06$ system at magnetic ordering temperatures T_C , T_N and a ferromagnet-antiferromagnet phase transition Θ_T from magnetization measurements has been done. In alloys with ground ferromagnetic and high-temperature antiferromagnetic states, the MCE increases as the magnetic phase transition temperatures Θ_T and T_N converge with varying compound composition. The MCE for ferromagnetic compound is larger as compared with compositions having two magnetic phase transitions type of ferromagnetic – antiferromagnetic and antiferromagnetic – paramagnetic. A superposition of the MCE maxima at Θ_T and T_N for the compounds with two magnetic phase transitions creates much higher values of relative cooling power in comparison to the compound with only one magnetic phase transition at T_C .

Keywords: magnetocaloric effect, intermetallics of rare earth metals with iron, magnetic phase transitions

Соединения $La(Fe_xAl_{1-x})_{13}$ и $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$ с кубической структурой типа $NaZn_{13}$ -типе проявляют разнообразные магнитные основные состояния, в зависимости от концентрации железа x . В системе $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$ однофазные состояния реализуются в узком концентрационном интервале $0,81 \leq x \leq 0,9$ [1]. Соединения ферромагнитны (Ф) и проявляют увеличение спонтанного магнитного момента и уменьшение температуры Кюри T_C по мере роста x . В отличие от обычных ферромагнетиков, переход из ферромагнитного состояния в парамагнитное состояние (П) в $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$ при максимальных концентрациях Fe является переходом первого рода. В парамагнитном состоянии выше T_C внешнее магнитное поле индуцирует ферромагнитное упорядочение, что позволяет рассматривать эти сплавы как зонные метамагнетики [1]. Резкое изменение намагниченности вблизи T_C приводит к значительному магнитокалорическому эффекту (МКЭ). Адиабатическое изменение температуры превышает 8 К при изменении магнитного поля на 2 Тл [1], что

позволяет использовать данные соединения в системах магнитного охлаждения.

Соединения $La(Fe_xAl_{1-x})_{13}$ существуют в концентрационном интервале $0,46 \leq x \leq 0,92$ [2]. Для различных значений x в данной системе наблюдается три разных типа магнитного упорядочения. При малых x формируется миктомагнитное состояние в результате конкуренции между ферромагнитным прямым обменным взаимодействием Fe–Fe и антиферромагнитным взаимодействием Fe–Al–Fe. В интервале концентраций x от 0,62 до 0,86 наблюдается ферромагнитный порядок, а при более высоких концентрациях железа реализуется антиферромагнитное (АФ) упорядочение [3]. Магнитный фазовый переход АФ–Ф может происходить при изменении внешнего магнитного поля, температуры или концентрации элементов. Этот изоструктурный переход является фазовым переходом первого рода и сопровождается большими изменением объема элементарной ячейки и скачком удельного электросопротивления [2].

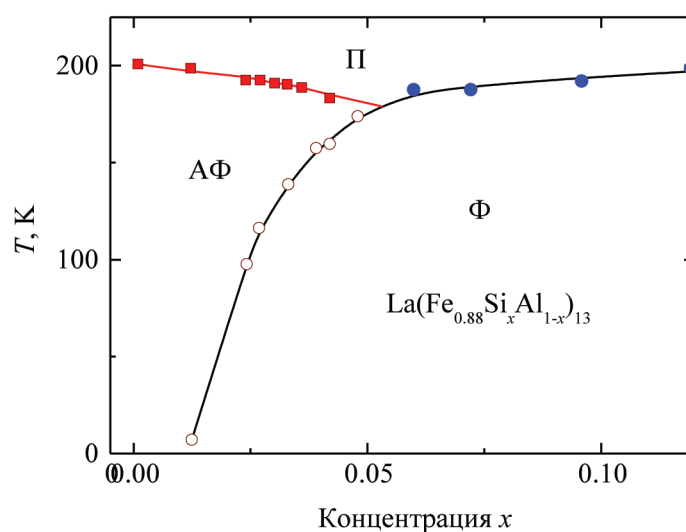


Рис. 1. Концентрационные изменения температур Нееля (■), Кюри (●) и магнитного фазового перехода из ферромагнитного в антиферромагнитное состояние (○) для сплавов $\text{La}(\text{Fe}_{0.88-x}\text{Si}_x\text{Al}_{1-x})_{13}$. Области существования антиферромагнитного (АФ), ферромагнитного (Ф) и парамагнитного (П) состояний [4]

Поскольку соединения $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_{13}$ и $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ характеризуются большим МКЭ при магнитных фазовых переходах, представляет интерес изучить МКЭ в смешанной системе $\text{La}(\text{Fe}_{0.88-x}\text{Si}_x\text{Al}_{1-x})_{13}$ при концентрационных Ф-АФ, АФ-П и Ф-П фазовых переходах.

Материалы и методы исследования

Сплавы были выплавлены в электродуговой печи в атмосфере аргона с последующей гомогенизацией при 900 °С в атмосфере чистого гелия в течение 14 суток. По данным рентгеноструктурного анализа и анализа мёссбауэровских спектров, измеренных при 300 К, помимо основной фазы типа NaZn_{13} , образцы содержали менее 0,5% α -Fe. Параметр решетки фазы типа NaZn_{13} в системе $\text{La}(\text{Fe}_{0.88-x}\text{Si}_x\text{Al}_{1-x})_{13}$ монотонно уменьшается с ростом концентрации кремния от 1,16 нм для $x = 0$ до 1,15 нм для $x = 0,12$. Магнитное состояние образцов определялось из температурных зависимостей магнитной восприимчивости и кривых намагничивания. Магнитные измерения проводились на СКВИД-магнитометре MPMS (Quantum Design) в полях до 5 Тесла и при температурах 4–300 К.

Результаты исследования и их обсуждение

На рис. 1 приведена магнитная фазовая диаграмма системы $\text{La}(\text{Fe}_{0.88-x}\text{Si}_x\text{Al}_{1-x})_{13}$, $x = 0; 0,012; 0,024; 0,027; 0,033; 0,039; 0,042; 0,06; 0,072; 0,096; 0,12$ [4]. Видно, что соединения ферромагнитны для $x > 0,05$ и антиферромагнитны для $x < 0,01$. В концентрационном интервале $0,01 \leq x \leq 0,05$ наблюдается переход типа АФ-Ф при охлаждении, температура перехода АФ-Ф увеличивается с ростом x .

На рис. 2 представлены температурные зависимости намагниченности $M(T)$ для составов $x = 0,033; 0,039; 0,042; 0,06$, на основе которых был рассчитан МКЭ. Видно, что для всех составов, кроме 0,06, существует спонтанное антиферромагнитное состояние в области температур между температурами резкого спада $M(T)$ и типичного слабого максимума на $M(T)$ при температуре Нееля T_N .

На рис. 3 для состава 0,024, наряду с зависимостями $M(T)$, приведены зависимости МКЭ от температуры, вычисленные двумя методами – по соотношениям Клапейрона – Клаузиуса (1) и Максвелла – Больцмана (2).

Поскольку переход АФ-Ф является фазовым переходом первого рода, мы оценивали изотермическую магнитную энтропию ΔS (то есть МКЭ) для этой области температур, используя уравнение Клапейрона – Клаузиуса:

$$\Delta S(T) = -\frac{dH_c}{dT} \Delta M, \quad (1)$$

где H_c – критическое поле фазового перехода, ΔM – различие значений намагниченностей в антиферромагнитной и ферромагнитной фазах.

В области температур ферромагнитного состояния уравнение (1) не работает. Поэтому при температурах выше 90 К мы определяли значения ΔS , используя модифицированное соотношение Максвелла, которое пригодно для анализа магнитных изотерм, измеренных с дискретным температурным интервалом ΔT [5]:

$$\Delta S(T, H) = \frac{1}{\Delta T} \left[\int_0^H M(T + \Delta T, H) dH - \int_0^H M(T, H) dH \right]. \quad (2)$$

Видно, что в области фазового перехода АФ-Ф зависимость из уравнения (1) гладкая, в отличие от (2), для которой наблюдаются глубокие резкие минимумы. То есть использование соотношения (1) вместо соотношения (2) для определения изотермической магнитной энтропии при магнитных фазовых переходах первого рода является методически правильным.

На рис. 4 построены температурные зависимости магнитного вклада в энтропию $\Delta S(T)$ для составов $x = 0,024; 0,033; 0,039; 0,042; 0,06$. Значение МКЭ для состава $x = 0,039$ близко к установленному таким же методом в работе [3]. Видно, что максимальное значение $-\Delta S$ растет, по мере сближения температур магнитных фазовых переходов Θ_T и T_N , которое происходит с изменением состава. Наибольшее значение МКЭ в системе достигается для ферромагнитного состава $x = 0,06$. Ранее аналогич-

ная закономерность изменения МКЭ с изменением состава наблюдалась для систем $\text{Ce}_2\text{Fe}_x\text{Mn}_y\text{H}_z$ ($x < 2, y \leq 3$), $\text{Lu}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mn}_x$ ($x \leq 2$), Tm_2Fe_x ($x = 16-19$), $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mn}_x$ ($x \leq 1,5$) [6], характеризующихся такого же типа спонтанными магнитными фазовыми переходами. То есть увеличение МКЭ, по мере сближения температур магнитных фазовых переходов Θ_T и T_N , проявляется как для интерметаллидов типа R_2Fe_{17} , так и для системы $\text{La}(\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_x\text{Al}_{0,12-x})_{13}$. Очевидно, максимальный МКЭ для состава сплава, при котором совпадают два спонтанных магнитных фазовых перехода при Θ_T и T_N , обусловлен суммированием изменения магнитной энтропии при этих переходах. По-видимому, эта обнаруженная закономерность может быть использована для других подобных систем с целью поиска оптимального состава рабочего элемента для магнитных холодильников.

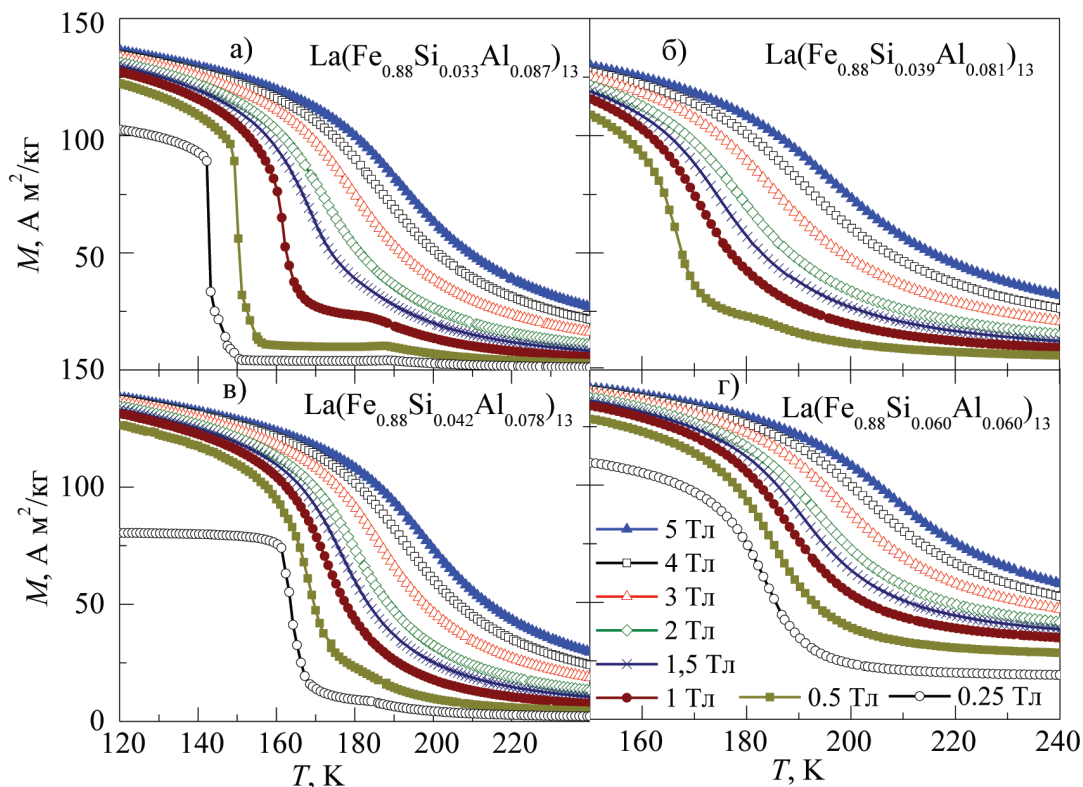


Рис. 2. Температурные зависимости намагниченности для сплавов $\text{La}(\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_x\text{Al}_{0,12-x})_{13}$ $x = 0,033$ (а), $0,039$ (б), $0,042$ (в), $0,06$ (г) в магнитных полях $0,25$ (○), $0,5$ (■), 1 (●), $1,5$ (×), 2 (◇), 3 (△), 4 (□), 5 Тл (▲)

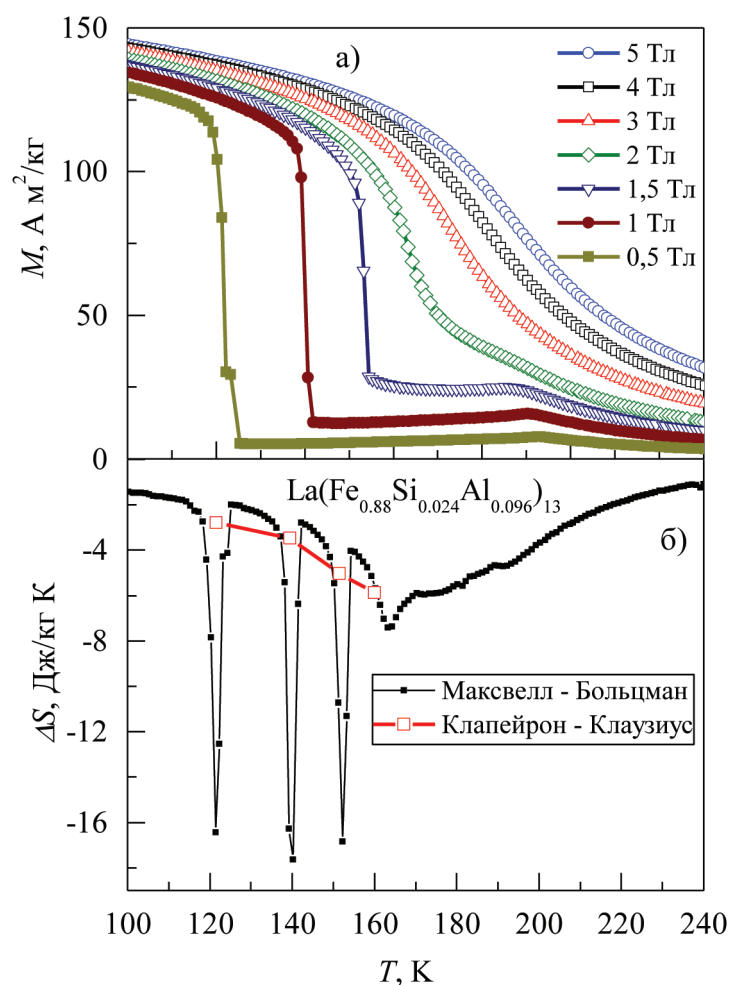


Рис. 3. Температурные зависимости намагниченности (а) и магнитокалорического эффекта (б) для состава $x = 0,024$, вычисленного по уравнениям Максвелла – Больцмана (■) и Клапейрона – Клаузиуса (□)

С точки зрения ценности материала для использования его в магнитном рефрижераторе большая величина $-\Delta S$ не является единственным параметром, который принимается во внимание. Температура, при которой МКЭ максимален, определяет область применения материала, но важна и ширина температурного интервала, в котором МКЭ значителен [7]. Так называемая хладоёмкость (relative cooling power, RCP) характеризует, сколько тепла может быть перенесено с охлаждаемой части рефрижератора к его теплой части за один цикл охлаждения. RCP в настоящей работе определена путем численного интегрирования площади под пиком $-\Delta S(T)$ между температурами, ограничивающими её ширину ΔT на уровне половины максимального значения [7]. На рис. 5 суммированы значения RCP . Чем больше величина ΔT , тем

больше возможная разность температур между холодным и горячим концами одного цикла охлаждения в рефрижераторе. Вследствие суперпозиции максимумов $-\Delta S(T)$ при близких значениях температур перехода для соединений с двумя переходами Ф-АФ и АФ-П, эти максимумы сливаются (рис. 4). Поэтому RCP гораздо больше для соединений с двумя близкими магнитными фазовыми переходами при Θ_T и T_N , по сравнению с соединениями, обладающими одним магнитным фазовым переходом при T_C , несмотря на более высокое значение $-\Delta S$ для последнего соединения (рис. 4). Ранее более высокие значения хладоёмкости для составов с двумя переходами Ф-АФ и АФ-П, чем с одним переходом Ф-П, наблюдались в системах Tm_2Fe_x ($x = 16-19$), $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mn}_x$ ($x \leq 1,5$), $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mn}_x\text{H}_y$ ($x < 2$, $y \leq 3$), $\text{Lu}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mn}_x$ ($x \leq 2$) [6]. RCP для та-

ких соединений с двумя магнитными фазовыми переходами больше, чем для некоторых сплавов с рекордными значениями $-\Delta S$ при магнитном фазовом переходе первого рода [1], и сравнима со значением 503 Дж/кг для Gd, который используется в магнитных рефрижераторах [7]. Таким образом, возможно, в магнитном рефрижераторе целесообразно использовать материал с двумя спонтанными магнитными фазовыми пере-

ходами Ф-АФ и АФ-П и с составом вблизи концентрации исчезновения перехода Ф-АФ из-за его большого значения хладоёмкости и МКЭ, сравнимым с максимальным значением в случае ферромагнитного состава. К примеру, для состава $x = 0,042$, по сравнению с $x = 0,039$, МКЭ несколько больше (рис. 4), но зато хладоёмкость значительно меньше (рис. 5), т.е. выгоднее для магнитного рефрижератора взять состав $x = 0,039$.

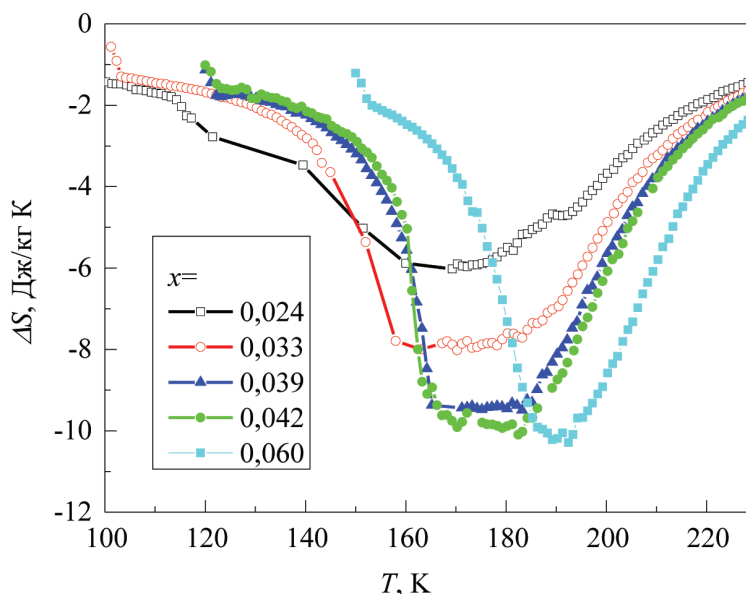


Рис. 4. Температурные зависимости магнитокалорического эффекта для составов $La(Fe_{0.88}Si_xAl_{1-x})_{13}$, $x = 0,024$ (□), $0,033$ (○), $0,039$ (▲), $0,042$ (●), $0,06$ (■)

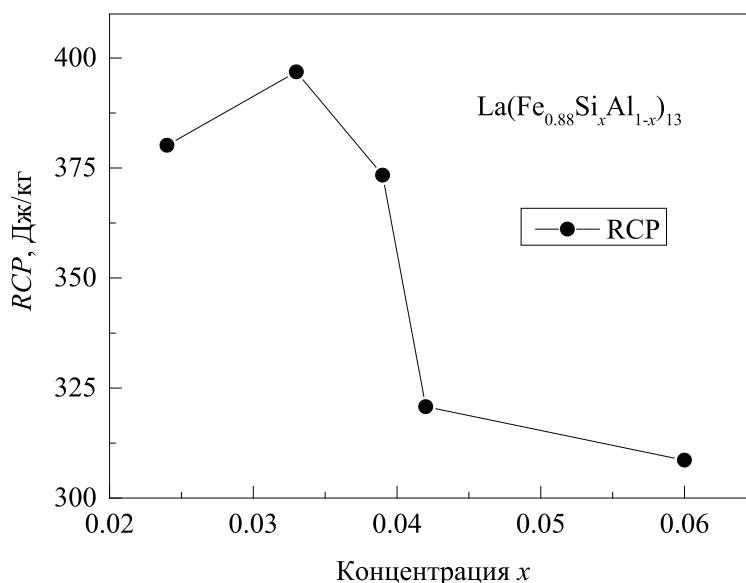


Рис. 5. Концентрационная зависимость хладоёмкости RCP для составов $La(Fe_{0.88}Si_xAl_{1-x})_{13}$, $x = 0,024, 0,033, 0,039, 0,042, 0,06$

Выводы

В случае сплавов $\text{La}(\text{Fe}_{0,88-x}\text{Si}_x\text{Al}_{0,12-x})_{13}$, $x = 0,024; 0,033; 0,039; 0,042; 0,06$ подтверждены ранее установленные для сплавов типа R_2Fe_{17} закономерности концентрационных изменений МКЭ и хладоёмкости для систем со спонтанными магнитными фазовыми переходами типа Ф-АФ, АФ-П, Ф-П. МКЭ больше для составов с одним магнитным фазовым переходом типа Ф-П, по сравнению с составами с двумя фазовыми переходами типа Ф-АФ и АФ-П, тогда как для хладоёмкости наблюдается противоположная ситуация. По-видимому, в магнитном холодильнике целесообразно использовать материал с двумя спонтанными магнитными фазовыми переходами Ф-АФ и АФ-П и с составом вблизи исчезновения перехода Ф-АФ (т.е. вблизи концентрации появления перехода Ф-П) из-за его наибольшего значения хладоёмкости и МКЭ, сравнимым с максимальным значением для ферромагнитного состава.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема «Магнит», № 01201463328) при частичной поддержке УрО РАН (проект 15-17-2-22).

Список литературы

1. Fujieda S., Fujita A., Fukamichi K. Large magnetocaloric effect in $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ itinerant-electron metamagnetic compounds // Appl. Phys. Letter. – 2002. – vol. 81. – P. 1276–1278.
2. Palstra T.T.M., Nieuwenhuys G.J., Mydosh J.A., Buschow K.H.J. Mictomagnetic, ferromagnetic and antiferromagnetic transitions in $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_{13}$ intermetallic compounds // Phys. Rev. B. – 1985. – vol. 31. – P. 4622–4632.
3. Morrison K., Podgornykh S.M., Shcherbakova Ye.V., Caplin A.D., Cohen L.F. Effect of Al substitution on the magnetocaloric properties of $\text{La}(\text{Fe}_{0,88-x}\text{Si}_x\text{Al}_{0,12-x})_{13}$ // Phys. Rev. B. – 2011. – vol. 83. – P. 144415 (8).
4. Сериков В.В., Клейнерман Н.М., Вершинин А.В., Мушников Н.В. Мёссбауэровское исследование магнитного фазового перехода в соединениях $\text{La}(\text{Fe}_{0,88-x}\text{Si}_x\text{Al}_{0,12-x})_{13}$ // Физ. Мет. и Металловед. – 2012. – Т. 113. – С. 901–907.
5. Haldar A., Suresh K.G., Nigam K.A. Magnetic and magnetocaloric properties of $\text{Ce}_{1-x}\text{R}_x\text{Fe}_2$ and $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_2$ compounds // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2010. – vol. 43. – P. 285004 (13).
6. Kuchin A.G., Iwasieczko W., Platonov S.P. The magnetocaloric effect in R_2Fe_{17} intermetallics with different types of magnetic phase transition // Low Temp. Phys. – 2015. – vol. 41. – P. 985–991.
7. Gorria P., Llamazares J.L.S., Alvarez P., Perez M.J., Marcos J.S., Blanco J.A. Relative cooling power enhancement in magneto-caloric nanostructured $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2008. – vol. 41. – P. 192003 (5).