

05,11

Теплоемкость и магнитокалорический эффект соединений $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$)

© Н.З. Абдулкадирова¹, А.М. Алиев¹, А.Г. Гамзатов¹, Р. Gebara²¹ Институт физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН, Махачкала, Россия² Institute of Physics, Czestochowa University of Technology, 42-200 Czestochowa, Poland

E-mail: nnurizhat@mail.ru

Поступила в Редакцию 30 декабря 2019 г.

В окончательной редакции 30 декабря 2019 г.

Принята к публикации 10 января 2020 г.

Проведены измерения теплоемкости и магнитокалорического эффекта интерметаллических соединений $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3$) в интервале температур 80–300 К и в магнитных полях до 8 Т. Магнитокалорический эффект (МКЭ) оценен двумя методами: прямым методом в циклических магнитных полях, а также косвенным методом из данных теплоемкости. Показано, что увеличение концентрации атомов Mn приводит к смещению температуры Кюри T_C в сторону низких температур, при этом величина МКЭ меняется незначительно.

Ключевые слова: магнитокалорический эффект, магнитокалорический материал, фазовые переходы, теплоемкость, термодиффузия.

DOI: 10.21883/FTT.2020.05.49239.02M

1. Введение

Материалы, в которых наблюдаются магнитные фазовые переходы (ФП) первого рода, в настоящее время считаются наиболее перспективными для применения в качестве хладагентов магнитных холодильников (МХ), так как они демонстрируют гигантские значения МКЭ. Вдобавок к изменению магнитной энтропии при приложении магнитного поля, в таких материалах наблюдается изменение энтропии, обусловленное как непосредственно структурным фазовым переходом (ФП), так и резким изменением намагниченности при магнитоэлектрическом ФП. К таким материалам относятся: $\text{Gd}_5(\text{Si,Ge})_4$, $\text{La}(\text{Fe,Si,Al})_{13}$, MnFePAs , $\text{NiMn}(\text{Ga,Sn,In})$ [1,2].

В интерметаллических соединениях $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ с низким содержанием кремния ($x < 1.6$) наблюдаются ФП из ферромагнитного (ФМ) в парамагнитное (ПМ) состояние при температуре Кюри (T_C) в области 210 К. Переход в ФМ состояние, как индуцированное магнитным полем, так происходящее при изменении температуры, сопровождается значительным изменением объема решетки (около 1%) [3–5]. Значения изменения энтропии ΔS_M в $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ с $x < 1.6$ достигают 20 J/(kg K) при изменении магнитного поля на $\mu_0 \Delta H = 2$ Т, что в четыре раза превышает изменение энтропии в Gd, который является эталонным магнитокалорическим материалом [2,6]. Высокое содержание Fe и тот факт, что La является самым дешевым из редкоземельных элементов, делает материалы данной системы более привлекательными для технологии магнитного охлаждения, чем сплавы, базирующиеся на дорогостоящем редкоземельном металле Gd. Магнитокалорические свойства

данных сплавов, могут быть изменены путем внедрения водорода, который влияет на характер прямого обменного взаимодействия. При этом критическая температура может быть увеличена до 450 К, а средний магнитный момент на атом Fe увеличивается от $2.0 \mu_B$ до $2.2 \mu_B$. ФП, индуцированные полем или температурой, остаются переходами первого рода [5].

Магнитные свойства сплавов $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ можно изменить не только гидрогенизацией, как было показано в [1–3], но даже незначительное изменение химического состава $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ приводит к существенному изменению свойств данного сплава. В данной работе мы исследовали влияние замещения ионов Fe на ионы Mn на теплоемкость и МКЭ в системе $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3$).

2. Образцы и эксперимент

Образцы $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_x\text{Si}_{1.1}$ были синтезированы путем дуговой плавки высокочистого компонента под низким давлением Ar. Слитки переплавляли несколько раз, чтобы обеспечить их однородность. Впоследствии образцы были запаяны в кварцевые ампулы под низким давлением Ar и отожжены при 1323 К в течение 15 дней. Фазовый состав изучали с помощью рентгеновского дифрактометра Bruker D8 Advance с $\text{CuK}\alpha$ -излучением. XRD был подтвержден анализом Ритвельда с использованием пакета PowderCell 2.4 [7].

Теплоемкость измерялась методом модуляции теплового потока. Прямые измерения адиабатического изменения температуры ΔT_{ad} при изменении магнитного поля проводились модуляционным методом [8]. Данная

методика позволяет регистрировать изменение температуры с точностью не хуже 10^{-3} К. Суть метода заключается в том, что к образцу прикладывается циклическое магнитное поле, которое благодаря МКЭ индуцирует периодическое изменение температуры образца. Это изменение температуры регистрируется синхронным детектором посредством дифференциальной термопары, один спай которой приклеен к исследуемому образцу, другой — к основанию ячейки. Частота изменения циклического магнитного поля в данных экспериментах составляла 0.2 Hz. Переменное магнитное поле напряженностью 1.8 Т создавалось источником магнитного поля производства фирмы AMT&C. В качестве источника магнитного поля до 8 Т использовалась криомагнитная система замкнутого цикла, при этом циклическость поля достигалась путем введения температурной вставки с образцом в магнитное поле с заданной частотой с помощью линейного актюатора [8].

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены результаты измерения теплоемкости для $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_0.7\text{Si}_{1.1}$ при $x = 0.1, 0.2, 0.3$ в интервале температур 80–350 К в нулевом магнитном поле и в поле 1.8 Т. Как видно из рисунка, на кривых теплоемкости наблюдаются аномалии, связанные с ФП ферромагнетик–парамагнетик. Частичное замещение атомов Mn атомами Fe приводит к смещению T_C в сторону низких температур, при этом высота аномальной части теплоемкости также уменьшается. Такое поведение аномалии при ФП ферромагнетик–парамагнетик при низких температурах является характерной для большинства магнитных материалов [9], что может быть связано с уменьшением ферромагнитного взаимодействия. Магнитное поле (пунктирные линии на рис. 1) подавляет аномалии и смещает температуры максимумов в сторону высоких температур.

Результаты прямых измерений МКЭ в магнитном поле 1.8 Т представлены на рис. 2. Для всех образцов наблюдается прямой МКЭ ($\Delta T > 0$). Видно, что величина и начальная температура максимума МКЭ существенно зависят от концентрации допирующего элемента (Mn). В исходном составе значение адиабатического изменения температуры составляет $\Delta T_{ad} = 4.2$ К. Незначительное замещение ионов Fe ионами Mn ($x = 0.1$) приводит к сдвигу максимума эффекта на 8 К в сторону низких температур и существенному уменьшению величины МКЭ до $\Delta T_{ad} = 1.9$ К. Дальнейшее увеличение x приводит к уменьшению МКЭ, до $\Delta T_{ad} = 1.5$ и 1.2 К для составов с $x = 0.2$ и 0.3 соответственно. При этом температура максимума эффекта сдвигается в сторону низких температур на 40 и 65 К соответственно относительно исходного состава ($x = 0$).

Относительно близкие значения МКЭ, а также близость температуры пика ΔT_{ad} указывают на то, что эти материалы являются перспективными материалами для создания композитных структур с управляемыми

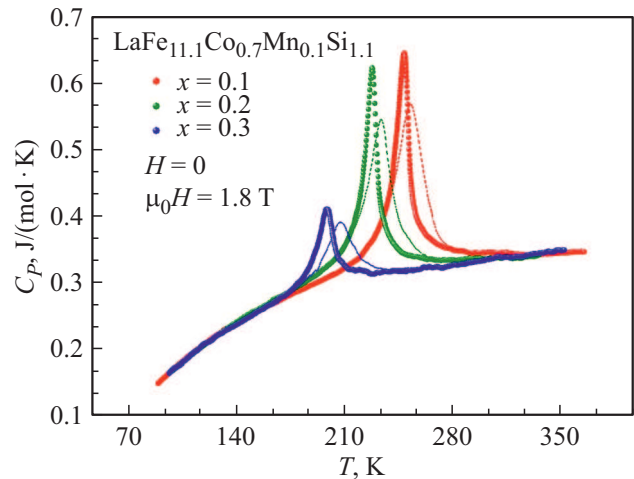


Рис. 1. Температурная зависимость удельной теплоемкости для $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_0.7\text{Si}_{1.1}$ при (сплошные круги) $H = 0$ и пунктирные линии при $H = 1.8$ Т.

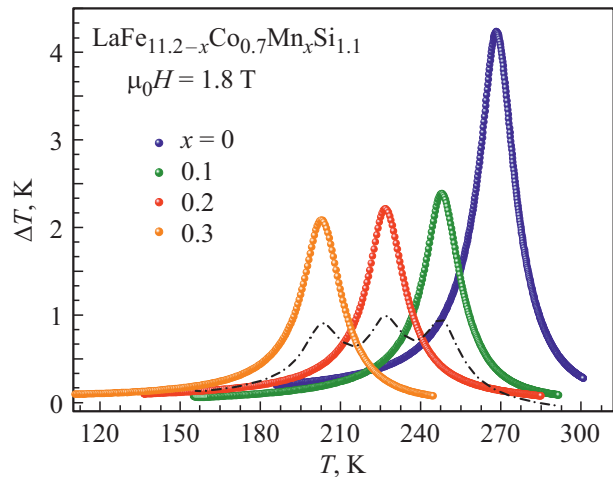


Рис. 2. Температурная зависимость МКЭ сплава $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Co}_0.7\text{Mn}_x\text{Si}_{1.1}$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$) в магнитном поле 1.8 Т. Пунктирная линия МКЭ композитной структуры из трех составов с $x = 0.1, 0.2$ и 0.3.

магнитокалорическими свойствами [10,11]. Ранее было показано [10], что создание композитных структур из материалов с близко расположенными T_C и с примерно одинаковыми значениями МКЭ позволяет улучшить магнитокалорические характеристики. На рис. 2 приведена (пунктирная линия) такая оценка для слоистой структуры из трех составов с $x = 0.1, 0.2$ и 0.3, полученная следующим образом:

$$\Delta T_{\text{композита}} = (\Delta T(\text{LaFe}_{11.1}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_{0.1}\text{Si}_{1.1}) + \Delta T(\text{LaFe}_{11.0}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_{0.2}\text{Si}_{1.1}) + \Delta T(\text{LaFe}_{10.9}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{Si}_{1.1}))/3. \quad (1)$$

Несмотря на то что максимальная величина эффекта такой структуры заметно меньше МКЭ отдельного

состава, выигрыш в температурной ширине эффекта существенно больше.

Получить полное представления о магнитокалорических свойствах материала можно не только измеряя адиабатическое изменение температуры в прямом эксперименте, но и оценивая изменение магнитной энтропии при ФП. В одном случае можно оценить изменение энтропии, используя данные температурной зависимости теплоемкости в поле и без поля с помощью формулы

$$-\Delta S_M = \int_{T_1}^{T_r} \left(\frac{C_P(T, H_0) - C_P(T, H_1)}{T} \right)_{P,H} dT. \quad (2)$$

Также изменение энтропии ΔS_M можно оценить, используя результаты прямых измерений с помощью выражения

$$-\Delta S_M = \Delta T_{ad} \frac{C_P(T, H)}{T}, \quad (3)$$

где $C_P(H, T)$ — температурная зависимость удельной теплоемкости в магнитном поле.

Результаты оценки ΔS_M с помощью этих выражений для образца $\text{LaFe}_{10.9}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ в магнитном поле 1.8 Т приведены на рис. 3. Как видно из рисунка, результаты оценки по данным теплоемкости и из данных прямых измерений хорошо согласуются между собой. Максимальная величина изменения магнитной энтропии в поле 1.8 Т равно 5.46 J/kg К. Эти значения находятся также в хорошем согласии с результатами, полученными из данных магнитных измерений [12]. Оценка величины эффективности магнитного охлаждения (RCP), которая определяется как площадь под кривой ΔS_M , ограниченная температурами полумаксимума эффекта, дает величину примерно 101 J/kg в поле 1.8 Т.

На рис. 4 представлены результаты прямых измерений МКЭ $\text{LaFe}_{11.2}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ в магнитных полях до 8 Т. Максимальная величина МКЭ в поле 8 Т равна $\Delta T_{ad} = 7$ К. С одной стороны, по полученным результатам можно

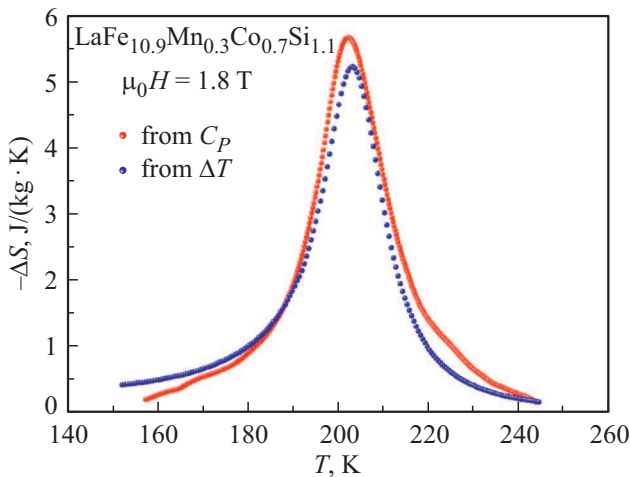


Рис. 3. Температурная зависимость изменения магнитной энтропии в поле 1.8 Т для $\text{LaFe}_{10.9}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$.

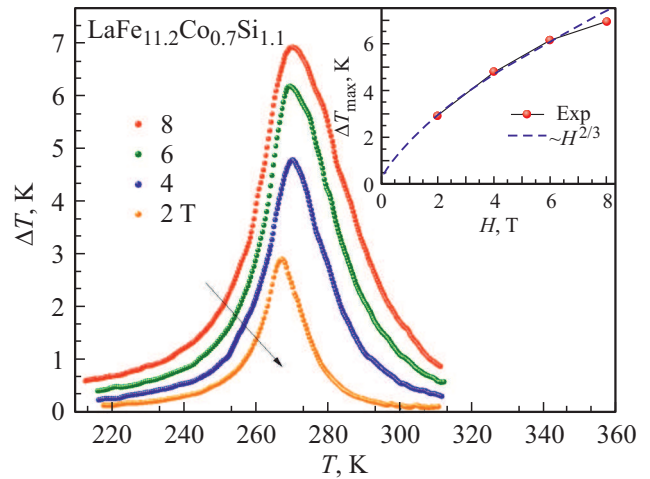


Рис. 4. МКЭ для $\text{LaFe}_{11.2}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ при $H = 8$ Т. На вставке приведена полевая зависимость ΔT .

сделать вывод, что поведению МКЭ близко к поведению МКЭ в материалах с магнитоструктурными ФП первого рода. А именно, температурные зависимости МКЭ асимметричны относительно температуры максимума эффекта, ниже этой температуры МКЭ проявляет слабый сдвиг по температуре с ростом магнитного поля, т.е. существует температурная граница эффекта, независимая от магнитного поля. С другой стороны, если сравнивать с материалами, в которых ФП проявляется отчетливо, например, со сплавом FeRh [13], видно, что применительно к сплаву $\text{LaFe}_{11.2}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ температурная граница эффекта слабо, но зависит от магнитного поля, поэтому необходимо говорить о том, что в этом сплаве наблюдается ФП, близкий к ФП первого рода.

На это же указывают данные магнитолевой зависимости МКЭ. На вставке рис. 4 приведена зависимость МКЭ от магнитного поля вблизи температуры максимума эффекта. Как было показано в [14], для магнитных материалов полевая зависимость МКЭ вблизи T_C имеет степенную зависимость: $\Delta S \sim H^n$, где $n = 1$ при $T \ll T_C$, $n = 2$ при $T \gg T_C$ и $n = 0.75$ вблизи T_C . В теории среднего поля зависимость имеет вид $\Delta S \sim H^{2/3}$ [15]. Как видно из рисунка, в интервале полей 2–6 Т зависимость $\Delta T_{max} = f(H)$ для рассматриваемого образца описывается выражением $\Delta T \sim H^{0.66}$. Выше 6 Т наблюдается отклонение от данной зависимости, что может быть следствием структурных изменений в материале.

4. Заключение

Таким образом, проведены измерения удельной теплоемкости и МКЭ в соединениях $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3$) в интервале температур 80–300 К и в магнитных полях до 8 Т. МКЭ оценен двумя методами: прямым методом в циклических магнитных полях, и из данных измерений удельной теплоемкости. Максимальная величина МКЭ наблюдается для состава с

$x = 0$ и равна 7 К в поле 8 Т. Увеличение содержания Мп в составе сплава приводит к смещению T_C в сторону низких температур, при этом величина МКЭ уменьшается незначительно. В данном соединении МКЭ проявляет свойства, характерные как для материалов с ФП первого рода, так и с переходами второго рода. С практической точки зрения именно такие материалы могут быть наиболее оптимальными для использования в технологии магнитного охлаждения, так как в них могут наблюдаться гигантские значения МКЭ, характерные для ФП первого рода, при почти полном отсутствии температурного гистерезиса, характерного для ФП второго рода.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 18-12-00415).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A.M. Tishin, Y.I. Spichkin. The magnetocaloric effect and its applications. Philadelphia: Institute of Physics Publishing, Bristol (2003) 475 p.
- [2] А.С. Андреев, К.П. Белов, С.А. Никитин, А.М. Тишин. Магнитокалорический эффект в редкоземельных магнетиках. УФН **158**, 553 (1989).
- [3] G.V. Brown. Magnetic heat pumping near room temperature. J. Appl. Phys. **47**, 3673 (1976).
- [4] V.K. Pecharsky, K.A., Jr. Gschneidner, A.O. Pecharsky, A.M. Tishin. Phys. Rev. B **64**, 144406 (2001).
- [5] O. Gutfleisch, J.P. Liu, M. Willard, E. Brück, C. Chen, S.G. Shankar. Adv. Mater. **23**, 821 (2011).
- [6] B.G. Shen, J.R. Sun, F.X. Hu, H.W. Zhang, Z.H. Cheng. Adv. Mater. **21**, 4545 (2009).
- [7] P. Gebara, P. Pawlik, B. Michalski, J.J. Wyslocki. Acta Phys. Pol. A **127**, 576 (2015).
- [8] A.M. Aliev, A.B. Batdalov, V.S. Kalitka. JETP Lett. **90**, 663 (2010).
- [9] А.Г. Гамзатов, А.Б. Батдалов, А.М. Алиев, М. Ellouze, F. Jemma. ФТТ **59**, 2066 (2017).
- [10] A.M. Aliev, A.B. Batdalov, I.K. Kamilov, V.V. Koledov, V.G. Shavrov, V.D. Buchelnikov, J. García, V.M. Prida, B. Hernando. Appl. Phys. Lett. **97**, 212505 (2010).
- [11] A.G. Gamzatov, A.M. Aliev, A.R. Kaul. J. Alloys Comp. **710**, 292 (2017).
- [12] P. Gebara, J. Marcin. Acta Phys. **133**, 648 (2018).
- [13] A.M. Aliev, A.B. Batdalov, L.N. Khanov, A.P. Kamantsev, V.V. Koledov, A.V. Mashirov, V.G. Shavrov, R.M. Grechishkin, A.R. Kaul, V. Sampath. Appl. Phys. Lett. **109**, 202407 (2016).
- [14] V. Franco, J.S. Blázquez, A. Conde. Appl. Phys. Lett. **89**, 222512 (2006).
- [15] H. Oesterreicher, F.T. Parker. J. Appl. Phys. **55**, 4334 (1984).

Редактор К.В. Емцев