

УДК 537.622

МАГНИТОТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ $\text{NdCo}_{5-x}\text{Ga}_x$

© 2019 г. С. А. Никитин¹, А. Е. Богданов¹, А. Б. Жарковский¹, А. В. Морозкин¹,
Е. А. Овченков¹, Ю. А. Овченкова¹, *, А. В. Смирнов¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова”, Москва, Россия

*E-mail: ovtchenkova@mail.ru

Поступила в редакцию 07.09.2018 г.

После доработки 31.01.2019 г.

Принята к публикации 27.03.2019 г.

Проведены измерения намагниченности и магнитокалорического эффекта (МКЭ) составов $\text{NdCo}_{5-x}\text{Ga}_x$. Обнаружено, что температуры магнитного упорядочения составов $\text{NdCo}_{5-x}\text{Ga}_x$ при введении Ga зависят прямо пропорционально от квадрата магнитного момента подрешетки Co, что связано с определяющей ролью подрешетки Co в магнитном упорядочении данных составов. Уменьшение концентрации Ga от 1.7 до 1.3 приводит как к резкому росту величины температуры магнитного упорядочения, так и величины МКЭ. При дальнейшем уменьшении концентрации Ga сильную роль начинает играть магнитная анизотропия Co подрешетки, которая приводит к образованию неколлинеарных магнитных структур, возникновению спин-переориентационных магнитных фазовых переходов и уменьшению МКЭ.

DOI: 10.1134/S0367676519070299

Составы на основе RCO_5 представляют собой широкий класс магнитоупорядоченных веществ с высокими значениями намагниченности и констант магнитной анизотропии, многие из них рассматриваются как материалы для постоянных магнитов [1, 2]. Разбавление кобальтовой подрешетки *p*-элементами дает возможность широко варьировать температуры магнитного упорядочения этих составов, сохраняя при этом высокие значения намагниченности, что представляет интерес с точки зрения изучения магнитных эффектов, проявляющихся в районе критических температур, например, магнитокалорического эффекта [3, 4]. В данной работе приведены результаты исследования намагниченности и магнитокалорического эффекта составов $\text{NdCo}_{5-x}\text{Ga}_x$. Концентрация Ga подбиралась таким образом, чтобы варьировать температуры магнитного упорядочения исследуемых составов от 130 до 400 К, а сочетание Nd и Co дает возможность получать составы с высокими значениями намагниченности вследствие ферромагнитного взаимодействия между редкоземельной и 3d-подрешетками.

Составы $\text{NdCo}_{5-x}\text{Ga}_x$ ($x = 1.1, 1.3, 1.5, 1.7$) были синтезированы методом электродуговой плавки. Образцы были переплавлены три раза с последующим отжигом при 1070 К в течение 200 ч. По данным рентгеноструктурного анализа все составы являются однофазными и имеют гексагональную кристаллическую структуру типа CaCu_5

(пространственная группа $R\bar{6}/mmm$). Однофазность составов контролировалось с помощью металлографии.

В работе проводились измерения намагниченности в полях до 12 кЭ в интервале температур от 78 до 450 К, в полях до 60 кЭ при 4.2 К, а также магнитокалорического эффекта прямым методом в интервале температур 78–400 К в полях до 13 кЭ.

Основные магнитные данные для исследованных составов приведены в табл. 1.

Температурные зависимости намагниченности демонстрируют типичное ферромагнитное поведение исследованных составов (см. рис. 1). Увеличение концентрации Ga приводит к сдвигу температуры Кюри в сторону низких температур. В образце $\text{NdCo}_{3.9}\text{Ga}_{1.1}$ на кривой намагниченности наблюдается две особенности. Предположительно на одной из температур происходит переориентация спинов вследствие конкуренции между положительной обменной энергией и энергией магнитной анизотропии, тогда как другая является температурой Кюри. Аналогичное поведение с переориентационным переходом наблюдалось ранее на близком составе NdCo_4Ga_1 [5].

Из кривых намагниченности в области температуры Кюри были рассчитаны зависимости Белова–Аррота, $H/\sigma(\sigma^2)$, линейный вид которых указывает на наличие фазовых переходов 2 рода.

Таблица 1. Основные кристаллографические и магнитные данные составов $\text{NdCo}_5-x\text{Ga}_x$ (x – концентрация Ga, a , c – параметры кристаллической решетки, T_C – температура Кюри, T_{SR} – температура спиновой переориентации, μ_s – спонтанный магнитный момент, μ_{ext} – магнитный момент насыщения, μ_{Co} – магнитный момент на атом Co, ΔT – максимальное значение магнитокалорического эффекта в поле 13 кЭ

x	a , нм	c , нм	T_C , К	T_{SR} , К	μ_s, μ_B	μ_{ext}, μ_B	μ_{Co}, μ_B	ΔT , К при $\Delta H = 13$ кЭ
1.1	0.50820(2)	0.40238(2)	376	303	5.9	6.43	0.81	0.11
1.3	0.51015(3)	0.40232(2)	285	–	4.4	5.14	0.51	0.4
1.5	0.51218(2)	0.40298(3)	194	–	4.6	5.11	0.53	0.19
1.7	0.51238(3)	0.40462(2)	131	–	3.6	4.33	0.32	0.18

Высокая анизотропия исследованных составов не дает возможности достичь полного насыщения кривых намагничивания при 4.2 К в полях до 6 Тл. Полученные значения спонтанной намагниченности μ_s при 4.2 К оказались заметно ниже ожидаемых значений намагниченности μ_{ext} , полученных из экстраполяции кривых $\mu(1/H)$ к нулю в области сильных полей.

Поскольку в данных составах обменная энергия между моментами Co и Nd существенно выше величины расщепления кристаллическим полем [6], при низких температурах магнитный момент Nd можно считать приблизительно равным значению для свободного иона Nd: $\mu_{Nd} = gJ = 3.27 \mu_B$. Вследствие параллельной ориентации подреше-

ток Nd и Co магнитный момент, приходящийся на атом Co, рассчитывался как разность μ_e и μ_{Nd} , деленная на концентрацию Co. Видно, что введение Ga не только разбавляет подрешетку Co, но и приводит к резкому уменьшению магнитного момента на Co, что ранее наблюдалось при различных замещениях на p -элементы [3, 4].

Расчеты коэффициентов молекулярного поля, проведенные нами ранее для составов $\text{GdCo}_5-x\text{Ga}_x$, показали, что коэффициент n_{RR} , определяющий обменное взаимодействие в редкоземельной подрешетке, много меньше коэффициентов n_{RT} и n_{TT} , отвечающих за обмен между подрешетками и внутри $3d$ -подрешетки [4]. Кроме того, введение Ga практически не влияет на величину n_{RT} , но при этом сильно уменьшает n_{TT} . Таким образом, для данных составов температура Кюри пропорциональна квадрату магнитного момента на кобальте μ_{Co}^2 . Полученная из наших и литературных данных [3–5, 7, 8] зависимость $T_C(\mu_{Co}^2)$ также представляет собой прямую (рис. 2).

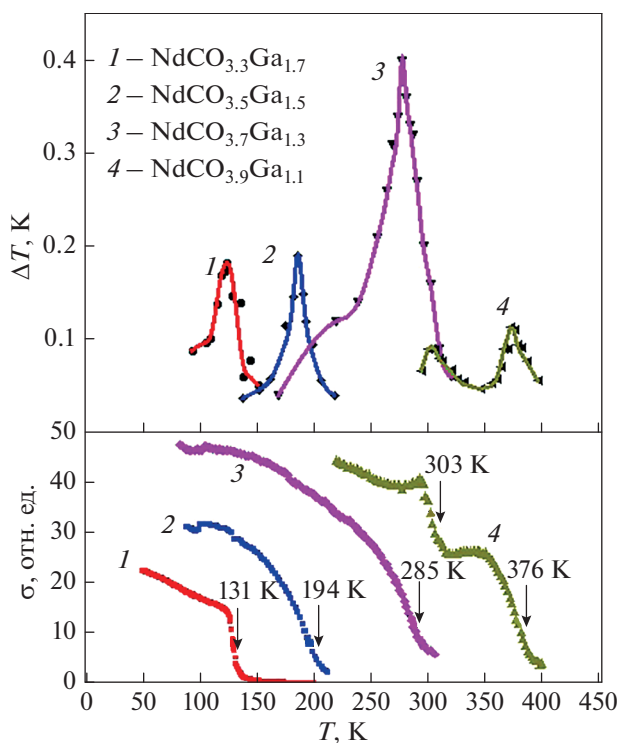


Рис. 1. Температурные зависимости: a – магнитокалорического эффекта составов $\text{NdCo}_5-x\text{Ga}_x$ в поле 13 кЭ; b – намагниченности составов $\text{NdCo}_5-x\text{Ga}_x$ в слабых магнитных полях.

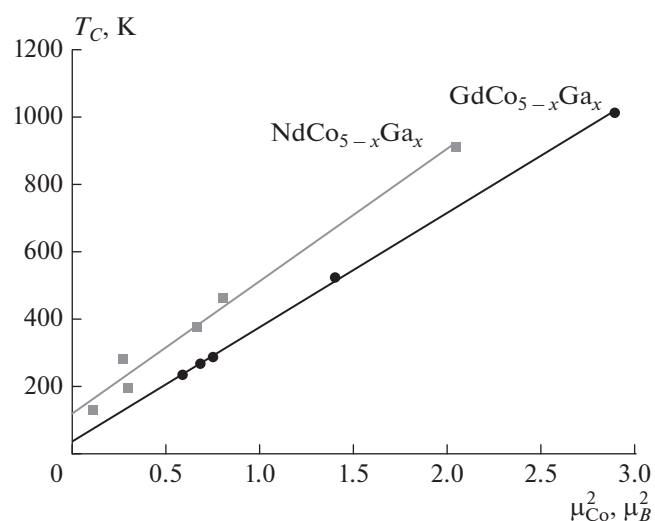


Рис. 2. Зависимости температуры Кюри составов $\text{NdCo}_5-x\text{Ga}_x$ и $\text{GdCo}_5-x\text{Ga}_x$ от квадрата магнитного момента, приходящегося на атом Co.

Линейная зависимость $T_C(\mu_{\text{Co}}^2)$ указывает на определяющий вклад подрешетки Co в обменное взаимодействие Co–Co. Обменное взаимодействие R–Co вносит небольшой вклад в температуру Кюри, что проявляется в том, что кривая $T_C(\mu_{\text{Co}}^2)$ не проходит через нуль. Смещение этой линейной зависимости по оси ординат обусловлено вкладом обменного взаимодействия R–Co.

Результаты измерения МКЭ прямым методом представлены на рис. 1а. Вначале понижение концентрации Ga приводит к значительному росту МКЭ. По-видимому, величина МКЭ сильно чувствительна к магнитному моменту на Co, который определяет обменное взаимодействие в этих составах. Однако при дальнейшем уменьшении концентрации возрастает роль магнитной анизотропии, которая приводит к спин-переориентационному переходу, в результате чего на кривой ΔT наблюдаются два максимума, один из которых соответствует переориентационному переходу, а другой – температуре Кюри.

Таким образом, проведенные в работе исследования концентрационных зависимостей намагниченности и МКЭ показывают, что подрешетка Co определяет характер и температуру упорядочения данных составов. Разбавление подрешетки Co гал-

лием приводит к уменьшению температур магнитного упорядочения пропорционально квадрату магнитного момента на атоме кобальта и изменению величины МКЭ. Максимальное значение МКЭ обнаружено при концентрации Ga равной 1.3.

Работа поддержана грантом РФФИ № 16-02-00472.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Buschow K.H.J.* // Rep. Prog. Phys. 1977. V. 40. P. 1179.
2. *Zhao T.-S., Jin H.-M., Guo G.-H. et al.* // Phys. Rev. B. V. 43. № 10. P. 8593.
3. *Mulder F.M., Thiel R.C., Middleton D.P., Buschow K.H.J.* // J. Alloys Comp. 1994. V. 210. P. 255.
4. *Nikitin S.A., Bogdanov A.E., Morozkin A.V.* // Mater. Res. Express. 2018. V. 5. Art. № 036109.
5. *Ao W.Q., Zhang W.H., Li J.Q. et al.* // J. Alloys Comp. 2010. V. 495. P. 13.
6. *Тикадзуми С.* Физика ферромагнетизма. Магнитные характеристики и практические применения. М.: Мир, 1987. 420 с.
7. *Rousti Ch.D., Yakinthos J.K., Gamari-Seale E.* // J. Magn. Magn. Mater. 1991. V. 102. P. 275.
8. *Ido H., Konno K., Ito T. et al.* // J. Appl. Phys. 1991. V. 69. P. 5551.