

**ШИШКИН Денис Александрович**

**МАГНИТНЫЕ И МАГНИТОТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА  
БЫСТРОЗАКАЛЕННЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ  
МЕТАЛЛОВ И НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА**

01.04.11 – Физика магнитных явлений

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург – 2018

Работа выполнена в лаборатории микромагнетизма Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук (ИФМ УрО РАН)

**Научный руководитель:** Баранов Николай Викторович, доктор физико-математических наук, профессор

**Официальные  
оппоненты:**

Медведев Михаил Владимирович, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник лаборатории теоретической физики Института электрофизики УрО РАН, г. Екатеринбург.

Таскаев Сергей Валерьевич, доктор физико-математических наук, декан, профессор кафедры физики конденсированного состояния Челябинского государственного университета, г. Челябинск.

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», г. Москва.

Защита состоится « 5 » октября 2018 г. в 11:00 часов на заседании Диссертационного совета Д 004.003.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук по адресу: 620108, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФМ УрО РАН и на сайте института: [www.imp.uran.ru](http://www.imp.uran.ru).

Автореферат разослан «\_\_\_» июля 2018 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
доктор физико-математических наук

Чарикова Татьяна Борисовна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** В последние два-три десятилетия наблюдается всплеск интереса исследователей к изучению магнитотепловых магнитоупорядоченных сплавов и соединений и к поиску новых материалов, обладающих большим магнитокалорическим эффектом (МКЭ), особенно, в области комнатной температуры. Под магнитокалорическим эффектом понимают адиабатическое изменение температуры вещества ( $\Delta T_{ad}$ ) или изотермическое изменение энтропии ( $\Delta S_m$ ), вызванное изменением приложенного магнитного поля [1]. Наряду с научным интересом внимание к МКЭ обусловлено, прежде всего, потенциальными возможностями существенного расширения применений магнитного охлаждения не только для получения сверхнизких температур, но и для замены классических парокомпрессионных холодильных устройств, использующих фреон, чтобы уменьшить использование экологически опасных веществ и повысить энергоэффективность. Еще в начале прошлого века было сделано предположение [2,3], что обратимые температурные эффекты, связанные с намагниченностью некоторых парамагнитных солей, могут быть использованы для получения температур ниже температуры жидкого гелия. В то же время весьма привлекательной являлась идея создания твердотельного холодильника, работающего в окрестности комнатной температуры. В настоящее время интенсивные исследования, связанные с проблемой магнитного охлаждения в области комнатной температуры, а также в других температурных интервалах, ведутся в исследовательских центрах и университетах всего мира. Этому способствовало открытие «гигантского» магнитокалорического эффекта в 1997 году [4]. В качестве материалов для магнитного охлаждения в основном рассматриваются редкоземельные сплавы и соединения редкоземельный металл (R) - переходный металл (M), перовскитные манганиты, сплавы Гейслера. К настоящему времени выработаны основные требования к материалам для рабочих тел в магнитных рефрижераторах, включающие наряду с магнитными и тепловыми характеристиками еще и требования к механическим и электрическим свойствам, а также к их коррозионной стойкости. Одним из известных методов, используемых для модификации структуры и свойств соединений и сплавов, а также для получения новых материалов, в том числе, и для магнитотепловых приложений является метод сверхбыстрой закалки расплава. В связи с развитием методов получения сплавов в аморфном состоянии большое внимание было уделено исследованию магнитных и тепловых свойств аморфных бинарных сплавов R-M, в частности, сплавов на основе гадолиния Gd-Co и Gd-Ni с концентрацией редкоземельного металла около эвтектического состава (~ 64 ат. %) и ниже. Опубликованные ранее

данные о магнитных свойствах аморфных сплавах R-M с большими концентрациями редкоземельного металла (более 60 ат. %) имеют противоречивый характер или отсутствуют вовсе. Не выяснены отличия в магнитном состоянии атомов переходного металла в таких аморфных сплавах по отношению к кристаллическим аналогам. Были получены спорные данные о высоких значениях изотермического изменения магнитной энтропии в быстрозакаленных сплавах на основе железа. Все это обуславливает актуальность темы настоящего исследования.

В настоящей работе проведено исследование магнитных свойств, теплоемкости и магнитокалорического эффекта быстрозакаленных сплавов типа R-M (R = Gd, Tb, Y; M = Fe, Co, Ni) с высокой концентрацией редкоземельного металла ( $x > 63$  ат. %), а также исследование термомеханической стабильности магнитокалорического эффекта в быстрозакаленных сплавах на основе железа.

**Целью** настоящей диссертационной работы являлось установление влияния быстрой закалки расплава и замещающих элементов на магнитное состояние и магнитотепловые свойства соединений и сплавов редкая земля – переходный металл с высоким содержанием редкоземельного металла, а также сплавов на основе железа.

Для достижения выше изложенной цели ставились следующие конкретные **задачи**:

- Методом быстрой закалки расплава получить образцы бинарных сплавов  $Gd_{75}M_{25}$  (M = Fe, Co, Ni), квазибинарных сплавов  $(Gd,R)_{75}Co_{25}$  (R = Tb, Y) с замещением атомов гадолиния тербием и иттрием, а также квазибинарных сплавов типа  $Gd_{75}(M,M')_{25}$  с замещением одного 3d-металла другим.
- Получить быстрозакаленные сплавы  $(Gd_{1-x}Tb_x)_{12}Co_7$  с замещением гадолиния тербием.
- Выполнить аттестацию образцов и провести измерения намагниченности, полученных образцов в широком диапазоне температур в статических и импульсных магнитных полях.
- Выявить влияние аморфизации на магнитное упорядочение и магнитотепловые свойства сплавов, а также на магнитное состояние атомов 3d-переходного металла.
- Изучить влияние аморфизации на поведение теплоемкости и электросопротивления соединения  $Gd_3Co$ .
- Методом спинингования из расплава получить сплавы  $Fe_{84}Nb_7V_9$ ,  $Fe_{85}Nb_6V_9$ ,  $Fe_{83}Nb_7V_{10}$  и  $Fe_{71.5}Cr_2Si_{13.5}V_9Nb_3Cu_1$  и провести исследование влияния изменений состава и термомеханической обработки на их магнитотепловые свойства.

**Методология и методы исследования.** Для получения исследуемых образцов использовалась плавка в дуговой и индукционной печах с последующей аморфизацией методом закалки из расплава на быстро вращающийся барабан и путем механоактивации сплавов с использованием шаровой мельницы. Аттестация фазового состава и исследования кристаллической структуры соединений и сплавов проводились методами металлографического и рентгеновского дифракционного анализа. Расчет дифракционных картин и уточнение кристаллической структуры соединений проводилось методом полнопрофильного анализа с помощью программного пакета PowderCell. Для получения информации о влиянии быстрой закалки на магнитные характеристики проводились измерения полевых и температурных зависимостей намагниченности образцов как в кристаллическом состоянии, так и после аморфизации с использованием СКВИД магнитометра и вибрационного магнитометра. Для того, чтобы выявить эффект быстрой закалки на магнитное состояние атомов  $3d$  металлов в сплавах для некоторых образцов, находящихся в кристаллическом и аморфном состояниях, были также проведены измерения намагниченности в сверхсильных импульсных магнитных полях. С целью выяснения влияния аморфизации на другие физические свойства сплавов были выполнены измерения температурных зависимостей электрического сопротивления и теплоемкости образцов  $Gd_3Co$  и проведен сравнительный анализ данных, полученных до и после аморфизации. С целью установления различий в магнитном состоянии атомов кобальта в кристаллическом и аморфном образцах использовался метод ядерного магнитного резонанса на ядрах  $^{59}Co$ . Для получения данных об изменениях магнитотепловых характеристик сплавов в результате быстрой закалки и при замещениях применялся традиционный метод расчета магнитного вклада в энтропию с помощью термодинамического соотношения Максвелла. При анализе изменений магнитных свойств после быстрой закалки расплава и в результате замещений применялись модельные подходы, основанные на учете обменного взаимодействия и случайной локальной магнитной анизотропии.

В настоящей работе были получены и выносятся на защиту следующие **новые научные результаты:**

1. Обнаружено, что аморфизация антиферромагнитных соединений  $Gd_3Co$  и  $Gd_3Ni$ , в которых на атомах  $3d$ -металла магнитный момент отсутствует, приводит к появлению магнитного момента на атомах кобальта и никеля до  $1.6$  и  $1.2 \mu_B$ , соответственно, и к установлению ферромагнитного упорядочения с повышенными критическими температурами по сравнению с кристаллическими аналогами.

2. Показано, что аморфизация соединений типа  $Gd_3M$  может приводить не только к изменению их магнитного состояния, но и вызывать значительные изменения в поведении теплоемкости, электросопротивления и магнитотепловых характеристик. В случае  $Gd_3Ni$  установлено многократное (8-9 раз) увеличение изотермического изменения магнитной части энтропии и относительной мощности охлаждения (около 20 раз) в области небольших магнитных полей (до 2 Тл).
3. Установлено, что замещение кобальта и никеля в быстрозакаленных сплавах  $Gd_{75}Co_{25}$  и  $Gd_{75}Ni_{25}$  атомами Fe не приводит к значительным изменениям среднего магнитного момента в расчете на атом переходного металла, в то время как температура магнитного упорядочения при таких замещениях существенно возрастает. Полученные данные указывают на возможное появление неколлинеарности в расположении магнитных моментов при увеличении концентрации железа в сплавах.
4. Показано, что магнитное состояние быстрозакаленных сплавов  $(Gd_{1-x}Tb_x)_{12}Co_7$  с увеличением концентрации Tb изменяется от ферримагнитного при  $x = 0$  к асперимагнитному при  $0.25 \leq x \leq 0.75$ , а затем к асперомагнитному при  $x = 1$ . Установлено, что в отличие от кристаллических соединений  $(Gd_{1-x}Tb_x)_{12}Co_7$ , где замещение гадолиния тербием приводит к уменьшению величины изотермического изменения магнитной энтропии, в быстрозакаленных сплавах её величина остается почти неизменной.
5. Установлено, что сплавы на основе железа Fe-Nb-V и сплавы типа Finemet, модифицированных атомами Cr, обладают высокой термомеханической стабильностью магнитокалорического эффекта.

**Научная и практическая значимость работы.** Полученные в настоящей работе результаты о влиянии аморфизации на магнитные и магнитотепловые свойства R-M сплавов с высоким содержанием редкоземельного металла углубляют представления о роли изменений локальной атомной структуры в формировании магнитного упорядочения и магнитного состояния атомов переходного металла и позволяют глубже понять основные механизмы, определяющие магнитотепловые свойства аморфных сплавов. Данные о трансформации магнитного порядка соединений  $Gd_3Co$  и  $Gd_3Ni$  от антиферромагнитного к ферримагнитному и о существенном улучшении их магнитотепловых свойств показывают, что антиферромагнитно упорядоченные кристаллические соединения также могут представлять интерес для создания на их основе материалов для магнитного охлаждения в различных температурных интервалах. Результаты исследования термомеханической стабильности

магнитотепловых свойств быстрозакаленных сплавов на основе железа могут быть использованы при разработке магнитных рефрижераторов.

**Личный вклад соискателя** заключается в выработке цели и задач диссертационной работы (совместно с научным руководителем), в получении образцов кристаллических соединений и аморфных лент, составлении программ измерения физических свойств исследуемых образцов, проведении магнитных измерений на вибромагнетометре, обработке и анализе полученных результатов, оформлении и написании публикаций, представлении докладов на симпозиумах и конференциях.

**Соответствие паспорту специальности.** Содержание диссертации соответствует формуле паспорта специальности 01.04.11 – физика магнитных явлений: «... область науки, занимающаяся изучением: взаимодействий веществ и их структурных элементов (атомов, их ядер, молекул, ионов, электронов), обладающих магнитным моментом, между собой или с внешними магнитными полями; явлений, обусловленных этими взаимодействиями, а также разработкой материалов с заданными магнитными свойствами, приборов и устройств, базирующихся на использовании магнитных материалов и явлений», а так же п. 2 области исследования: «экспериментальные исследования магнитных свойств и состояний веществ различными методами, установление взаимосвязи этих свойств и состояний с химическим составом и структурным состоянием, выявление закономерностей их изменения под влиянием различных внешних воздействий». Исследование имеет общезначимый характер, поэтому соответствует отрасли физико-математических наук.

**Степень достоверности и апробация работы.** Достоверность результатов проведенных исследований обеспечивается применением стандартных методик получения исследуемых образцов и использованием современного оборудования для измерения свойств образцов. Полученные экспериментальные данные находятся в согласии с литературными данными в тех случаях, когда они имеются. Представленные в работе данные воспроизводятся при повторных измерениях на разных образцах одного и того же состава.

Основные результаты работы были представлены на 5 российских и 17 международных конференциях: Всероссийской молодежной школе-семинаре по проблемам физики конденсированного состояния вещества (2009, 2012 гг.), Всероссийской молодежной конференции «Нанотехнологии и инновации» (2009 г.), Евро-азиатском симпозиуме по проблемам магнетизма (2010, 2013, 2016 гг.), Междисциплинарном международном симпозиуме

“Упорядочение в минералах и сплавах” (2011, 2014 гг.), Междисциплинарном международном симпозиуме "Физика межфазных границ и фазовые переходы" (2011 г.), Московском международном симпозиуме по магнетизму (2011, 2017 г.), Объединенном Европейском магнитном симпозиуме (2012 г.), Международной конференции «Новое в магнетизме и магнитных материалах» (2012 г.), Научной сессии ИФМ УрО РАН (2013 г.), Конференции по магнетизму и магнитным материалам (2013 г.), Международной конференции по магнетизму (2014 г.), Международной конференции по магнетизму (2015 г.), Международной конференции по твердым соединениям переходных элементов (2016, 2018 гг.), Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых учёных (2016 г.), Международном симпозиуме по метастабильным, аморфным и наноструктурированным материалам (2017 г.).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 7 статей в ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, и 22 тезисов докладов по результатам работы научных семинаров, конференций.

**Объем и структура диссертации.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Общий объем диссертации составляет 161 страниц, включая 64 рисунков, 9 таблиц и список цитируемой литературы из 191 наименований.

Исследования по теме диссертации выполнены в рамках государственного задания ФАНО России (тема «Магнит», № 01201463328), при поддержке проектов РФФИ (№№ 10-02-96028 и 14-02-31865) и УрО РАН (М-3).

## СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы цель и задачи работы, отмечены научная новизна, научная и практическая значимость работы, приведены защищаемые положения.

В **первой главе** диссертации обсуждается природа магнитокалорического эффекта и методы его исследования. Рассмотрены магнитные и магнитотепловые свойства аморфных сплавов типа R-M с большим содержанием редкоземельного металла, а также быстрозакаленных сплавов на основе железа. Из анализа литературы следует, что опубликованные данные о магнитных свойствах аморфных сплавах R-M и магнитном состоянии  $3d$  переходного металла имеют противоречивый характер. Магнитокалорический эффект в сплавах с высокой концентрацией РЗМ (более 65 ат. %) изучен фрагментарно; а, например, для аморфных сплавов Gd-Fe или Tb-M такие данные отсутствуют вовсе. На основе анализа имеющихся в литературе данных в конце обзора представлена постановка задачи исследования.

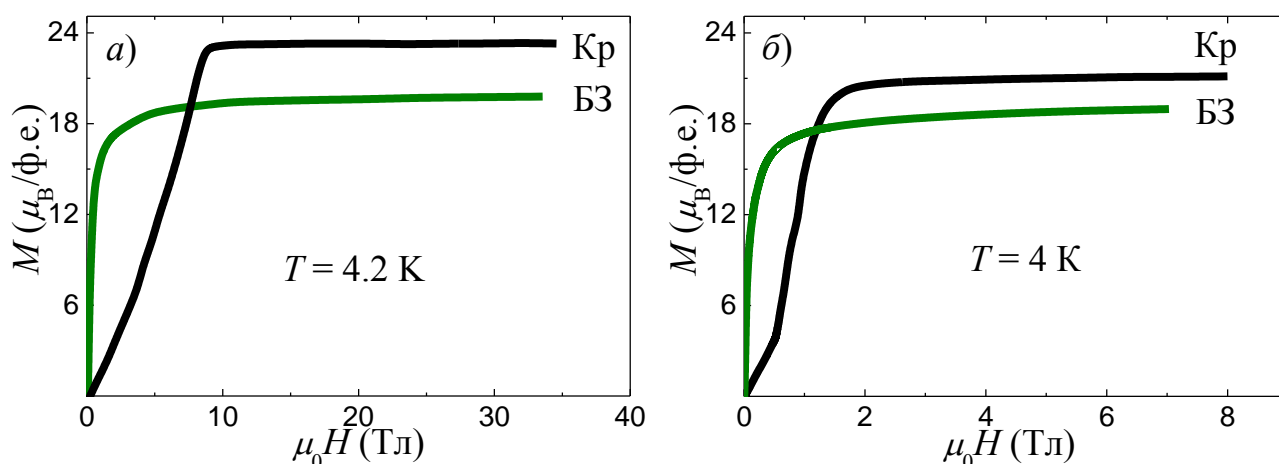


Во **второй главе** приводится описание способов получения и обработки образцов, методик измерения их физических свойств, использованных в настоящей работе, также приведено описание установок. Получение образцов для исследований включало два этапа. На первом этапе для получения сплавов использовалась плавка в дуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом в атмосфере гелия. На втором этапе методом спиннингования были получены быстрозакаленные сплавы в виде ленты методом закалки из жидкого состояния на вращающийся охлаждающий диск с линейной скоростью до 50 м/с. Сплавы на основе редкоземельных металлов получены в камере с гелием, а сплавы на основе железа – на воздухе. Некоторые образцы были получены методом механоактивации с использованием вибрационной мельницы. Термомеханическая обработка сплавов на основе железа заключалась в проведении отжига на воздухе при температуре 623 К (350 °С) в течение 30 минут под нагрузкой 210 МПа. Аттестация фазового состава и исследования кристаллической структуры сплавов и соединений проводились методами рентгеновского дифракционного анализа с использованием дифрактометров ДРОН-6.0 и Bruker D8 Advance на порошковых образцах с использованием программного пакета PowderCell. Металлографический анализ образцов проводился с помощью микроскопа ЭПИТИП-2. Измерения намагниченности проводились в отделе магнетизма твердых тел НИИ ФПМ ИЕНиМ УрФУ и в Центре магнитометрии ИФМ УрО РАН с использованием СКВИД-магнитометра (MPMS-XL7 EC, Quantum Design, USA) в температурном интервале 2–300 К, а также вибромагнитометра (Lake Shore-7407 VSM, USA) в температурном интервале 300–1000 К. Погрешность в измерении магнитного момента образцов не превышала 1 %. Измерения намагниченности в импульсных магнитных полях проводились при температуре 4.2 К в полях до 35 Тл в центре импульсных магнитных полей ИФМ УрО РАН и при температуре 1.8 К в полях до 58 Тл в лаборатории высоких магнитных полей Научно-исследовательского центра им. Гельмгольца Дрезден-Россендорф (HLD-EMFL, Германия). Измерения температурных зависимостей теплоемкости образцов проводились с использованием адиабатического калориметра и установки PPMS (QuantumDesign, USA) в температурном интервале 1.8–300 К. Погрешность измерений теплоемкости составляла 3 % в диапазоне 5 – 100 К и 0.7 % в диапазоне 100 – 325 К. Измерения температурных зависимостей электрического сопротивления образцов выполнялись четырехконтактным методом в температурном интервале 5–300 К с помощью автономного криостата замкнутого цикла CryoFree204 на кафедре физики конденсированного состояния и наноразмерных систем ИЕНиМ УрФУ. Погрешность в определении

абсолютного значения электросопротивления не превышала 5 %. Регистрация спектров ядерного магнитного резонанса проводилась в нулевом внешнем магнитном поле с изменением частоты в диапазоне 20 – 250 МГц при температуре  $T = 4.2$  К.

В третьей главе представлены результаты исследования влияния сверхбыстрой закалки расплава на магнитное состояние, магнитокалорический эффект и физические свойства бинарных сплавов типа  $Gd_3T$  ( $T = Fe, Co, Ni$ ). На примере соединения  $Gd_3Ni$  показано, что наряду с быстрой закалкой из жидкого состояния его аморфизация может быть произведена путем механоактивации. Установлено, что аморфизация интерметаллических соединений  $Gd_3Co$  и  $Gd_3Ni$  приводит к кардинальному изменению их магнитного состояния и магнитотепловых свойств. Кристаллические соединения  $Gd_3Co$  и  $Gd_3Ni$  проявляют индуцированный полем магнитный фазовый переход первого рода из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние при критических значениях магнитного поля  $H_{кр} \approx 0.7$  и 4 Тл, соответственно. После их аморфизации температура магнитного упорядочения увеличивается от  $T_N = 130$  К до  $T_C = 172$  К для  $Gd_3Co$  и от  $T_N = 99$  К до  $T_C = 118-123$  К в зависимости от способа получения для  $Gd_3Ni$ , а кривые намагничивания имеют поведение, характерное для магнитомягких ферромагнетиков или ферримагнетиков без каких-либо аномалий вблизи критических полей соответствующих кристаллических соединений. Для того чтобы достоверно определить намагниченность насыщения и убедиться в отсутствии каких-либо аномалий в области магнитных полей около 9 Тл, где кристаллическое соединение  $Gd_3Ni$  достигает своего магнитного насыщения, были проведены измерения намагниченности в сильных импульсных магнитных полях с индукцией до 34 Тл при температуре  $T = 4.2$  К (рисунок 1а). Предполагая, что в кристаллическом  $Gd_3Ni$  атомы никеля не несут магнитный момент, магнитный момент в насыщении, рассчитанный на атом Gd определен как  $7.77 \mu_B$ . Это значение несколько выше, чем величина  $7.63 \mu_B$  для металлического гадолиния, включающая в себя вклад  $gJ\mu_B = 7 \mu_B$  от наполовину заполненной  $4f$ -оболочки и индуцированный вклад от электронов проводимости. Принимая во внимание антиферромагнитное обменное взаимодействие между  $4f$ - и  $3d$ -спинами в соединениях «тяжелых» лантанидов с переходными металлами, меньшее значение магнитного момента насыщения в быстрозакаленном образце (около  $6.6 \mu_B$ ) свидетельствует о появлении индуцированного магнитного момента на атомах Ni после аморфизации. Оценка магнитного момента на атомах никеля  $\mu_{Ni}$  из наших данных по высокополевой намагниченности для сплава  $Gd_{75}Ni_{25}$  дала значение равное  $1.2 \mu_B$ . Следует отметить, что согласно литературным данным в

аморфных сплавах  $Gd_{50}Ni_{50}$  и  $Gd_{67}Ni_{33}$  атомы Ni обладают магнитным моментом  $0.55 \mu_B$  и  $0.61 \mu_B$ , соответственно [5,6].

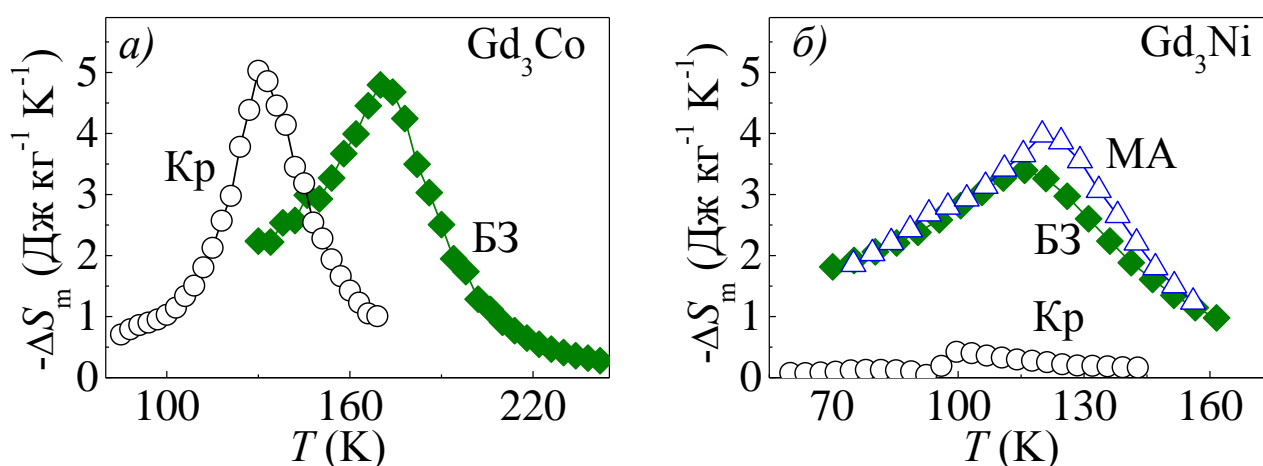


**Рисунок 1** – Полевые зависимости намагниченности в расчете на формульную единицу для быстроокаленных (БЗ) и кристаллических (Кр) образцов  $Gd_3Ni$  (а) и  $Gd_3Co$  (б) при низких температурах.

Похожая картина наблюдается для  $Gd_3Co$ . Результаты измерений кривых намагничивания при температуре  $T = 4$  К представлены на **рисунке 1б**. В состоянии магнитного насыщения магнитный момент, рассчитанный на атом гадолиния, для быстроокаленного сплава  $Gd_3Co$  ( $Gd_{75}Co_{25}$ ) равен  $6.46 \mu_B$ , тогда как для поликристаллического образца он составляет  $(7.0 \pm 0.1) \mu_B$ , т.е. практически совпадает с ожидаемым теоретическим значением  $gJ\mu_B = 7 \mu_B$ . Как и в рассмотренном выше случае  $Gd_3Ni$ , меньшее значение магнитного момента в расчете на атом Gd в аморфном сплаве  $Gd_{75}Co_{25}$  может быть связано с возникновением магнитного момента на атомах  $3d$ -металла, в данном случае на атомах Co, под влиянием эффективного поля, действующего со стороны подсистемы гадолиния. Величина индуцированного момента на атомах Co, ориентированного в противоположном направлении по отношению к магнитному моменту Gd, оценена около  $1.62 \mu_B$  без учета возможного вклада от поляризации электронов проводимости. Это значение значительно превышает величину  $\mu_{Co} = 0.85 \mu_B$ , полученную для атомов Co в аморфном сплаве  $Gd_{65}Co_{35}$  [6]. Согласно нашим измерениям магнитной восприимчивости в парамагнитной области величина эффективного магнитного момента в расчете на атом Gd составляет  $8.66$  и  $8.47 \mu_B$  для быстроокаленных сплавов  $Gd_{75}Co_{25}$  и  $Gd_{75}Ni_{25}$ , соответственно, что заметно превышает значение  $\mu_{эфф} = 7.94 \mu_B$  для свободного иона  $Gd^{3+}$ . В быстроокаленном сплаве  $Gd_{75}Fe_{25}$  величина магнитного момента на атомах Fe, оцененная из данных по намагниченности с

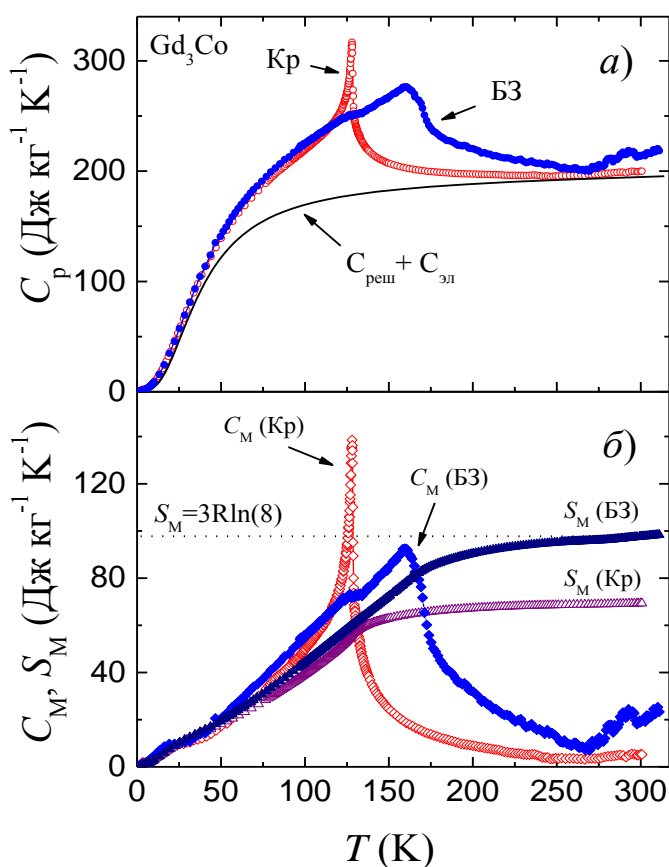
учетом присутствия в сплаве наряду с аморфной фазой ( $Gd_{70}Fe_{30}$ ) около 20 % кристаллической фазы Gd, составляет приблизительно  $1.5 \mu_B$ .

Температурные зависимости  $-\Delta S_m$  для аморфных сплавов, рассчитанные из серии температурных зависимостей  $M(T)$ , измеренных в различных магнитных полях, представлены на **рисунке 2**. Принимая во внимание изменение магнитного состояния сплавов с кобальтом и никелем после аморфизации, следовало ожидать повышения магнитокалорических характеристик аморфных сплавов в небольших магнитных полях. Действительно, особенно это оказалось заметным для состава  $Gd_3Ni$ , для которого максимальные значения  $|\Delta S_m|$  при  $\mu_0\Delta H = 2$  Тл составили  $3.4 \text{ Дж кг}^{-1} \text{ К}^{-1}$  после быстрой закалки и  $4.0 \text{ Дж кг}^{-1} \text{ К}^{-1}$  после механоактивации. Эти значения более чем в 8 раз превышают значение  $|\Delta S_m|$  для кристаллического соединения  $Gd_3Ni$  при таком же изменении магнитного поля. Оценка значений хладоемкости для быстрозакаленного и механоактивированного образцов дает  $273 \text{ Дж/кг}$  и  $259 \text{ Дж/кг}$ , соответственно, что в 20 раз больше, чем для их кристаллического аналога. Максимальные значения  $|\Delta S_m|$  при  $\mu_0\Delta H = 2$  Тл для быстрозакаленного и кристаллического образца  $Gd_3Co$  почти не отличаются; вместе с тем для быстрозакаленного образца получено в два раза большее значение хладоемкости ( $q$ ), которая является мерой удельной охлаждающей способности материала. Для аморфного сплава  $Gd_{75}Co_{25}$  значение  $q$  составляет  $110 \text{ Дж/кг}$ , в то время как для кристаллического соединения –  $55 \text{ Дж/кг}$ . Для быстрозакаленного сплава  $Gd_{75}Fe_{25}$  нами получено значение изменения магнитной части энтропии  $\Delta S_m = -1.7 \text{ Дж/(кг}\cdot\text{К)}$  при  $\mu_0\Delta H = 2$  Тл.



**Рисунок 2** – Температурные зависимости изменения магнитного вклада в энтропию для быстрозакаленных (БЗ) сплавов а)  $Gd_{75}Co_{25}$  и б)  $Gd_{75}Ni_{25}$  в сравнении с их кристаллическими (Кр) аналогами при изменении магнитного поля  $\mu_0\Delta H = 2$  Тл.

Впервые нами были проведены измерения теплоемкости быстрозакаленного сплава  $Gd_{75}Co_{25}$  в диапазоне температур 1.8-300 К. На **рисунке 3** показаны результаты измерений теплоемкости в единицах Дж кг<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup>. Как видно, для кристаллического образца наблюдается характерная  $\lambda$ -аномалия при  $T_N = 130$  К, соответствующей температуре Нееля кристаллического  $Gd_3Co$ , в то время как для быстрозакаленного сплава обнаружен широкий размытый максимум в окрестности температуры  $T = 170$  К. Максимальное значение  $C_p$  для быстрозакаленного образца наблюдается при несколько более низкой температуре ( $\sim 160$  К), в то время как резкое снижение удельной теплоемкости при увеличении температуры происходит при  $T = 172$  К. Размытый магнитный фазовый переход был обнаружен ранее при исследовании быстрозакаленного сплава  $Gd_{65}Co_{35}$  [7].



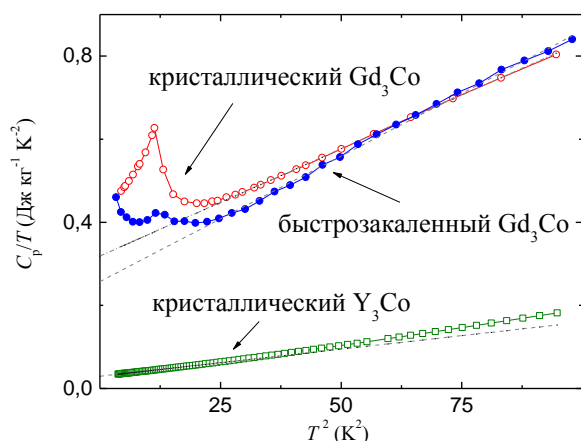
**Рисунок 3** – (а) Температурные зависимости теплоемкости быстрозакаленного и кристаллического образцов  $Gd_3Co$ . Сплошная линия соответствует расчетному значению суммы решеточного и электронного вкладов; (б) температурные зависимости магнитных вкладов в теплоемкость и магнитной энтропии для  $Gd_3Co$  в быстрозакаленном и кристаллическом состояниях, штриховой линией показана теоретическая максимальная величина  $S_{\text{маг}}^{\text{теор}} = 3R \ln(2J + 1)$ .

Как известно, полная молярная теплоемкость включает в себя электронный ( $C_{\text{эл}}$ ), фоновый или решеточный ( $C_{\text{реш}}$ ) и магнитный ( $C_{\text{маг}}$ ) вклады:

$$C_p(T) = C_{\text{эл}} + C_{\text{реш}} + C_{\text{маг}} = \gamma T + 9Rn \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx + C_{\text{маг}}(T),$$

где  $R = 8.314$  Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная,  $n$  – число атомов в формульной единице (в нашем случае  $n = 4$ ) и  $\Theta_D$  – температура Дебая. Как следует из **рисунка 3**, в обоих образцах существенный магнитный вклад в теплоемкость наблюдается и выше температур магнитного упорядочения, что

связано с сохранением ближнего магнитного порядка в парамагнитном состоянии. Интегрирование  $C_{\text{маг}}(T)/T$  дает магнитный вклад  $S_{\text{маг}}$  в общую энтропию. Величина  $S_{\text{маг}}(T) = 56.1$  и  $84.0$  Дж кг<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup> для кристаллического и быстрозакаленного  $\text{Gd}_3\text{Co}$ , соответственно. Для обоих образцов магнитная энтропия при соответствующих температурах упорядочения оказалась существенно ниже максимального теоретического значения  $S_{\text{маг}}^{\text{теор}} = 3R \ln(2J + 1) = 97.7$  Дж кг<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup> для полностью разупорядоченного состояния и также при условии, что магнитным моментом обладают только атомы гадолиния (отмечено на [рисунке 3б](#) горизонтальной пунктирной линией). Заниженное значение  $S_{\text{маг}}(T)$  при  $T = T_N$ , полученное для быстрозакаленного сплава, как и для кристаллического аналога, обусловлено сохранением ближнего порядка выше температуры упорядочения. Однако, более высокое значение  $S_{\text{маг}}$  при  $T = T_N$  для быстрозакаленного образца, по-видимому, связано с изменениями локальной атомной структуры и с появлением индуцированного магнитным моментом кобальта в аморфном сплаве, который отсутствует в кристаллическом соединении.



**Рисунок 4** — Зависимости  $C_p/T$  от  $T^2$  для поликристаллического и быстрозакаленного образцов  $\text{Gd}_3\text{Co}$ , а также для парамагнитного соединения  $\text{Y}_3\text{Co}$ .

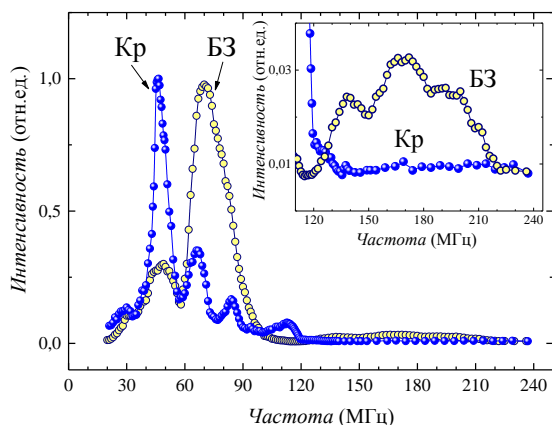
завышенное значение  $\gamma$  (примерно на порядок) для кристаллического соединения  $\text{Gd}_3\text{Co}$  по сравнению с  $\text{Y}_3\text{Co}$  ( $\gamma = 29.7$  мДж кг<sup>-1</sup> К<sup>-2</sup>) является следствием влияния спиновых флуктуаций, индуцированных в подсистеме  $d$ -электронов со стороны обменного  $f$ - $d$  взаимодействия [8]. Поэтому уменьшенное значение коэффициента  $\gamma$ , полученное нами для аморфного сплава  $\text{Gd}_3\text{Co}$ , может указывать на снижение вклада от спиновых флуктуаций из-за появления локализованного магнитного момента на атомах кобальта.

Абсолютное значение удельного электрического сопротивления для быстрозакаленного сплава при комнатной температуре оказалось примерно в

Аппроксимируя к  $T = 0$

прямолинейные части зависимостей на графике  $C_p/T$  от  $T^2$ , представленного на [рисунке 4](#), были оценены значения коэффициентов электронной удельной теплоемкости  $\gamma$  для кристаллического ( $\gamma_{\text{кр}} = 319$  мДж кг<sup>-1</sup> К<sup>-2</sup>) и быстрозакаленного ( $\gamma_{\text{бз}} = 257$  мДж кг<sup>-1</sup> К<sup>-2</sup>) образцов  $\text{Gd}_3\text{Co}$ . Для сравнения, на этом же графике добавлены литературные данные для изоструктурного парамагнитного соединения  $\text{Y}_3\text{Co}$  [8]. Существенно

три раза выше, чем для кристаллического образца (480 мкОм·см и 150 мкОм·см, соответственно). При температуре  $T_N = 130$  К для кристаллического соединения наблюдается ярко выраженное изменение характера температурной зависимости электросопротивления. В отличие от кристаллического соединения на зависимости  $\rho(T)$  для быстрозакаленного сплава какие-либо аномалии в окрестности температуры Кюри отсутствуют, наблюдается слабый рост электросопротивления при понижении температуры до 20 К. Термоактивационный характер поведения электрического сопротивления показывает, что в быстрозакаленном сплаве  $Gd_3Co$  доминирует «немагнитное» рассеяние электронов проводимости. Высокое значение удельного электросопротивления при комнатной температуре, отрицательный температурный коэффициент сопротивления ( $TКС \equiv \alpha \equiv \rho^{-1}d\rho/dT$ ) и отсутствие изменений, связанных с магнитным упорядочением, свидетельствуют о существенном уменьшении длины свободного пробега электронов после аморфизации  $Gd_3Co$ . Наши данные об изменениях в поведении сопротивления  $Gd_3Co$  после аморфизации находятся в соответствии с правилом Mooij о наличии корреляции между знаком ТКС и величиной удельного электрического сопротивления при комнатной температуре.



**Рисунок 5** – Частотные спектры на ядрах  $^{59}Co$  в быстрозакаленном и кристаллическом  $Gd_3Co$ . Вставка показывает интенсивность сигнала в высокочастотном диапазоне.

хорошо согласуется с более ранними литературными данными. Аморфизация  $Gd_3Co$  резко изменяет спектр ЯМР, в частности, приводит к уменьшению интенсивности сигнала спинового эха при 46 МГц и появлению достаточно широкого сигнала высокой интенсивности (полуширина 21 МГц) с максимальной интенсивностью при 70 МГц. Такое различие в спектре ЯМР мы

С целью установления различий в магнитном состоянии атомов  $Co$  в быстрозакаленном сплаве  $Gd_{75}Co_{25}$  и кристаллическом соединении  $Gd_3Co$  было проведено исследование с помощью методов ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на ядрах  $^{59}Co$  в диапазоне частот 20 – 240 МГц при температуре  $T = 4.2$  К в нулевом внешнем магнитном поле. Результаты измерений спинового эха представлены на **рисунке 5**. Наличие пиков в спектре ЯМР при частотах около 46 МГц и 66 МГц, обнаруженное нами для поликристаллического образца  $Gd_3Co$ ,

рассматриваем как свидетельство изменения магнитного состояния  $Gd_3Co$  после быстрой закалки.

На вставке на **рисунке 5** представлены ЯМР спектры обоих образцов в высокочастотной области. Ясно виден сигнал спинового эха в области частот 120 - 240 МГц для быстрозакаленного образца, в то время на кристаллическом образце сигнал в этой области частот практически отсутствует. Полученные данные прямо указывают на то, что аморфизация приводит не только к изменению характера магнитного упорядочения в подсистеме магнитных моментов Gd, но и вызывает появление магнитного момента на атомах Co. Магнитный момент на кобальте оценен с использованием простого выражения для сверхтонкого поля, действующего на ядра Co:

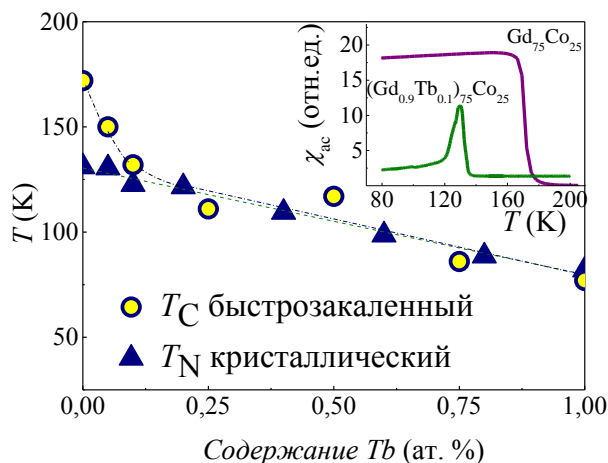
$$H_{hf} = \alpha \mu_{Co} + H',$$

где  $\alpha$  и  $\mu_{Co}$  – константа связи и магнитный момент на атоме Co, соответственно. Слагаемое  $H'$  включает в себя вклады дипольного ( $H_D$ ) и косвенного сверхтонкого ( $H_{ТНФ}$ ) полей на ядрах Co от соседних атомов. Поле  $H_{ТНФ}$  связано с «переносом» электронной поляризации от соседних магнитных ионов на  $s$ -электроны резонансного атома или иона. Величина дипольного поля  $H'$  принимается равной 2.2 Тл, как было получено для  $Tb_3Co$  и  $Dy_3Co$ . Это значение представляется вполне разумным, поскольку, согласно нейтронографическими исследованиями, в соединении  $Tb_3Co$  атомы кобальта не обладают магнитным моментом. К сожалению, в литературе отсутствуют данные о величине сдвига Найта для  $R_3Co$ . Поэтому, мы использовали значение константы связи  $\alpha = -13$  Тл/ $\mu_B$  для  $YCo_2$ . Это значение близко к значению  $\alpha$  для чистого металлического кобальта ( $\alpha = -12.1 \pm 0.7$  Тл/ $\mu_B$ ) и теоретическому значению для свободного иона кобальта ( $-12.5$  Тл/ $\mu_B$ ). Затем, используя значение гиромагнитного отношения для ядер  $^{59}Co$   $\gamma/2\pi = 1.0054$  кГц/Гс, была оценена величина индуцированного магнитного момента на атомах Co для быстрозакаленного сплава  $Gd_{75}Co_{25}$ , который оказался равен  $\mu_{Co} = 1.12 \mu_B$ , что несколько ниже значения  $\mu_{Co}$ , полученного из анализа измерений намагниченности.

**Четвертая глава** посвящена результатам изучения влияния замещений на магнитные и магнитотепловые свойства аморфных квазибинарных сплавов с отношением R и M атомов 3:1. Как оказалось, в отличие от сплава  $Gd_{75}Co_{25}$ , в котором после быстрой закалки наблюдалось значительное увеличение температуры магнитного перехода по сравнению с кристаллическим состоянием, при аморфизации соединения  $Tb_3Co$  увеличения температуры не было выявлено. В связи с этим представляло интерес выяснить, как замещения атомов гадолиния тербием отразится на магнитных и магнитотепловых свойствах быстрозакаленных сплавов.



На **рисунке 6** представлена концентрационная зависимость температуры магнитного упорядочения быстрозакаленных сплавов системы  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x)_{75}\text{Co}_{25}$  и их кристаллических аналогов. Значения критических температур определялись по положению аномалий на температурных зависимостях намагниченности, измеренных в магнитном поле  $\mu_0 H = 0.01$  Тл. Как видно, в интервале концентраций  $0.1 < x \leq 1$  критические температуры быстрозакаленных образцов незначительно отличаются от температур Нееля их кристаллических аналогов. Резкое изменение температуры Кюри при частичном замещении гадолиния тербием в области малых концентраций (при  $0 < x < 0.1$ ) позволяет предположить, что именно в этом интервале концентраций происходит изменение магнитного момента атомов кобальта. Резкое уменьшение температуры Кюри для быстрозакаленных сплавов при замещении атомов гадолиния тербием всего лишь на 10 % иллюстрирует вставка на **рисунке 6**, на которой показаны температурные зависимости  $ac$ -восприимчивости для быстрозакаленных сплавов  $\text{Gd}_{75}\text{Co}_{25}$  и  $(\text{Gd}_{0.9}\text{Tb}_{0.1})_{75}\text{Co}_{25}$ .

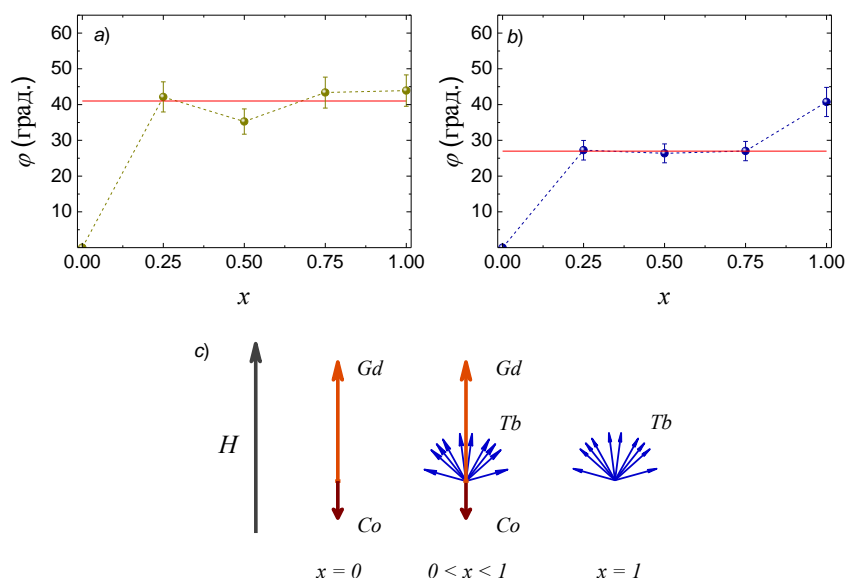


**Рисунок 6** – Концентрационные зависимости температуры магнитного упорядочения для системы быстрозакаленных сплавов  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x)_{75}\text{Co}_{25}$  и их кристаллических аналогов. Вставка показывает температурные зависимости  $ac$ -восприимчивости для быстрозакаленных сплавов  $\text{Gd}_{75}\text{Co}_{25}$  и  $(\text{Gd}_{0.9}\text{Tb}_{0.1})_{75}\text{Co}_{25}$ .

В случае быстрозакаленного сплава  $\text{Tb}_{75}\text{Co}_{25}$  эффективный магнитный момент на тербии оценен как  $\mu_{\text{Tb}}^{\text{эфф}} = 9.98 \mu_B$ , величина которого близка к значению  $\mu_{\text{эфф}} = 9.72 \mu_B$  для свободного иона  $\text{Tb}^{3+}$ . Быстрозакаленный сплав  $\text{Tb}_{75}\text{Co}_{25}$  при  $T = 4$  К обладает коэрцитивной силой  $\mu_0 H_C$  около 1.5 Тл, что практически совпадает с величиной  $H_C$  наблюдаемой вдоль оси  $c$  монокристалла. Эти данные свидетельствуют в пользу предположения о том, что локальное расположение атомов в  $\text{Tb}_3\text{Co}$  после аморфизации близко к тому, которое реализуется в кристаллическом состоянии. Измерения в импульсных магнитных полях показали, что в быстрозакаленном сплаве  $\text{Tb}_{75}\text{Co}_{25}$  магнитный момент в насыщении, рассчитанный при  $\mu_0 H = 57$  Тл на атом тербия  $\mu_{\text{Tb}} = 7.19 \mu_B$ , предполагая нулевой магнитный момент на атомах  $\text{Co}$ . Это значение  $\mu_{\text{Tb}}$  существенно ниже по сравнению с теоретическим значением  $gJ\mu_B = 9 \mu_B$  для свободного иона  $\text{Tb}^{3+}$ . Тем не менее, магнитный момент  $\mu_{\text{Tb}} = 7.19 \mu_B$  близок к величинам проекций магнитного момента  $\text{Tb}$  на

основные кристаллографические направления  $\mu_{Tb}^a$ ,  $\mu_{Tb}^b$  и  $\mu_{Tb}^c$  в монокристаллическом образце  $Tb_3Co$ , значения которых лежат в интервале 6.3-7.6  $\mu_B$ . Это позволяет предположить, что быстрозакаленный сплав  $Tb_3Co$  обладает некопланарной магнитной структурой, для которой направление легкого намагничивания каждого магнитного момента Tb определяется кристаллическим полем его локального окружения, в то время как средний угол между магнитными моментами почти такой же, как в монокристаллическом образце. В рамках модели случайной локальной анизотропии получено, что отношение случайной локальной магнитной анизотропии ( $D$ ) к обменному взаимодействию ( $J$ )  $\alpha = D/J$  возрастает с увеличением содержания тербия. Результатом этого является появление неколлинеарности магнитных моментов Tb, Gd и Co. Аморфизация сплавов  $(Gd_{1-x}Tb_x)_{75}Co_{25}$  приводит к тому, что во всей области концентраций значение  $-\Delta S_m$  сохраняется приблизительно на одном уровне (7.9 – 9.0) Дж/(кг К) при  $\mu_0\Delta H = 5$  Тл в отличие от кристаллических соединений  $(Gd_{1-x}Tb_x)_3Co$ , в которых замещение гадолиния тербием сопровождается уменьшением величины  $-\Delta S_m$ .

Учитывая наличие на бинарных фазовых диаграммах Gd-Co и Tb-Co интерметаллических соединений со стехиометрией 12:7 нами были получены быстрозакаленные сплавы  $(Gd_{1-x}Tb_x)_{12}Co_7$ . Установлено, что они обладают ферримагнитным типом упорядочения магнитных моментов с повышенными температурами магнитного упорядочения по сравнению с их кристаллическими аналогами. Разница в значениях  $T_C$  для быстрозакаленных и кристаллических образцов уменьшается с увеличением содержания Tb. Снижение намагниченности насыщения в  $Gd_{12}Co_7$  после аморфизации указывает на появление небольшого магнитного момента ( $\sim 0.4 \mu_B$ ) на атомах Co. Индуцированный магнитный момент Co, по-видимому, уменьшается с понижением концентрации Gd в сплавах. Замещение гадолиния тербием приводит к значительному увеличению коэрцитивной силы. Высокое значение  $H_C$  сплавов с большим содержанием Tb объясняется высокой величиной энергии одноионной анизотропии, которая сопоставима с обменной энергией. Из анализа изменений намагниченности сделано заключение, что магнитное состояние быстрозакаленных сплавов  $(Gd_{1-x}Tb_x)_{12}Co_7$  с увеличением концентрации Tb изменяется от ферримагнитного при  $x = 0$  к асперимагнитному при  $0.25 \leq x \leq 0.75$ , а затем к асперомагнитному при  $x = 1$  (рисунок 7). Быстрозакаленные сплавы  $(Gd_{1-x}Tb_x)_{12}Co_7$  обладают гигантским магнитокалорическим эффектом. Максимальное значение изотермического изменения магнитной энтропии и величина холодопроизводительности остаются почти постоянными при замещении Tb для Gd в диапазоне температур от 90 К до 180 К.



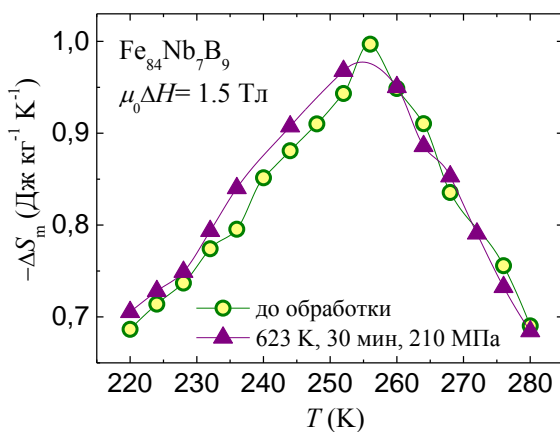
**Рисунок 7** – Концентрационная зависимость угла между направлением магнитного поля и магнитного момента Tb при (а)  $\mu_0 H = 7$  Тл и (б) в насыщении при  $T = 4$  К. Нижняя схема (в) уточняет расположение магнитных моментов в быстрозакаленных сплавах  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x)_{12}\text{Co}_7$ .

При исследовании быстрозакаленных сплавов  $\text{Gd}_{75}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{25}$  и  $\text{Gd}_{75}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_{25}$  установлено, что их способность к стеклообразованию уменьшается с увеличением содержания железа. Это позволяет сделать заключение, что для получения сплава  $\text{Gd}_{75}\text{Fe}_{25}$  в полностью аморфном состоянии необходимо увеличить скорость охлаждения. Установлено, что замещение кобальта или никеля атомами железа в быстрозакаленных сплавах  $\text{Gd}_{75}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{25}$  и  $\text{Gd}_{75}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_{25}$  сопровождается существенным увеличением температуры Кюри сплава до 244 К и уширением магнитного фазового перехода. Величина магнитокалорического эффекта при этом резко уменьшается. Как указывалось выше (глава 3), для крайних составов были получены значения магнитного момента, рассчитанного на атом переходного металла,  $\mu_{\text{Co}} = 1.6 \mu_{\text{B}}$ ,  $\mu_{\text{Ni}} = 1.2 \mu_{\text{B}}$  и  $\mu_{\text{Fe}} = 1.5 \mu_{\text{B}}$  для быстрозакаленных сплавов  $\text{Gd}_{75}\text{Co}_{25}$ ,  $\text{Gd}_{75}\text{Ni}_{25}$  и  $\text{Gd}_{75}\text{Fe}_{25}$ , соответственно. Показано, что увеличение содержания Fe в быстрозакаленных сплавах  $\text{Gd}_{75}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{25}$  и  $\text{Gd}_{75}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_{25}$  не приводит к значительным изменениям среднего магнитного момента в расчете на атом переходного металла, в то время как температура магнитного упорядочения при таких замещениях существенно возрастает. Это дает основание предположить существование неколлинеарности в расположении магнитных моментов  $3d$ -атомов в железосодержащих сплавах  $\text{Gd}_{75}(\text{M}_{1-x}\text{Fe}_x)_{25}$ ; степень неколлинеарности, по-видимому, увеличивается с ростом содержания Fe сплавах.

В пятой главе представлены результаты исследования влияния замещений и термомеханической обработки аморфных железосодержащих сплавов на магнитотепловые свойства. Путем быстрой закалки из расплава был получен ряд сплавов вблизи состава  $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$ , который испытывает магнитный фазовый переход из ферромагнитного в парамагнитное состояние вблизи температуры 255 К. Как оказалось, замещение ниобия атомами железа или железа атомами бора приводит к повышению температуры Кюри. Для аморфных сплавов  $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$ ,  $\text{Fe}_{85}\text{Nb}_6\text{B}_9$  и  $\text{Fe}_{83}\text{Nb}_7\text{B}_{10}$  получены максимальные значения изотермического изменения магнитной энтропии  $-\Delta S_m^{\max} = 1.0$  Дж/(кг К),  $0.94$  Дж/(кг К) и  $0.83$  Дж/(кг К), соответственно, при изменении магнитного поля  $\mu_0\Delta H = 1.5$  Тл. Величина  $-\Delta S_m^{\max}$  возрастает с увеличением приложенного магнитного поля, и эта зависимость имеет степенной характер ( $|\Delta S_m(H)| \sim H^n$ ) для всех исследованных сплавов. Для того чтобы охарактеризовать полевую зависимость  $\Delta S_m(H)$  при различных температурах показатель степени  $n$  может быть определен следующим образом:

$$n = \frac{d \ln |\Delta S|}{d \ln H}.$$

Анализ зависимостей  $-\Delta S_m$  от  $(H)$  вблизи  $T_C$  показывает, что значения  $n$  равны  $0.75$ ,  $0.76$  и  $0.77$  для  $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$ ,  $\text{Fe}_{85}\text{Nb}_6\text{B}_9$  и  $\text{Fe}_{83}\text{Nb}_7\text{B}_{10}$ , соответственно. Полученные значения  $n$  несколько выше, чем теоретическое значение  $n = 2/3$ .



**Рисунок 8** — Зависимости  $-\Delta S_m(T)$  быстозакаленных лент  $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$  при  $\mu_0\Delta H = 1.5$  Тл непосредственно после закалки и после отжига под действием растягивающих напряжений.

На **рисунке 8** приведены температурные зависимости  $-\Delta S_m(T)$  для образцов  $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$  сразу после закалки и после термомеханической обработки при изменении магнитного поля  $\mu_0\Delta H = 1.5$  Тл. Как видно, термомеханическая обработка ленты  $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$  в течение получаса при температуре 623 К, которая ниже температуры кристаллизации, практически не оказывает влияния на магнитотепловые свойства. Подобной термомеханической обработке был подвергнут также быстозакаленный сплав  $\text{Fe}_{71.5}\text{Cr}_2\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ . Этот сплав близок по составу к сплаву Finemet, атомы Cr в этом сплаве могут служить в качестве центров зародышеобразования кристаллической фазы.

Кроме того, вариации содержания хрома дают возможность изменять температуру Кюри в широком температурном диапазоне. Как и в случае

$\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$ , заметного влияния термомеханической обработки на магнитотепловые свойства быстрозакаленного сплава  $\text{Fe}_{71.5}\text{Cr}_2\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$  выявлено не было. Полученные данные показывают, что, если температура обработки ниже температуры кристаллизации аморфной фазы, то сплав сохраняет свои магнитотепловые свойства.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ ДИССЕРТАЦИИ

1. Обнаружено, что аморфизация антиферромагнитных интерметаллических соединений  $\text{Gd}_3\text{Co}$  и  $\text{Gd}_3\text{Ni}$  приводит к появлению магнитного момента на атомах кобальта и никеля до 1.6 и 1.2  $\mu_B$ , соответственно, к изменению их магнитного упорядочения от антиферромагнитного к ферримагнитному и к увеличению температуры магнитного упорядочения. Магнитный момент на атомах  $3d$  металла в быстрозакаленных сплавах носит индуцированный характер, а его появление после аморфизации является следствием перестройки локальной атомной структуры и электронной структуры.

2. Установлено, что аморфизация антиферромагнитного соединения  $\text{Gd}_3\text{Ni}$  приводит к существенному увеличению изотермического изменения магнитной части энтропии (в 8-9 раз) и относительной мощности охлаждения (приблизительно в 20 раз) в магнитных полях до 2 Тл. На примере интерметаллических соединений типа  $\text{Gd}_3\text{T}$  показано, что аморфизация представляет собой не только способ модификации магнитного состояния антиферромагнетиков, но и является эффективным методом улучшения их магнитокалорических характеристик.

3. Установлено, что замещение кобальта и никеля в быстрозакаленных сплавах  $\text{Gd}_{75}\text{Co}_{25}$  и  $\text{Gd}_{75}\text{Ni}_{25}$  атомами Fe не приводит к значительным изменениям среднего магнитного момента в расчете на атом переходного металла, в то время как температура магнитного упорядочения при таких замещениях существенно возрастает. Полученные данные указывают на возможное появление неколлинеарности в расположении магнитных моментов при увеличении концентрации железа в сплавах.

4. Показано, что магнитное состояние быстрозакаленных сплавов  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x)_{12}\text{Co}_7$  с увеличением концентрации Tb изменяется от ферримагнитного при  $x = 0$  к асперимагнитному при  $0.25 \leq x \leq 0.75$ , а затем к асперомагнитному при  $x = 1$ . Установлено, что в отличие от кристаллических соединений  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x)_{12}\text{Co}_7$ , в которых замещение гадолиния тербием сопровождается уменьшением величины изотермического изменения

магнитной энтропии, в быстрозакаленных сплавах её величина остается почти неизменной в широком интервале температур.

5. Установлено, что сплавы на основе железа Fe-Nb-V и сплавы типа Finemet, модифицированных атомами Cr, обладают высокой термомеханической стабильностью магнитокалорического эффекта.

## СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Магнитное состояние и магнитотепловые свойства быстрозакаленных сплавов  $Gd_{75}M_{25}$  ( $M = Co, Ni$ ) / Д.А. Шишкин, А.С. Волегов, С.В. Андреев, Н.В. Баранов // Физика металлов и металловедение. – 2012. – Т. 113. – С. 485-491.
2. Magnetic properties and magnetocaloric effect of  $Gd_3Ni$  in crystalline and amorphous states / D.A. Shishkin, N.V. Baranov, A.V. Proshkin, S.V. Andreev, A.S. Volegov // Solid State Phenomena. – 2012. – V. 190. – P. 355-358.
3. Impact of amorphization on the magnetic state and magnetocaloric properties of  $Gd_3Ni$  / D.A. Shishkin, N.V. Baranov, A.F. Gubkin, A.S. Volegov, E.G. Gerasimov, P.B. Terentev, L.A. Stashkova // Applied Physics A. – 2014. – V. 116. – P. 1403-1407.
4. Effect of rapid quenching on the magnetic state, electrical resistivity and thermomagnetic properties of  $Gd_3Co$  / D.A. Shishkin, A.V. Proshkin, N.V. Selezneva, E.G. Gerasimov, P.B. Terentev, A.M. Chirkova, K. Nenkov, L. Schultz, N.V. Baranov // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – V. 647. – P. 481-485.
5. Substitution and liquid quenching effects on magnetic and magnetocaloric properties of  $(Gd_{1-x}Tb_x)_{12}Co_7$  / D.A. Shishkin, N.V. Baranov, A.S. Volegov, V.S. Gaviko // Solid State Sciences. – 2016. – V. 52. – P. 92-96.
6. Shishkin, D.A. The thermomechanical stability of Fe-based amorphous ribbons exhibiting magnetocaloric effect / D.A. Shishkin, A.S. Volegov, N.V. Baranov // Applied Physics A: Materials Science & Processing. – 2016. – V. 122, №. 12. – P. 1002.
7. Magnetic properties and magnetocaloric effect of melt-spun  $Gd_{75}(Co_{1-x}Fe_x)_{25}$  alloys / D.A. Shishkin, A.I. Gazizov, A.S. Volegov, V.S. Gaviko, N.V. Baranov // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2017. – V. 478. – P. 12-15.

## СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tishin, A.M. The magnetocaloric effect and its applications / A.M. Tishin, Y.I. Spichkin. – CRC Press, 2016.
2. Debye, P. Einige bemerkungen zur magnetisierung bei tiefer temperature / P. Debye // Annalen der Physik. – 1926. – V. 386, № 25. – P. 1154-1160.
3. Giauque, W.F. A thermodynamic treatment of certain magnetic effects. A proposed method of producing temperatures considerably below 1 absolute / W.F. Giauque // Journal of the American Chemical Society. – 1927. – V. 49, № 8. – P. 1864-1870.
4. Pecharsky, V.K. Giant magnetocaloric effect in  $Gd_5(Si_2Ge_2)$  / V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner Jr // Physical review letters. – 1997. – V. 78, № 23. – P. 4494.
5. Magnetic Compton profile of amorphous  $Gd_{50}Ni_{50}$  alloy / T. Kurachi, K. Yano, H. Sakurai, M. Ota, H. Adachi, H. Kawata // Photon Factory Activity Report 2006. – 2007. – #24. – Part B. – P. 92.
6. The magnetovolume effect of an amorphous magnet  $Gd_{67}Ni_{33}$  / I. Nakai, H. Tange, K. Konishi, T. Kamimori, A. Chikazawa, Y. Motegi // Journal of the Physical Society of Japan. – 2003. – V. 72, № 5. – P. 1184-1190.
7. Thermomagnetic properties of amorphous rare-earth alloys with Fe, Ni, or Co / X.Y. Liu, J.A. Barclay, R.B. Gopal, M. Földeàki, R. Chahine, T.K. Bose, P.J. Schurer, J.L. LaCombe // Journal of Applied Physics. – 1996. – V. 79, № 3. – P. 1630-1641.
8. Magnetic phase transitions, short-range correlations and spin fluctuations in  $(Gd_{1-x}Y_x)_3Co$  / N.V. Baranov, A.A. Yermakov, P.E. Markin, U.M. Possokhov, H. Michor, B. Weingartner, G. Hilscher, B. Kotur // Journal of Alloys and Compounds. – 2001. – V. 329, № 1. – P. 22-30.

---

Отпечатано в ИФМ УрО РАН, тираж 100, заказ № 31

Объём 1 печ. л. Формат 60×84 1/16

620108, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18