

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ
И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.638.5

МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЯХ ErM_2Mn_x ($M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}$)

© 2022 г. А. А. Инишев^{a, b, *}, Е. Г. Герасимов^{a, b}, П. Б. Терентьев^{a, b},
В. С. Гавико^{a, b}, Н. В. Мушников^{a, b}

^aИнститут физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620990 Россия

^bИнститут естественных наук и математики, УрФУ, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

*e-mail: inishev@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 19.04.2022 г.

После доработки 19.06.2022 г.

Принята к публикации 27.06.2022 г.

Исследованы структура, магнитные и магнитотепловые свойства нестехиометрических сплавов ErM_2Mn_x с $M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}$. Показано, что сплавы ErNi_2Mn_x с $x \leq 1.25$, ErCo_2Mn_x с $x \leq 0.8$ и ErFe_2Mn_x с $x \leq 0.4$ кристаллизуются в кубической структуре типа MgCu_2 . На основе магнитных измерений, с использованием термодинамического соотношения Максвелла проведена оценка магнитокалорического эффекта в соединениях ErM_2Mn_x . Обнаружено, что соединение $\text{ErFe}_2\text{Mn}_{0.4}$ демонстрирует плато-подобную температурную зависимость изменения магнитной энтропии в широком диапазоне температур от 77 до 300 К.

Ключевые слова: интерметаллические соединения, фаза Лавеса типа MgCu_2 , магнитокалорический эффект, температура Кюри

DOI: 10.31857/S0015323022090042

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы активно исследуют магнитные материалы с большим магнитокалорическим эффектом (МКЭ) [1]. Величина магнитокалорического эффекта определяется величиной магнитного момента соединений. Максимальными значениями магнитного момента обладают редкоземельные ионы. Поэтому ожидается, что в соединениях RM_2 (R – редкоземельный элемент, M – $3d$ -переходный элемент) МКЭ будет достаточным, чтобы считать их одними из перспективных материалов для использования в магнитных рефрижераторах [2–4].

Недавно были обнаружены новые нестехиометрические соединения RM_2Mn_x ($M = \text{Ni}, \text{Co}$) с кубической структурой фазы Лавеса типа MgCu_2 [5–7]. В RM_2Mn_x атомы Mn могут частично занимать как позиции атомов R (8a), так и позиции атомов M (16d), в отличие от обычных твердых растворов, где замещение $3d$ -элементов происходит только в эквивалентном $16d$ атомном положении. При этом в нестехиометрических соединениях происходит возрастание температуры Кюри T_C до значений, значительно превышающих T_C в бинарных соединениях RNi_2 и RCO_2 , что открывает потенциальные возможности для практического использования этих материалов для раз-

личных как магнитотепловых, так и магнито-стрикционных применений. Например, для $\text{TbCo}_2\text{Mn}_{0.4}$ температура Кюри увеличивается с 225 К для TbCo_2 до 347 К, и при этом соединение $\text{TbCo}_2\text{Mn}_{0.4}$ обладает высокой линейной магнито-стрикцией 400 ppm в магнитном поле 5 кЭ при комнатной температуре [8]. Температура Кюри $\text{GdNi}_2\text{Mn}_{0.4}$ составляет 190 К, что существенно выше $T_C = 80$ К для бинарного соединения GdNi_2 . Максимальный магнитокалорический эффект при изменении магнитного поля от 0 до 90 кЭ достигает 4.6 Дж/(кг К) и наблюдается в широком диапазоне температур, что является важным для практического применения термомагнитных устройств [9].

Таким образом, была показана возможность сильно влиять на магнитные свойства нестехиометрических соединений путем изменения концентрации марганца в широких пределах, что ставит цель исследовать свойства нестехиометрических соединений типа RM_2Mn_x ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}$).

В данной работе исследованы структура, магнитные и магнитотепловые свойства и проведено их сравнение для нестехиометрических соединений со структурой типа MgCu_2 в системе сплавов ErM_2Mn_x с $M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}$.

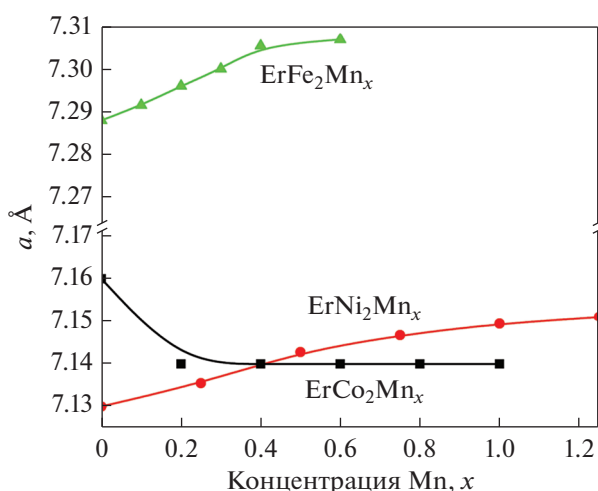


Рис. 1. Концентрационные зависимости параметра решетки a соединений ErM_2Mn_x со структурой типа MgCu_2 .

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Слитки сплавов ErNi_2Mn_x , ErCo_2Mn_x , ErFe_2Mn_x массой 30 г получены индукционным сплавлением исходных компонент в атмосфере аргона в алундовом тигле. Для компенсации испарения в процессе плавки и последующего отжига в шихту был добавлен избыток марганца и редкоземельного элемента. С целью получения однофазного состояния образцы подвергли гомогенизирующему отжигу при температурах от 870 до 900°C в течение 1 нед.

Структурные и магнитные исследования проводили в Центре коллективного пользования Института физики металлов УрО РАН. Рентгеноструктурный анализ проводили на порошковых образцах на дифрактометре Empyrean (PANalytical) в излучении $\text{CuK}\alpha$ при комнатной температуре. Для расчета параметров и количество фаз использовали программный комплекс HighScore v.4.x.

Магнитные измерения проводили на образцах в форме шара. Намагниченность измеряли на магнетометре (MPMS, Quantum Design) в магнитных полях с напряженностью до 50 кЭ в диапазоне температуры 4–320 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно результатам рентгеноструктурного анализа, нестехиометрические сплавы ErNi_2Mn_x ($x \leq 1.25$) [10], ErCo_2Mn_x ($x \leq 0.8$) [11], ErFe_2Mn_x ($x \leq 0.4$) являются однофазными и кристаллизуются в кубической решетке типа MgCu_2 (тип C15, пространственная группа Fd-3m). На рис. 1 показана зависимость параметра решетки a от содержания Mn для ErM_2Mn_x . В бинарных соединени-

ях ErM_2 параметр решетки возрастает с ростом металлического радиуса M элемента от Ni (1.24 Å) к Co (1.25 Å), достигая максимального значения для Fe (1.26 Å).

С добавлением марганца, обладающего металлическим радиусом (1.29 Å) большим, чем у Ni, Co и Fe параметр решетки нестехиометрических соединений изменяется по-разному. В ErNi_2Mn_x и ErFe_2Mn_x наблюдается монотонный рост параметра решетки с ростом концентрации марганца. В сплавах ErCo_2Mn_x в фазе со структурой типа MgCu_2 наблюдается резкое уменьшение параметра кристаллической решетки при малых концентрациях марганца и в дальнейшем параметр решетки практически не зависит от концентрации марганца.

Монотонный рост параметра решетки в нестехиометрических соединениях ErNi_2Mn_x и ErFe_2Mn_x можно объяснить замещением атомов никеля и железа в позициях 16d более крупными атомами Mn. Противоположная тенденция сжатия решетки в соединениях с кобальтом, которая может возникать в результате замещения относительно больших атомов Er меньшими атомами Mn в позициях 8a менее выражена в системе ErCo_2Mn_x .

Таким образом, в нестехиометрических соединениях возникают две противоположные тенденции, которые могут приводить к слабому или даже немонотонному изменению параметра кристаллической решетки при изменении концентрации легирующего элемента. Такие особенности концентрационных зависимостей параметра решетки отличают нестехиометрические соединения от твердых растворов замещения $R(M_{1-x}M'_x)_2$, в которых параметры решетки обычно монотонно изменяются с изменением концентрации x , поскольку замещение происходит только в позициях 16d.

Принципиальное отличие в магнетизме сплавов ErM_2Mn_x с разными M заключается в том, что в сплавах $M = \text{Co}, \text{Ni}$ преобладает зонный магнетизм 3d-подрешетки, а в сплавах с $M = \text{Fe}$ — локализованный магнетизм 3d-подрешетки. В частности, в бинарных сплавах ErNi_2 отсутствует магнитный момент на Ni, а в сплавах ErCo_2 магнитный момент на Co при температурах ниже T_C индуцируется обменным полем подрешетки Er. [13]. В сплавах ErFe_2 магнитный момент железа можно рассматривать как локализованный [14, 15]. Соответственно, изменение магнитных свойств с ростом концентрации марганца в нестехиометрических сплавах ErM_2Mn_x с разными M происходит принципиально по-разному.

На рис. 2 показано изменение температуры Кюри соединений ErM_2Mn_x с ростом концентрации марганца. В соединениях с $M = \text{Fe}$ с увеличе-

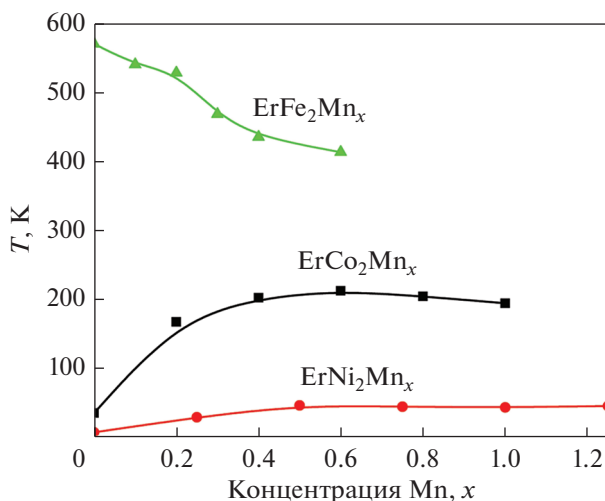


Рис. 2. Концентрационная зависимость температуры Кюри соединений ErM_2Mn_x .

нием содержания марганца температура Кюри монотонно уменьшается и достигает значения $T_C = 430$ К в соединении $ErFe_2Mn_{0.4}$. Температура Кюри $T_C \approx 570$ К для исходного бинарного соединения $ErFe_2$ совпадает с литературными данными [12]. Уменьшение температуры Кюри в соединениях Er_2FeMn_x обусловлено ослаблением Fe–Fe обменных взаимодействий вследствие частичного замещения железа марганцем.

В нестехиометрических соединениях ErM_2Mn_x с $M = Ni$ и Co наблюдается возрастание температуры Кюри, которое происходит уже при малых концентрациях марганца (рис. 2). В соединении $ErCo_2Mn_{0.2}$ температура Кюри ($T_C = 167$ К) увеличивается в 4.8 раза по сравнению с температурой Кюри бинарного соединения $ErCo_2$ ($T_C = 35$ К). При дальнейшем увеличении концентрации марганца температура Кюри продолжает возрастать, достигая максимального значения 212 К при $x = 0.6$, а затем начинает уменьшаться. Увеличение температуры Кюри обусловлено изменением электронной структуры сплавов, приводящей к увеличению магнитного момента кобальта и, как следствие, к увеличению Er–Mn, Er–Co и Co–Mn обменных взаимодействий. Наблюдаемое повышение температуры Кюри для $ErNi_2Mn_x$ с ростом концентрации марганца может быть объяснено появлением магнитного момента на атомах Ni, приводящего к усилению Er–Ni, Ni–Ni обменных взаимодействий [16].

Таким образом, в нестехиометрических сплавах ErM_2Mn_x с $M = Ni$ и Co удается значительно повысить температуру Кюри с ростом концентрации марганца, однако T_C остается все еще значительно ниже комнатной, что ограничивает возможности их практического применения. В не-

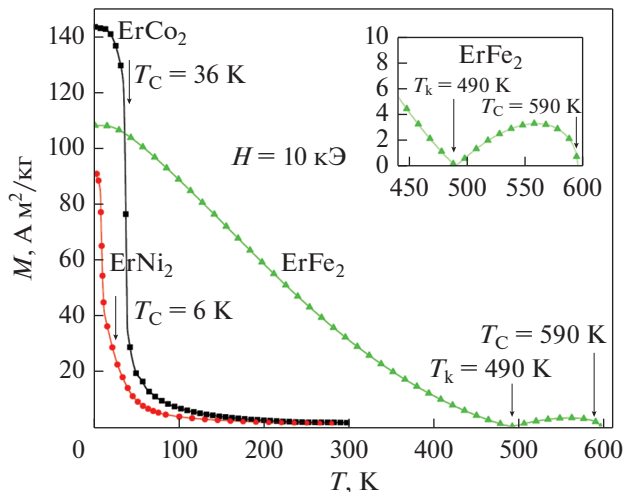


Рис. 3. Температурные зависимости намагниченности сплавов ErM_2 в магнитном поле $H = 10$ кЭ.

стехиометрических сплавах ErM_2Mn_x с $M = Fe$ удастся понизить температуру Кюри до температур, более близких к комнатной, что расширяет возможность их использования для магнитотепловых приложений.

Для оценки магнитокалорического эффекта с использованием соотношений Максвелла, нами были измерены температурные зависимости намагниченности $M(T)$ бинарных ErM_2 (рис. 3) и нестехиометрических соединений с максимальным содержанием марганца однофазных ErM_2Mn_x (рис. 4) в магнитном поле с напряженностью $H = 10$ кЭ. Для $ErFe_2$ зависимости $M(T)$ характеризуются наличием точки компенсации при температуре $T_k = 490$ К. При добавлении марганца температура Кюри уменьшается, а положение точка компенсации не изменяется. В соединении $ErCo_2$ фазовый переход в парамагнитное состояние является фазовым переходом первого рода и на температурной зависимости $M(T)$ происходит скачкообразное уменьшение намагниченности с ростом температуры. В соединении $ErCo_2Mn_{0.8}$ намагниченность монотонно уменьшается с ростом температуры, что позволяет предполагать, что фазовый переход в парамагнитное состояние в соединениях с марганцем становится фазовым переходом второго рода.

Зависимости $M(T)$ для $ErNi_2Mn_x$ показывают постепенное уменьшение намагниченности с увеличением температуры, начиная с очень низких температур. Соединения $ErNi_2Mn_x$ упорядочиваются ферромагнитно при гораздо более низких температурах, чем в ErM_2Mn_x с другими M -металлами, поскольку магнитный момент никеля в соединениях почти равен нулю и магнитное упорядочение обусловлено относительно слабым Er–Er взаимодействием. Магнитный фазовый

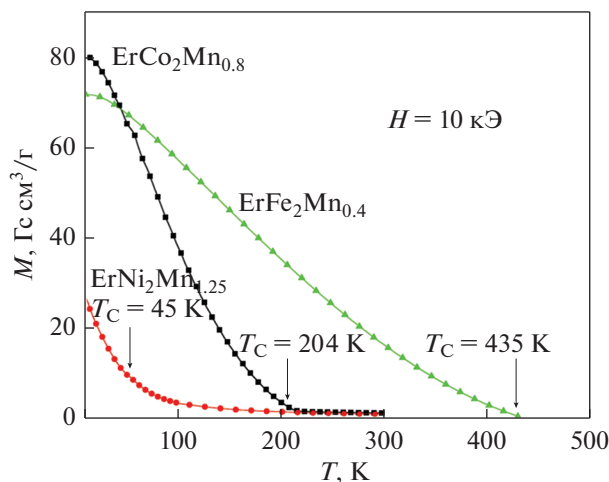


Рис. 4. Температурные зависимости намагниченности сплавов ErM_2Mn_x с $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ в магнитном поле $H = 10$ кЭ.

переход из ферромагнитного состояния в парамагнитное состояние является переходом второго порядка.

Из рис. 3 и 4 видно, что при низкой температуре намагниченность уменьшается при добавлении марганца. Это происходит из-за противоположной ориентации магнитных моментов Er и 3d-переходного элемента и роста магнитного момента 3d-подрешетки для всех исследуемых систем с $M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}$.

Используя данные по температурной зависимости намагниченности $M(T)$ в постоянном магнитном поле H и термодинамическое соотношение Максвелла:

$$\Delta S_m(T, H) = \int_{H_1}^{H_2} (\partial M(T, H) / \partial T)_H dH, \quad (1)$$

мы определили температурное изменение энтропии $\Delta S_m(T)$ в соединениях ErM_2Mn_x при изменении магнитного поля на 10 кЭ.

Характерная особенность температурных зависимостей $\Delta S_m(T)$ нестехиометрических соединений заключается в отсутствии ярко выраженных максимумов вблизи температуры Кюри. На рис. 5 видно, что для соединений с $M = \text{Co}, \text{Fe}$ при малых температурах значение ΔS_m резко возрастает и достигает максимального значения, а затем плавно уменьшается с ростом температуры. Для $\text{ErNi}_2\text{Mn}_{1.25}$ наблюдается плавное уменьшение ΔS_m при увеличении температуры. Такое поведение ΔS_m может быть обусловлено плавным изменением намагниченности соединений с ростом температуры (рис.4), возникающим вследствие ферромагнитного упорядочения магнитных под-

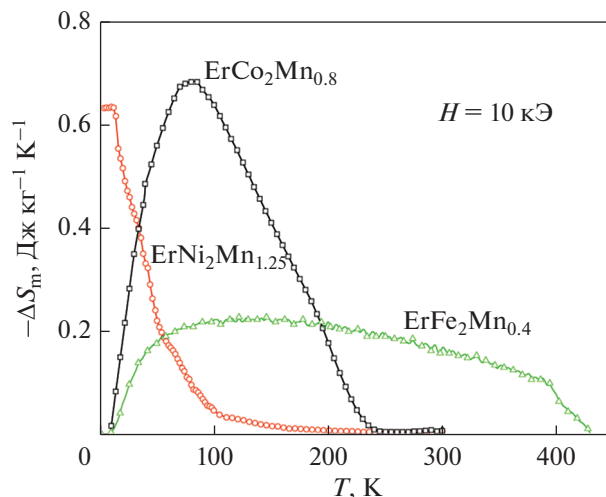


Рис. 5. Температурная зависимость изменения магнитной энтропии соединений ErM_2Mn_x с $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ в магнитном поле $H = 10$ кЭ.

решеток Er и M (Mn). Плавное изменение ΔS_m в широком температурном диапазоне позволяет использовать магнитокалорический эффект в соединениях в более широком диапазоне температур в отличие от материалов, в которых ΔS_m имеет резкий максимум вблизи температур магнитных фазовых переходов.

В последнее время [17] ведется поиск материалов с платоподобной температурной зависимостью ΔS_m . Данная характеристика желательна для применения в магнитном охлаждении, в широком интервале температур, например, для непрерывного охлаждения от комнатной температуры (~293 K) до температуры кипения азота (~77 K) или водорода (~20 K). В настоящее время известно лишь относительно небольшое количество материалов, которые имеют максимум ΔS_m на широком температурном интервале. Например, $\text{Er}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)$, в котором происходит замещение кобальта железом [18], и $(\text{Gd}_{1-x}\text{Er}_x)\text{NiAl}$, в котором происходит замещение редкоземельных элементов [19]. Нестехиометрические соединения расширяют круг таких материалов. В частности, недавно изученные нестехиометрические $\text{Er}_{0.65}\text{Gd}_{0.35}\text{Co}_2\text{Mn}_x$, где Mn занимает позиции редкоземельных и 3d-переходных металлов, также демонстрируют плато-подобный магнитокалорический эффект в очень широком диапазоне температур [20].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные в работе исследования показали, что путем введения дополнительного 3d-элемента можно изменять магнитные свойства не-

стехиометрических ErM_2Mn_x с $M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}$ в широком диапазоне концентрации Mn.

Однофазные нестехиометрические соединения ErFe_2Mn_x со структурой типа MgCu_2 существуют до концентрации марганца $x = 0.4$, ErNi_2Mn_x до $x = 1.25$, ErCo_2Mn_x до $x = 0.8$. Образование нестехиометрических соединений ErM_2Mn_x со структурой типа MgCu_2 происходит, по-видимому, как и в случае нестехиометрических соединений RM_2Mn_x , вследствие того, что марганец занимает позиции как редкоземельного элемента (8a), так и железа (16d).

С ростом концентрации марганца в ErFe_2Mn_x температура Кюри монотонно уменьшается. Так для соединения $\text{ErFe}_2\text{Mn}_{0.4}$ $T_C = 430$ К в то время как для ErFe_2 $T_C = 575$ К. Уменьшение температуры Кюри может быть связано с ослаблением $M-M$ и $R-M$ обменных взаимодействий вследствие увеличения концентрации Mn.

Для ErCo_2Mn_x и ErNi_2Mn_x происходит значительное увеличение температуры Кюри с ростом концентрации x . Вероятно, это обусловлено возрастанием магнитного момента 3d-подрешетки, которое может происходить вследствие изменения электронной структуры сплавов.

На основе магнитных измерений проведена оценка величины магнитокалорического эффекта в соединениях. Максимальное изменение энтропии при изменении магнитного поля от 0 до 10 кЭ в соединении $\text{ErFe}_2\text{Mn}_{0.4}$ составляет -0.2 Дж/кг К, в $\text{ErCo}_2\text{Mn}_{0.8}$ -0.7 Дж/кг К, в $\text{ErNi}_2\text{Mn}_{1.25}$ -0.62 Дж/кг К.

Было обнаружено, что $\text{ErFe}_2\text{Mn}_{0.4}$ демонстрируют плато-подобную температурную зависимость изменения магнитной энтропии в широком диапазоне температур от 77 до 300 К. Это позволяет рассматривать нестехиометрические соединения ErFe_2Mn_x как возможные кандидаты для магнитотепловых приложений при охлаждении от комнатной температуры до криогенных температур.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема “Магнит”, № 122021000034-9) при частичной поддержке РФФИ (проект № 20-42-660008) и правительства Свердловской области. А.А. Инишев благодарит Институт физики металлов имени М.Н. Михеева за поддержку работы по государственному заданию Минобрнауки России по теме “Магнит”, которая выполнялась в рамках молодежного проекта ИФМ УРО РАН № 13-21/мол.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Franco V., Blazquez J.S., Ipus J.J., Law J.Y., Moreno-Ramirez L.M., Conde A. Magnetocaloric effect: From

materials research to refrigeration devices // Prog. in Mater. Sci. 2018. V. 93. P. 112–232.

2. Plaza E.J.R., de Sousa V.S.R., Reis M.S., von Ranke P.J. A comparative study of the magnetocaloric effect in RNi_2 ($R = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$) intermetallic compounds // J. Alloys Compounds. 2010. V. 505. № 1. P. 357–361.
3. Anikin M., Tarasov E., Kudrevatykh N., Inishev A., Semkin M., Volegov A., Zinin A. Features of magnetic and thermal properties of $\text{R}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$ ($x \leq 0.16$) quasibinary compounds with $R = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ // JMMM. 2016. V. 418. P. 181–187.
4. Politova G.A., Pankratov N.Yu., Vanina P.Yu., Filimonov A.V., Rudskoy A.I., Burkhanov G.S., Ilyushin A.S., Tereshina I.S. Magnetocaloric effect and magnetostrictive deformation in Tb–Dy–Gd–Co–Al with Laves phase structure // JMMM. 2019. V. 470. P. 50–54.
5. Mushnikov N.V., Gaviko V.S., Gerasimov E.G., Terentev P.B., Tkach I.A. Magnetic properties and structure of nonstoichiometric rare-earth transition-metal intermetallic compounds TbNi_2Mn_x ($0 \leq x \leq 1.5$) // Phys. Met. Metal. 2010. V. 110. P. 210–217.
6. Fang C., Wang J., Hong F., Hutchison W.D., Md Din M.F., Studer A.J., Kimpton J.A., Dou S., Cheng Z. Tuning the magnetic and structural transitions in TbCo_2Mn_x compounds // Phys. Rev. B 2017. V. 96. P. 064425.
7. Inishev A.A., Gerasimov E.G., Mushnikov N.V., Terentev P.B., Gaviko V.S. Structure, magnetic and magnetocaloric properties of nonstoichiometric TbCo_2Mn_x compounds // Phys. Met. Metal. 2018. V. 119. P. 1036–1042.
8. Gerasimov E.G., Inishev A.A., Terentev P.B., Kazantsev V.A., Mushnikov N.V. Magnetostriction and thermal expansion of nonstoichiometric TbCo_2Mn_x compounds // JMMM. 2021. V. 523. P. 167628–167634.
9. Gerasimov E.G., Mushnikov N.V., Terentev P.B., Gaviko V.S., Inishev A.A. Magnetic properties of the off-stoichiometric GdNi_2Mn_x alloys // J. Alloys Compounds. 2013. V. 571. P. 132–138.
10. Balinski K., Kuznetsova T.V., Gerasimov E.G., Protasov A.V., Marchenkov V.V., Mushnikov N.V., Galakhov V.R., Mesilov V.V., Shamin S.N., Gaviko V.S., Senkovskiy B.V., Fijałkowski M., Schneider L., Ślebarski A., Chrobak A., Kuepper K. Electrical resistivity, magnetism and electronic structure of the intermetallic 3d/4f Laves phase compounds ErNi_2Mn_x // AIP Advances. 2018. V. 8. P. 105225-1-11.
11. Gerasimov E.G., Mushnikov N.V., Inishev A.A., Terentev P.B., Gaviko V.S. Structure, magnetic and magnetothermal properties of the non-stoichiometric ErCo_2Mn_x alloys // J. Alloys Compounds. 2016. V. 680. P. 359–365.
12. Fish G.E., Rhyne J.J., Sankar S.G., Wallace W.E. Effect of hydrogen on sublattice magnetization of Laves-phase rare earth iron compounds // J. Applied Physics. 1979. V. 96. P. 064425-1.
13. Gratz E., Markosyan A.S. Physical properties of RCO_2 Laves phases // J. Phys.: Cond. Matter 2001. V. 13(23) P. R385–R413.

14. *Yamada H.* Electronic structure and magnetic properties of the cubic laves phase transition metal compounds // *Physica B + C.* 1988. V. 149. № 1–3. P. 390–402.
15. *Buschow K.H.J.* Intermetallic compounds of rare-earth and 3d transition metals // *Rep. on Progress Phys.* 1977. V. 40. № 10. P. 1179–1256.
16. *Wang J. L., Marquina C., Ibarra M. R., Wu G. H.* Structure and magnetic properties of RNi_2Mn compounds ($R = Tb, Dy, Ho$ and Er) // *Phys. Rev. B.* 2006. V. 73. P. 094436.
17. *de Oliveira I.G., von Ranke P.J., Nóbrega E.P.* Understanding the table-like magnetocaloric effect // *JMMM.* 2003. V. 261. № 1–2. P. 112–117.
18. *Chaaba I., Othmani S., Haj-Khlifa S., de Rango P., Fruchart D., Cheikhrouhou-Koubaa W., Cheikhrouhou A.* Magnetic and Magnetocaloric properties of $Er(Co_{1-x}Fe_x)_2$ intermetallic compounds // *JMMM.* 2017. V. 439. P. 269–276.
19. *Korte B.J., Pecharsky V.K., Gschneidner K.A.* The correlation of the magnetic properties and the magnetocaloric effect in $(Gd_{1-x}Er_x)NiAl$ alloys // *J. Appl. Phys.* V. 84. № 10. P. 5677–5685.
20. *Gerasimov E.G., Inishev A.A., Mushnikov N.V., Terentev P.B., Gaviko V.S., Anikin M.S.* Magnetocaloric effect, heat capacity and exchange interactions in non-stoichiometric $Er_{0.65}Gd_{0.35}Co_2Mn_x$ compounds // *Intermetallics.* 2022. V. 140. P. 107386–107394.