

## ФИЗИКА МАГНИТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 537.638

### МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В МИКРО- И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВАХ $RFe_{11}Ti$

Д. Ю. Карпенков, А. Ю. Карпенков, К. П. Скоков, Е. М. Семенова,  
Р. Ф. Смирнов, Ю. Г. Пастушенков

Тверской государственной университет,  
кафедра магнетизма

Проведены исследования магнитокалорического эффекта (МКЭ) в микро- и нанокристаллических сплавах  $RFe_{11}Ti$  ( $R = Gd, Tb, Ho$ ) прямым методом. Выполнены оценки параметров микроструктуры образцов методами оптической и сканирующей зондовой микроскопии. Выявлена зависимость между величиной МКЭ и размером зерен данных сплавов. Обнаружено, что межзеренное обменное взаимодействие в нано-кристаллических сплавах снижает величину магнитокалорического эффекта на 10 ... 20% относительно значений, полученных для микрокристаллических образцов.

**Введение.** В настоящее время возрос интерес к энергосберегающим технологиям, одной из которых является технология магнитного охлаждения. Она основывается на магнитокалорическом эффекте в ферро- и ферримагнитных материалах, имеющих точку Кюри вблизи комнатной температуры. МКЭ наблюдается как на литых, так и микро- и нанокристаллических образцах. Вопрос о влиянии структуры материалов на величину МКЭ до конца не выяснен. Работы, в которых измерения МКЭ проведены прямым методом на нанокристаллических образцах, практически отсутствуют. Поэтому целью данной работы стало проведение сравнительного анализа значений магнитокалорического эффекта на микро- и нанокристаллических образцах.

**Методика эксперимента.** В качестве объектов исследования были выбраны сплавы  $RFe_{11}Ti$  ( $R = Gd, Tb, Ho$ ), магнитные свойства которых хорошо изучены [1; 2]. Известно, что соединения системы  $RFe_{11-x}Ti$  со структурой  $ThMn_{12}$  характеризуются широкой областью гомогенности [3-11], что позволяет получать однофазные нанокристаллические сплавы методом спиннингования в широком интервале концентраций. Температуры Кюри ( $T_C$ ) соединений  $RFe_{11-x}Ti$  относительно невысоки, что позволяет использовать их в качестве рабочего тела в магнитных рефрижераторах.

Исходные сплавы получали методом высокочастотной индукционной плавки в атмосфере аргона. Нанокристаллические образцы получали методом быстрой закалки на установке, разработанной на кафедре магнетизма ТвГУ. Схема установки приведена на рис. 1.

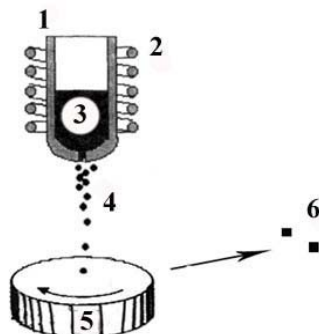


Рис. 1. Принципиальная схема установки: 1 – тигель; 2 – индуктор; 3 – расплав; 4 – капли расплава; 5 – вращающийся медный диск; 6 – быстрозакалённые чешуйки

Установка была сконструирована на базе индукционной печи «Донец-1». Сплав помещался в алундовый тигель Бриджмена, из которого, после перехода в жидкое состояние, под давлением в 2 атм. с помощью инертного газа (аргона) выдувался через отверстие ( $d = 1$  мм) на горизонтально вращающийся медный диск, находящийся на расстоянии 10 см от тигля. Диск имел диаметр 8 см и вращался с помощью электродвигателя со скоростью 1600 об/мин (линейная скорость 6,53 м/с). Образцы получались в виде нанокристаллических чешуек. Для формирования нанокристаллических образцов с различными размерами зерен устанавливалась определенная скорость вращения диска, которая варьировалась от 150 до 1600 об/мин.

Магнитные измерения динамической восприимчивости выполнены на установке термомагнитного анализа. Измерения МКЭ проводились прямым методом. Исследование доменной, микро- и наноструктуры литых и быстрозакалённых образцов проводились методами оптической и атомно-силовой микроскопии (АСМ) на микроскопах Neophot 30 и Solver P47 соответственно.

**Полученные результаты и их обсуждение.** На рис. 2, а представлена микрофотография доменной структуры (ДС) литого образца соединения  $TbFe_{11}Ti$ , полученная методом полярного эффекта Керра. На снимке четко видна не только ДС, но и границы зерна, что позволяет оценить его размер. Установлено, что средний размер зерен в литом образце составляет 200 мкм. На рис. 2, б представлено изображение поверхности быстрозакаленного образца сплава  $TbFe_{11}Ti$ , полученное методом АСМ с применением контактного кантилевера. Анализ полученных изображений показал, что средний размер зерна в быстрозакаленном образце составляет 25 нм.

После анализа микро- и наноструктуры образцов были исследованы их магнитные свойства. На рис.3 представлены температурные зависимости магнитной восприимчивости литых и быстрозакалённых сплавов TbFe<sub>11</sub>Ti.

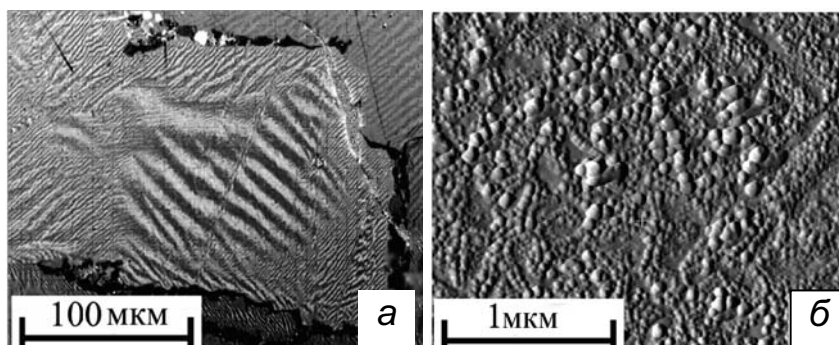


Рис. 2. Микроструктура литого сплава TbFe<sub>11</sub>Ti (а); поверхность быстрозакаленного образца TbFe<sub>11</sub>Ti (б)

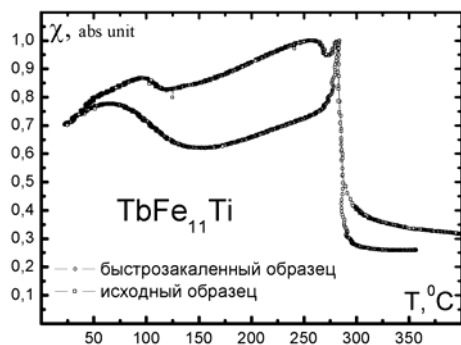


Рис. 3. Температурные зависимости магнитной восприимчивости микро- и нанокристаллических образцов TbFe<sub>11</sub>Ti

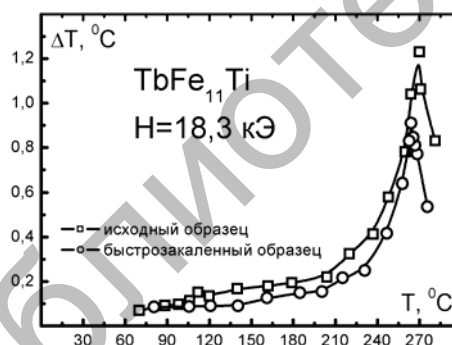


Рис. 4. МКЭ на микро- и нанокристаллических образцах TbFe<sub>11</sub>Ti в поле 18,3 кЭ (1,83 Т)

Как видно из графиков  $\chi(T)$ , при температуре 100 °С у обоих образцов наблюдается аномалия хода кривой магнитной восприимчивости, что свидетельствует о наличии вблизи этой температуры спин-переориентационного перехода. При  $T = 275^\circ\text{C}$  наблюдается резкий спад восприимчивости, что указывает на наличие магнитного фазового перехода типа порядок – беспорядок при этой температуре (точке Кюри).

На рис. 4 представлены графики температурной зависимости МКЭ для сплавов TbFe<sub>11</sub>Ti, измеренные в поле 18,3 кЭ (1,83 Т). Из графиков видно, что величина МКЭ для микро- и нанокристаллических образцов соединения TbFe<sub>11</sub>Ti заметно различается и составляет 1,23 °С

и 0,91 °С соответственно. Полученные результаты указывают на то, что формирование нанокристаллической структуры в быстрозакаленных образцах привело к уменьшению величины МКЭ.

Данные термомагнитного анализа (рис. 3) показывают, что уменьшение размера зерен не влияет на значения характерных температур фазовых и спин-переориентационных переходов соединения. Вместе с тем, измерения МКЭ (рис. 4) обнаруживают незначительное расхождение температур Кюри в быстрозакалённых образцах по сравнению с литыми (приблизительно на 15°С).

Аналогичные исследования были проведены с образцами на основе соединений  $\text{HoFe}_{11}\text{Ti}$  и  $\text{GdFe}_{11}\text{Ti}$ . На рис. 5 показаны температурные зависимости магнитокалорического эффекта этих сплавов в поле 18,3 кЭ (1,83 Т). Параметры микро- и наноструктуры, а также величины МКЭ образцов  $\text{RFe}_{11}\text{Ti}$  (Gd, Tb, Ho) приведены в табл. 1.

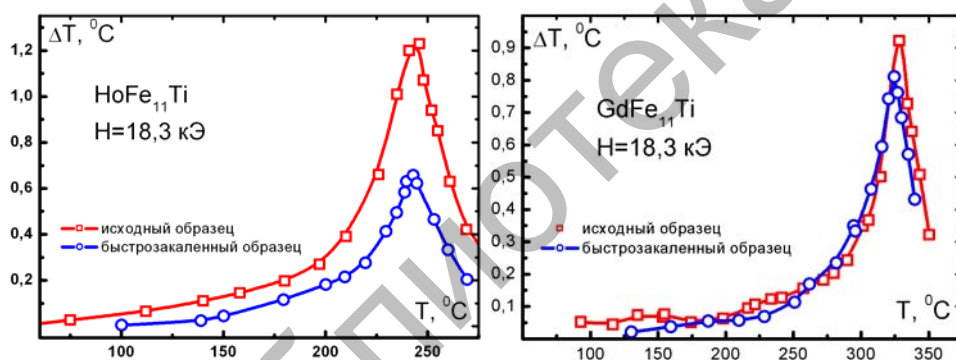


Рис. 5. МКЭ на микро- и нанокристаллических образцах  $\text{HoFe}_{11}\text{Ti}$  и  $\text{GdFe}_{11}\text{Ti}$  в поле 18,3кЭ (1,83 Т)

Т а б л и ц а 1. Средний размер зёрен и МКЭ в литых и быстрозакалённых сплавах  $\text{RFe}_{11}\text{Ti}$

Состав	Исходный литой образец		Быстрозакалённый образец	
	$D_{\text{ср}}$ , мкм	МКЭ, °С	$D_{\text{ср}}$ , мкм	МКЭ, °С
$\text{GdFe}_{11}\text{Ti}$	220	0.920	0,035	0.840
$\text{TbFe}_{11}\text{Ti}$	200	1.230	0,025	0.910
$\text{HoFe}_{11}\text{Ti}$	175	1.270	0,045	0.678

Таким образом, результаты, полученные для всех исследуемых составов (табл. 1) свидетельствуют о том, что в быстрозакалённых образцах со средним размером зерна 25...45 нм наблюдается падение МКЭ по сравнению с литым состоянием.

В исследованиях, выполненных в первой части работы, использовались быстрозакалённые образцы, полученные при максимальной скорости вращения медного диска. Уменьшение скорости вращения диска приводит к увеличению среднего размера зерен быстрозакалённых образцов. В ходе работы возникло предположение о том, что зависимость величины МКЭ от структурного состояния носит экстремальный характер. С целью проверки этого предположения был произведен ряд розливов сплава  $TbFe_{11}Ti$  при разных скоростях закалки.

Исследования наноструктуры серии быстрозакалённых образцов, полученных при разных скоростях закалки, также были выполнены методами АСМ. Результаты анализа представлены на сводном графике (рис. 6). Видно, что при уменьшении линейной скорости вращения диска размер зерен увеличивается: при максимальной скорости закалки размер зерен составил 25 нм, при минимальной – 150 нм.

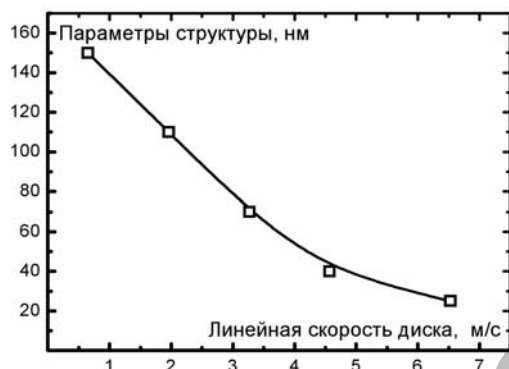


Рис. 6. Зависимость размера зерен нанокристаллических сплавов  $TbFe_{11}Ti$  от линейной скорости вращения диска для различных скоростей закалки.

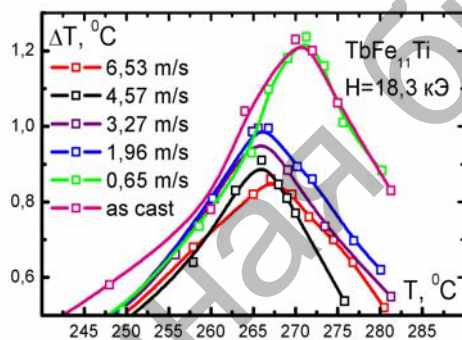


Рис. 7. МКЭ в нанокристаллических образцах сплава  $TbFe_{11}Ti$  при разных скоростях закалки

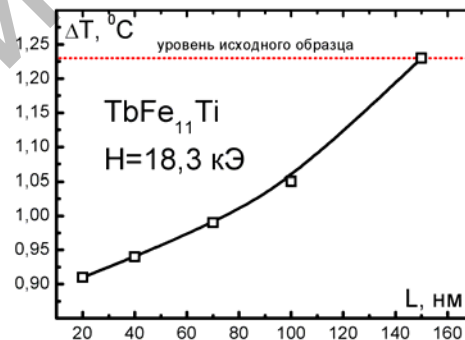


Рис. 8. Зависимость МКЭ от размера зёрен сплавов  $TbFe_{11}Ti$

На рис. 7 представлены температурные зависимости МКЭ, в постоянном магнитном поле 18,3 кЭ для соединения TbFe<sub>11</sub>Ti при разных скоростях закалки. Анализ графиков показывает, что при увеличении скорости закалки, сопровождающимся уменьшением размера зёрен, величина МКЭ уменьшается. Необходимо отметить, что при размере зерна 150 нм значения магнитокалорического эффекта совпадают со значением МКЭ исходного литого образца. Полученные зависимости размера кристаллитов и величины МКЭ от скорости закалки представлены на сводном графике (рис. 8) и в табл. 2.

Т а б л и ц а 2. Влияние скорости закалки на размер кристаллитов и МКЭ сплава TbFe<sub>11</sub>Ti

Скорость закалки (линейная скорость диска), м/с	Размер кристаллитов, нм	МКЭ, К (в поле 18,3 кЭ)
6,53	25	0.91
4,57	40	0.94
3,27	70	0.99
1,96	110	1.05
0,65	150	1.23
Литой образец		
-	10 <sup>6</sup>	1.23

**Заключение.** Проведенные исследования показывают, что величина магнитокалорического эффекта существенно зависит от размера зерна. Изменение величины МКЭ нанокристаллических образцов мы связываем с влиянием межзеренного обменного взаимодействия. При уменьшении размера зерна до 200 нм значения магнитокалорического эффекта материала не изменяются. Тем не менее, когда размер зерна становится менее 150 нм, и между зернами устанавливается обменное взаимодействие, значение МКЭ резко падает. Появление межзеренного обменного взаимодействия хорошо видно по появлению доменов взаимодействия, объединяющих большие группы наноразмерных зерен [13-14]. Появление таких доменов наблюдалось на быстрозакалённых сплавах с размером зерна менее 100 нм методами атомно-силовой микроскопии с использованием магнитного кантилевера. Можно сделать вывод, что для эффективного использования материала в качестве рабочего тела в холодильной машине размер зерна сплава должен быть не менее 150 нм.

Работа выполнена в рамках АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы» при поддержке гранта РФФИ № 09-02-01274 и Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (Госконтракт № 6050р/8448).

### Список литературы

1. Hu B. P., Li H. S., Gavigan J. P., Coey J. M. D. Intrinsic magnetic properties of the iron-rich  $\text{ThMn}_{12}$ -structure alloys  $\text{R}(\text{Fe}_{11}\text{Ti})$ ;  $\text{R} = \text{Y, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm}$  and  $\text{Lu}$  // *J. Phys.: Cond. Matt.* 1989. V.1. P. 755-770.
2. Suski W. The  $\text{ThMn}_{12}$  – type compounds of rare earth and actinides: structure, magnetic and related properties // *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth.* 1996. V. 22. Pt. 149. P.143–294.
3. Skokov K., Grushichev A., Khokholkov A., Pastushenkov Yu., Pankratov N., Ivanova N., Nikitin S. Magnetic properties of  $\text{Gd}_3\text{Fe}_x\text{Ti}_3$  ( $x=34, 33, \dots, 24$ ),  $\text{TbFe}_{11}\text{Ti}$  and  $\text{TbFe}_{10}\text{Ti}$  single crystals // *J. Magn. Magn. Mater.* 2004. V. 272-276. P. 374-375.
4. Skokov K., Grushichev A., Khokholkov A., Pastushenkov Yu., Pankratov N., Ivanova N., Nikitin S. Structural and magnetic properties of  $\text{R}_3\text{Fe}_{29-x}\text{Ti}_x$  alloys and  $\text{R}_3\text{Fe}_{33-x}\text{Ti}_3$  single crystals,  $\text{R} = \text{Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er}$  // *J. Magn. Magn. Mater.* 2005. V. 290–291. P. 647-650.
5. Pastushenkov Yu.G., Bartolome J., Larrea A., Skokov K.P., Ivanova T.I., Lebedeva L. and Grushichev A. The magnetic domain structure of  $\text{DyFe}_{11}\text{Ti}$  single crystals // *J. Magn. Magn. Mater.* 2006. V. 300. P. e514-e517.
6. Pastushenkov Yu., Bartolome J., Suponev N., Skokov K.P., Ivanova T., Larrea A., Lyakhova M., Semenova E., Smirnov S. // *J. Alloys Comp.* 2008.V. 451. P. 488-491.
7. Jang T. S., Stadelmaier H. H. Phase equilibria and magnetic properties of iron-rich  $\text{Fe-Nd-Ti}$  and  $\text{Fe-Sm-Ti}$  alloys // *J. Appl. Phys.*1990. V. 67. P. 4957-4959.
8. Ohashi K., Yokogawa T., Osugi R., Tawara Y. The magnetic and structural properties of  $\text{R-Ti-Fe}$  ternary compounds // *IEEE Trans. Magn.* 1987. V. MAG-23. №5. P. 3101-3103.
9. Yang Y.C., Kong L.S., Sun H.S., Gu D. M., Cheng B. P. Intrinsic magnetic properties of  $\text{SmTiFe}_{10}$ // *J. Appl. Phys.* 1988. V. 63. P. 3702-3703.
10. Lyubina Ju., Khlopkov K., Gutfleisch O., Müller K.H. and Schultz L. Intergrain interactions in nanocomposite  $\text{Fe-Pt}$  powders // *J. Appl. Phys.* 2006. V. 99. P. 08E903.
11. Khlopkov K., Gutfleisch O., Hinz D., Müller K.H. and Schultz L. Evolution of interaction domains in textured fine-grained  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  magnets // *J. Appl. Phys.* 2007. V. 102. P. 023912.