

МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ СОЕДИНЕНИЙ В СИСТЕМЕ $Gd_5(Si,Ge,Sn)_4$

Э. В. Агабабян, Н. П. Арутюнян

Ереванский государственный университет,
кафедра физики твердого тела

Исследована магнитная восприимчивость магнитоупорядоченных соединений в системе $Gd_5Si_xGe_{4-x}$ с замещением атомов кремния и германия изовалентными атомами олова. Установлено, что при легировании этих соединений оловом происходит сдвиг магнитного фазового перехода в сторону повышенных температур.

Введение. Синтез соединений на основе редкоземельных металлов, используемых для утилизации тепла, выделяемого при изменении энтропии магнитоупорядоченной системы, является одной из актуальных проблем с точки зрения создания холодильных устройств.

Бинарные соединения на основе гадолиния – Gd_5Si_4 и Gd_5Ge_4 являются магнитокалорическими материалами, однако их применение в качестве рабочего тела для магнитных рефрижераторов неприемлемо, так как температура их магнитного порядка значительно отличается от комнатной (349 и 94 К соответственно) [1].

В последние годы с целью получения эффективного материала для магнитных рефрижераторов интенсивно исследуются интерметаллические соединения в системе $Gd_5(Si_xGe_{4-x})$, обладающие при $1,5 \leq x \leq 2$ гигантским магнитокалорическим эффектом (МКЭ). Установлено, что с ростом атомного соотношения Si/Ge возрастает температура Кюри (T_c), но наряду с этим уменьшается МКЭ и наоборот. Так, например, для $Gd_5Si_{2,1}Ge_{1,9}$ температура магнитного упорядочения составляет $T_c=301$ К, а максимальное изменение магнитной энтропии $(-\Delta S_{max}) = 12$ Дж/(кг·К). Для $Gd_5Si_{1,92}Ge_{2,08}$ $T_c = 261$ К, а $(-\Delta S_{max}) = 25$ Дж/(кг·К) [2-4].

В настоящей работе, с целью получения эффективного магнитокалорического материала с T_c , близкой к комнатной, исследовано влияние замещения (в пределах стехиометрии $Gd_5Si_2Ge_2$) атомов Si и Ge на изовалентные атомы олова.

Образцы и методы исследований. Сплавы интерметаллидов в системе $Gd_5Si_{2-x}Ge_{2-x}Sn_{2x}$ получались плавлением исходных компонентов в индукционной печи в атмосфере инертного газа под давлением $\sim 10^5$ Па, которые затем подвергались длительному гомогенизирующему отжигу в высоком вакууме при температуре

~ 1000 К. Рентгенографические исследования образцов проводились на дифрактометре Дрон-2.

Анализ дифракционных картин показал, что все полученные соединения кристаллизуются в моноклинную структуру (пространственная группа $P112_1/a$), и это обстоятельство свидетельствует о том, что замещение ионов Si^{4+} , Ge^{4+} ионами Sn^{4+} не нарушает эквивалентность их состояний в кристаллической решетке.

Активная компонента магнитной восприимчивости (χ_{ac}) образцов определялась индукционным методом по разбалансу сигнала, возникающего в системе из двух последовательно соединенных встречно намотанных измерительных катушек в переменном поле ~0,5 Э на частоте 0,2 кГц в интервале температур 200...350 К.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 приведены температурные зависимости удельной восприимчивости образцов в системе $Gd_5Si_{2-x}Ge_{2-x}Sn_{2x}$ при значениях $2x = 0; 0,01; 0,03; 0,05$ и $0,1$ соответственно.

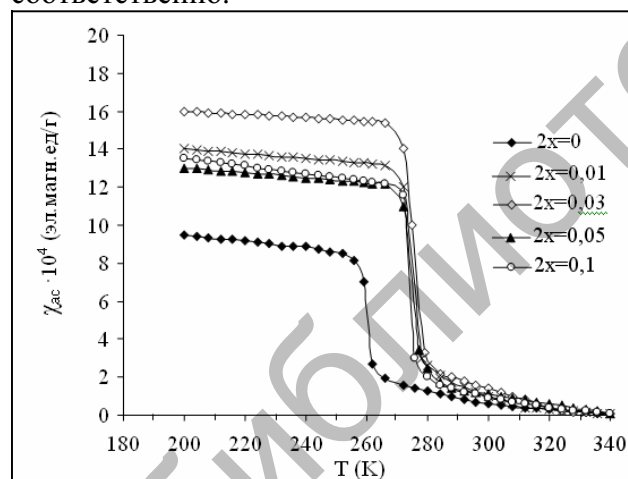


Рис. 1. Температурные зависимости удельной восприимчивости образцов $Gd_5Si_{2-x}Ge_{2-x}Sn_{2x}$ ($2x = 0; 0,01; 0,03; 0,05; 0,1$)

Температура Кюри определялась по минимуму производной кривой $\chi(T)$ для каждого сплава. Как видно, на кривых $\chi - T$ вблизи 275 К наблюдается резкий спад, который обусловлен магнитным фазовым переходом первого порядка, аналогично наблюдаемым в чистом $Gd_5Si_2Ge_2$ [5; 6].

Состав, температура Кюри и объем элементарной ячейки кристаллической решетки сплавов $Gd_5Si_{2-x}Ge_{2-x}Sn_{2x}$ приведены в таблице. Из этой таблицы видно, что объем элементарной ячейки сплавов с относительно низкой концентрацией олова ($2x = 0,01; 0,03$) больше объема чистого $Gd_5Si_2Ge_2$. Рост объема элементарной ячейки, надо полагать, обусловлен замещением атомов Si и Ge, с ионными

радиусами ($r_{\text{Si}}^{4+} = 0,28 \text{ \AA}$ и $r_{\text{Ge}}^{4+} = 0,44 \text{ \AA}$ соответственно), атомами олова с большим ионным радиусом ($r_{\text{Sn}}^{4+} = 0,74 \text{ \AA}$).

Т а б л и ц а . Температуры Кюри и объём элементарной ячейки сплавов $\text{Gd}_5\text{Si}_{2-x}\text{Ge}_{2-x}\text{Sn}_{2x}$

$2x$	Состав	T_c , К	Объём эл. ячейки, Å^3
0	$\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$	261	872,2
0,01	$\text{Gd}_5\text{Si}_{1,995}\text{Ge}_{1,995}\text{Sn}_{0,01}$	277	874,7
0,03	$\text{Gd}_5\text{Si}_{1,985}\text{Ge}_{1,985}\text{Sn}_{0,03}$	278	874,6
0,05	$\text{Gd}_5\text{Si}_{1,975}\text{Ge}_{1,975}\text{Sn}_{0,05}$	277	873,3
0,1	$\text{Gd}_5\text{Si}_{1,95}\text{Ge}_{1,95}\text{Sn}_{0,1}$	275	870,6

С дальнейшим увеличением концентрации олова в сплаве ($2x = 0,05; 0,1$) происходит, очевидно, также частичное замещение атомов гадолиния, имеющим больший ионный радиус ($r_{\text{Gd}}^{4+} = 1,02 \text{ \AA}$), чем у олова, вследствие чего наблюдается уменьшение объема элементарной ячейки. Однако в этом случае уменьшается также концентрация гадолиния и связанная с ним магнитная энергия сплава. Что касается магнитокалорического эффекта, то, как указывалось выше, условием наличия гигантского МКЭ является выполнение в сплаве атомного соотношения $\text{Si}/\text{Ge} = 1$. Из табл. 1 видно, что это условие выполняется для всех легированных оловом сплавов $\text{Gd}_5\text{Si}_{2-x}\text{Ge}_{2-x}\text{Sn}_{2x}$. Таким образом, интерес в качестве магнитокалорического материала представляют лишь сплавы с $2x = 0,01 \dots 0,03$, температура Кюри которых существенно выше ($T_c > 15 \text{ К}$), чем у чистого $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$.

Резюмируя, можно утверждать, что повышение температуры Кюри сплавов, легированных оловом, обусловлено увеличением косвенного ($s-f$) обменного взаимодействия между магнитными ионами гадолиния, осуществляемого электронами проводимости олова, концентрация которых превышает концентрацию электронов кремния и германия.

Список литературы

1. Pecharsky V. K., Gschneidner K. A. // Adv. Mater. 2001. V. 13. P. 683-687.
2. Choe W., Pecharsky V. K., Pecharsky A. O., Gschneidner K. A., Young V. G., Miller G. J. // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 84. P. 4617-4623.
3. Pecharsky V. K., Pecharsky A. O., Gschneidner K. A. // J. Alloys Comp. 2002. V. 344. P. 362-368.
4. Wu W., Tsokol A.O., Gschneidner K. A., Sampaio J. A. // J. Alloys Comp. 2005. V. 403. P. 118-123.
5. Lograsso T. A., Schlagel D. L., Pecharsky A. O. // J. Alloys Comp. 2005. V. 393. P. 141-146.
6. Zhuang Y. H., Li J. Q., Huang W. D., Sun W. A., Ao W. Q. // J. Alloys Comp. 2006. V. 421. P. 49-53.