

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт физики металлов имени М.Н. Михеева  
Уральского отделения Российской академии наук

*На правах рукописи*

ШИШКИН ДЕНИС АЛЕКСАНДРОВИЧ

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

01.04.11 – физика магнитных явлений

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

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

Екатеринбург – 2018

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
<b>1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....</b>	<b>11</b>
1.1 Методы исследования магнитокалорического эффекта и основные факторы, определяющие его величину в соединениях и сплавах с магнитным упорядочением.....	11
1.2 Магнитные и магнитотепловые свойства интерметаллических соединений и аморфных сплавов редкая земля – переходный металл.....	22
1.3 Магнитотепловые свойства сплавов на основе железа, полученных спиннингованием из расплава.....	36
1.4 Постановка задачи.....	48
<b>2 Методика эксперимента.....</b>	<b>50</b>
2.1 Получение образцов методом спиннингования из расплава.....	50
2.2 Аморфизация сплавов методом механоактивации.....	53
2.3 Аттестация образцов.....	54
2.4 Определение магнитных и магнитотепловых характеристик.....	55
2.5 Измерение теплоемкости адиабатическим методом.....	62
2.6 Другие подходы и методики, используемые при выполнении работы.....	63
<b>3 Влияние сверхбыстрой закалки расплава на магнитное состояние, магнитокалорический эффект и физические свойства бинарных сплавов типа Gd<sub>3</sub>T (T = Fe, Co, Ni).....</b>	<b>68</b>
3.1 Магнитные и магнитотепловые свойства сплава Gd <sub>3</sub> Fe, полученного закалкой из расплава.....	68
3.2 Трансформация магнитного состояния от антиферромагнитного к ферромагнитному и изменения магнитотепловых свойств Gd <sub>3</sub> Ni в результате аморфизации.....	72
3.3 Влияние аморфизации на магнитное состояние, магнитокалорический эффект и физические свойства Gd <sub>3</sub> Co.....	79
3.3.1 Индуцированный аморфизацией переход от антиферромагнитного состояния к ферромагнитному в Gd <sub>3</sub> Co.....	79
3.3.2 Магнитокалорический эффект, теплоемкость и электрическое сопротивление сплава Gd <sub>3</sub> Co после аморфизации.....	86

3.3.3 Исследование влияния аморфизации $Gd_3Co$ с помощью ЯМР спектроскопии.....	93
3.4 Заключение к главе 3.....	95
<b>4 Влияние замещений на магнитные и магнитотепловые свойства аморфных квазибинарных сплавов (R,R')-T (R=Gd, Tb, Y; T= Co, Ni) с большим содержанием РЗМ.....</b>	<b>98</b>
4.1 Особенности поведения магнитных и магнитотепловых свойств быстрозакаленных сплавов $(Gd_{1-x}Tb_x)_{75}Co_{25}$ и $(Gd_{1-x}Y_x)_{75}Co_{25}$ .....	98
4.2 Влияние замещения в редкоземельной подсистеме быстрозакаленных сплавов $(Gd_{1-x}Tb_x)_{12}Co_7$ на магнитокалорический эффект.....	109
4.3 Магнитные и магнитотепловые свойства быстрозакаленных сплавов типа $Gd_{75}M_{25}$ с замещением по подрешетке переходного металла.....	118
4.3.1 Быстрозакаленные сплавы системы $Gd_{75}(Co,Fe)_{25}$ .....	118
4.3.2 Быстрозакаленные сплавы системы $Gd_{75}(Ni,Fe)_{25}$ .....	123
4.4 Заключение к главе 4.....	127
<b>5 Магнитотепловые свойства и термомеханическая стабильность аморфных сплавов на основе железа.....</b>	<b>129</b>
5.1 Влияние замещений на рабочий диапазон температур аморфных сплавов Fe-Nb-B.....	129
5.2 Термомеханическая обработка сплавов типа Finemet и Fe-Nb-B: влияние на магнитотепловые свойства.....	132
5.3 Заключение к главе 5.....	134
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	135
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	137
БЛАГОДАРНОСТИ.....	138
СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ.....	139
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	144

## ВВЕДЕНИЕ

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. 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. Открытие МКЭ связывается с именем Эмиля Варбурга, которым в 1881 было обнаружено изменение температуры образца железа под действием прикладываемого магнитного поля [1]. Ланжевен был первым, кто в 1905 году продемонстрировал, что изменение намагниченности парамагнетика в адиабатических условиях приводит к обратимому изменению температуры образца [2]. Дебай (1926) [3] и Джиок (1927) [4] независимо друг от друга предположили, что обратимые температурные эффекты, связанные с намагниченностью некоторых парамагнитных солей, могут быть использованы для получения температур ниже температуры жидкого гелия. На этом принципе основан метод охлаждения, получивший название адиабатического размагничивания и оказавшийся очень плодотворным в физике низких температур. 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, ведутся в исследовательских центрах и университетах всего мира. Этому способствовало открытие В. Печарским и К. Гшнайндером «гигантского» магнитокалорического эффекта в 1997 году [5]. В качестве материалов для магнитного охлаждения в основном рассматриваются 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 РЗМ 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 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 цели были поставлены следующие **задачи**:

1. 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.
2. Получить быстрозакаленные сплавы  $(Gd_{1-x}Tb_x)_{12}Co_7$  с замещением гадолиния тербием.
3. Выполнить аттестацию образцов и провести измерения намагниченности полученных образцов в широком диапазоне температур в статических и импульсных магнитных полях.

4. Выявить влияние аморфизации на магнитное упорядочение и магнитотепловые свойства сплавов, а также на магнитное состояние атомов  $3d$ -переходного металла.
5. Изучить влияние аморфизации на поведение теплоемкости и электросопротивления соединения  $Gd_3Co$ .
6. Методом спинингования из расплава получить сплавы  $Fe_{84}Nb_7B_9$ ,  $Fe_{85}Nb_6B_9$ ,  $Fe_{83}Nb_7B_{10}$  и  $Fe_{71.5}Cr_2Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$  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 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 ферромагнитного 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-B и сплавы типа Finemet, модифицированные атомами Cr, обладают высокой термомеханической стабильностью магнитокалорического эффекта.

**Научная и практическая ценность 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 ферромагнитному 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**

Результаты, изложенные в диссертации, получены автором совместно с сотрудниками и на оборудовании отдела магнитных материалов, лаборатории кинетических явлений и центра коллективного пользования «Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов» Института физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения РАН (Екатеринбург), ведущих центров России – центра коллективного пользования «Перспективные материалы» Уральского федерального университета (Екатеринбург), ведущих мировых центров – Института твердого тела и материаловедения им. Лейбница (Дрезден, Германия) и Научно-исследовательского центра им. Гельмгольца Дрезден-Росендорф (HLD-EMFL) (Германия).

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 в интервале температур  $298 < T < 1000$  К, обработке и анализе полученных результатов, оформлении и написании публикаций, представлении докладов на симпозиумах и конференциях.

### **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. 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 общефизический характер, поэтому соответствует отрасли физико-математических наук.

Основные результаты работы были представлены на 5 российских и 17 международных конференциях: Юбилейной X Всероссийской молодежной школе-семинаре по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-10), 9 – 15 ноября 2009, п. В. Сысерть; Всероссийской молодежной конференции «Нанотехнологии и инНОВАции» (НАНО-2009), 23 - 26 ноября 2009, г. Таганрог; IV Евро-азиатском симпозиуме по проблемам магнетизма: наноспинтроника (EASTMAG-2010), 28 июня - 2 июля 2010, г. Екатеринбург; XIV междисциплинарном международном симпозиуме “Упорядочение в минералах и сплавах” (ОМА-14), 8-13 сентября 2011, г. Ростов-на-Дону - п. Лоо; Первом междисциплинарном международном симпозиуме "Физика межфазных границ и фазовые переходы" (МГФП-1), 19-23 сентября 2011, г. Нальчик - п. Лоо; Московском международном симпозиуме по магнетизму (MISM-2011), 21 – 25 августа 2011, г. Москва; Объединенном Европейском магнитном симпозиуме (JEMS-2012), 9-14 сентября 2012, г. Парма, Италия; XXII Международной конференции «Новое в магнетизме и магнитных материалах» (НМММ-XXII), 17-21 сентября 2012, г. Астрахань; XIII Всероссийской молодежной школе-семинаре по проблемам физики

конденсированного состояния вещества (СПФКС-13), 7 - 14 ноября 2012, г. Екатеринбург; Научной сессии ИФМ УрО РАН по итогам 2012 г., 18-22 марта 2013, г. Екатеринбург; V Евро-азиатском симпозиуме по проблемам магнетизма: наномагнетизм (EASTMAG-2013), 15 - 21 сентября 2013, г. Владивосток; 58-ой ежегодной конференции по магнетизму и магнитным материалам (МММ-58), 4-8 ноября 2013, г. Денвер, США; Международной конференции по магнетизму (INTERMAG-2014), 4-8 мая 2014, г. Дрезден, Германия; Семнадцатом междисциплинарном, международном симпозиуме "Упорядочение в минералах и сплавах" (ОМА-17), 10-15 сентября 2014, г. Ростов-на-Дону, п. Южный; 20-ой Международной конференции по магнетизму (ICM-2015), 5-10 июля 2015, г. Барселона, Испания; 20-ой Международной конференции по твердым соединениям переходных элементов (SCTE'2016), 11-15 апреля 2016, г. Сарагоса, Испания; Двадцать второй Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых учёных (ВНКСФ – 22), 21-28 апреля 2016, г. Ростов-на-Дону; VI Евро-азиатского симпозиума «Trends in MAGnetism» (EASTMAG-2016), 15-21 августа 2016, г. Красноярск; 24-ом Международном симпозиуме по метастабильным, аморфным и наноструктурированным материалам (ISMANAM 2017), 18-23 июня 2017, г. Доносия – Сан – Себастьян, Испания; Московском международном симпозиуме по магнетизму (MISM 2017), 1 - 5 июля 2017, г. Москва и 21-ой Международной конференции по твердым соединениям переходных элементов (SCTE'2018), 25-29 марта 2018 г., Вена, Австрия.

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

Основные исследования по теме диссертации выполнены в Институте физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН и отделе магнетизма твердых тел НИИ физики и прикладной математики Института естественных наук и математики Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина.

### **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.

## 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

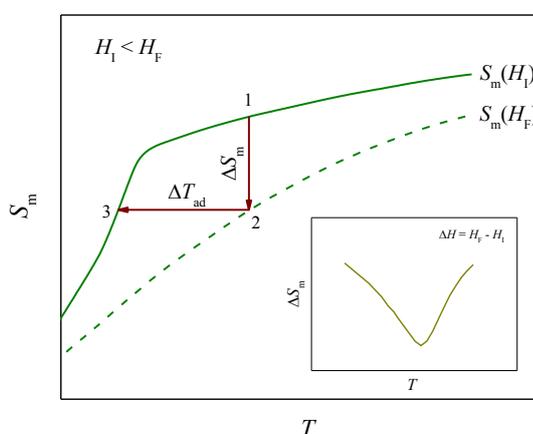
В этой главе будут кратко освещены основные литературные данные, касающиеся методов исследования магнитокалорического эффекта и основных взаимодействий в магнитоупорядоченных соединениях и сплавах редкая земля - переходный металл. Основное внимание будет уделено результатам исследования сплавов с гадолинием. Кроме того, будут представлены опубликованные в литературе данные о магнитотепловых свойствах аморфных и нанокристаллических сплавов на основе железа. В конце главы будут сформулированы цели и задачи исследования.

### 1.1 Методы исследования магнитокалорического эффекта и основные факторы, определяющие его величину в соединениях и сплавах с магнитным упорядочением

Существуют *прямой метод* измерения магнитокалорического эффекта, при котором непосредственно измеряется изменение температуры образца при изменении приложенного магнитного поля, а также *косвенные методы*, в которых значения изменения температуры и энтропии определяют на основе данных по теплоемкости и/или намагниченности. Основным недостатком прямого метода измерения МКЭ является трудоемкость самих измерений, необходимость создания экранов для теплоизоляции и использование импульсных магнитных полей для создания квазиадиабатических условий. В установках для прямого измерения МКЭ изменение магнитного поля должно происходить с достаточно высокой скоростью ( $\sim 0.5$  Тл/сек), при которой теплообмен между образцом и окружающей средой во время измерений будет незначительным, чтобы обеспечить условия, близкие к адиабатическим. На образцы для прямого измерения изменений температуры ( $\Delta T$ ) также накладываются ограничения. С одной стороны, размеры образцов ограничены размерами измерительной ячейки, с другой – масса образцов должна быть достаточной для надежного определения « $\Delta T$  – эффекта» (не менее 80-100 мг). Магнитокалорический эффект с использованием косвенных методов может быть оценен даже для образцов массой  $\sim 2$ -3 мг. Основным недостатком косвенных методов измерений является большая погрешность в случае, если магнитный переход сопровождается структурными изменениями, так как не учитывается изменение энтропии, обусловленное структурным превращением. Поэтому измерения МКЭ прямым методом считаются более достоверными.

В рамках термодинамики магнитокалорический эффект определяется как адиабатическое изменение температуры ( $\Delta T_{ad}$ ) вещества или изотермическое изменение

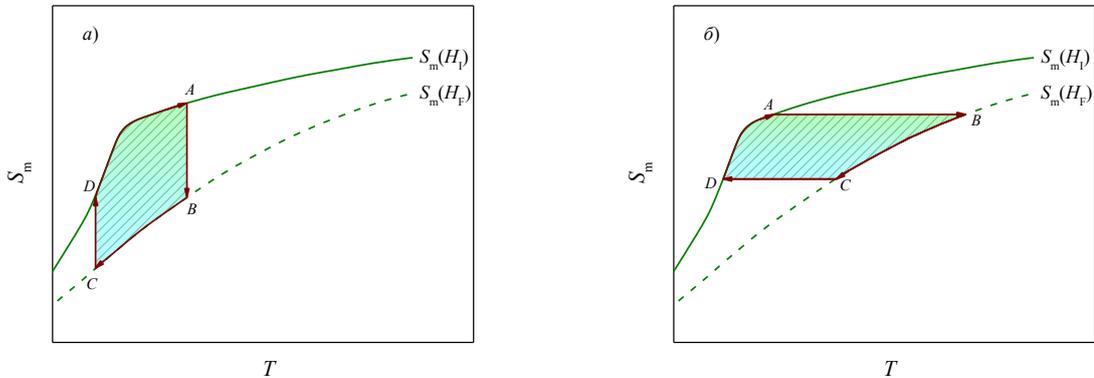
магнитной части его энтропии ( $\Delta S_m$ ) при изменении магнитного поля от некоторого начального значения  $H_1$  до конечного  $H_F$ . При намагничивании магнитного вещества при постоянной температуре (процесс  $1 \rightarrow 2$  на [рисунке 1.1](#)) магнитные моменты атомов выстраиваются вдоль направления приложенного внешнего магнитного поля, в системе происходит упорядочение, и ее полная энтропия понижается. Если теперь адиабатически размагнитить вещество, оно вернется в исходное состояние, но с пониженной температурой (процесс  $2 \rightarrow 3$ ). Охлаждение, основанное на адиабатическом размагничивании парамагнитных солей, используется в экспериментальной физике для получения сверхнизких температур.



**Рисунок 1.1** – Схематическое представление магнитокалорического эффекта при изменении магнитного поля  $\Delta H = H_F - H_1$  в ферромагнитном материале. Вставка показывает типичную температурную зависимость МКЭ ферромагнетика.

Основными термодинамическими циклами магнитного охлаждения, реализуемые на практике, являются: циклы Эрикссона и Брайтона. Цикл Эрикссон состоит из двух изотермических и двух изопольных процессов. Схема этого цикла показана на [рисунке 1.2а](#). Для лучшего понимания представим, что твердотельный хладагент работает, например, в регенерирующей жидкости. При намагничивании твердотельного хладагента (процесс  $AB$ ), его температура остается постоянной за счет отвода соответствующего количества тепла во внешнюю среду посредством регенерирующей жидкости. При перемещении хладагента к охлаждаемому резервуару в некотором постоянном магнитном поле  $H_F$  (процесс  $BC$ ) магнитный хладагент охлаждая выделяет тепло, увеличивая температуру регенерирующей жидкости. При его размагничивании (процесс  $CD$ ), хладагент поглощает тепло от охлаждаемого резервуара. Во время последнего процесса  $DA$  хладагент поглощает тепло от регенерирующей жидкости. Цикл повторяется до тех пор, пока охлаждаемое тело (резервуар) не достигнет нужной

температуры. Цикл Брайтона, образованный двумя адиабатическими и двумя изополевыми процессами, схематически изображен на [рисунке 1.2б](#). Аналогичное обсуждение процессов, обсуждаемых в цикле Эрикссона, имеет место и для цикла Брайтона.



**Рисунок 1.2** – Схематическое представление циклов магнитного охлаждения Эрикссона (а) и Брайтона (б) при изменении магнитного поля  $\Delta H = H_F - H_1$ .

Косвенные методы позволяют вычислить  $\Delta T_{ad}(T)$  и  $\Delta S_m(T)$  из экспериментальных данных измерений теплоемкости как функции температуры в магнитных полях  $H_1$  и  $H_F$ , а также вычислить  $\Delta S_m(T)$  из данных по намагниченности, экспериментально измеренной при различных температурах как функция  $H$  от  $H_1$  до  $H_F$ .

*Вычисление МКЭ по данным измерений намагниченности.* Бесконечно малое изобарически-изотермическое изменение магнитной энтропии связано с намагниченностью, напряженностью магнитного поля и абсолютной температурой одним из соотношений Максвелла [6]:

$$\left( \frac{\partial S_m(T, H)}{\partial H} \right)_T = \left( \frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H, \quad (1.1)$$

которое после интегрирования приводит к

$$\Delta S_m(T) = \int_{H_1}^{H_F} dS_m(T, H)_T = \int_{H_1}^{H_F} \left( \frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH. \quad (1.2)$$

Таким образом  $\Delta S_m(T)$  может быть легко вычислена для любой температуры численным интегрированием по уравнению 1.2, используя данные измерений намагниченности как функцию магнитного поля и температуры. Отсюда видно, что для получения более высоких значений  $|\Delta S_m|$  необходимы большие значения величины  $|\partial M(T, H)/\partial T|$ , т.е. магнитный фазовый переход должен сопровождаться резким изменением

намагниченности, при этом величина намагниченности должна быть высокой как можно в меньшем магнитном поле.

*Вычисление МКЭ по данным измерений теплоемкости.* Теплоемкость тела, измеренная при постоянном давлении, как функция температуры в постоянных магнитных полях  $C(T)_H$  представляет наиболее полную характеристику магнитоупорядоченных твердых тел относительно МКЭ, так как зависимость полной энтропии вещества от температуры может быть вычислена из данных по теплоемкости, используя выражение:

$$S(T)_H = \int_0^T \frac{C(T)_H}{T} dT + S_{0,H} \quad (1.3)$$

где  $S_{0,H}$  – значение энтропии при нулевой температуре (не является константой интегрирования и в общем случае не равна нулю). В большинстве случаев  $S_{0,H_i} = S_{0,H_f}$ , однако на практике часто измерения теплоемкости проводят от температуры  $T_i \approx 1.8$  К. В этом случае пренебрежение изменением энтропии магнетика при температуре  $T_i$  может привести к некоторой недооценке магнитокалорического эффекта. Выделив магнитную составляющую теплоемкости, изобарически-изотермическое изменение магнитной энтропии может быть вычислено как:

$$\Delta S_m(T)_{T,P} = [S_m(T)_{H_f} - S_m(T)_{H_i}]_{T,P} = \Delta S_m(T_i) + \int_{T_i}^T \frac{C_m(T)_{H_f} - C_m(T)_{H_i}}{T} dT. \quad (1.4)$$

*Вычисление МКЭ по комбинированным данным измерений намагниченности и теплоемкости.* В адиабатических условиях при постоянном давлении полный дифференциал энтропии магнетика не изменяется:

$$dS(T, H) = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{H,P} dT + \left( \frac{\partial S}{\partial H} \right)_{T,P} dH = 0. \quad (1.5)$$

Комбинируя уравнения 1.1, 1.3 и 1.5, легко увидеть, что бесконечно малое адиабатическое изменение температуры для обратимого адиабатического-изобарического процесса есть

$$dT(T, H) = - \left( \frac{T}{C_p(T)_H} \right) \left( \frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH. \quad (1.6)$$

Величину  $\Delta T_{ad}(T)$  можно получить, интегрируя уравнение 1.6:

$$\Delta T_{ad}(T) = \int_{H_i}^{H_f} dT(T, H) = - \int_{H_i}^{H_f} \left( \frac{T}{C_p(T)_H} \right) \left( \frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH. \quad (1.7)$$

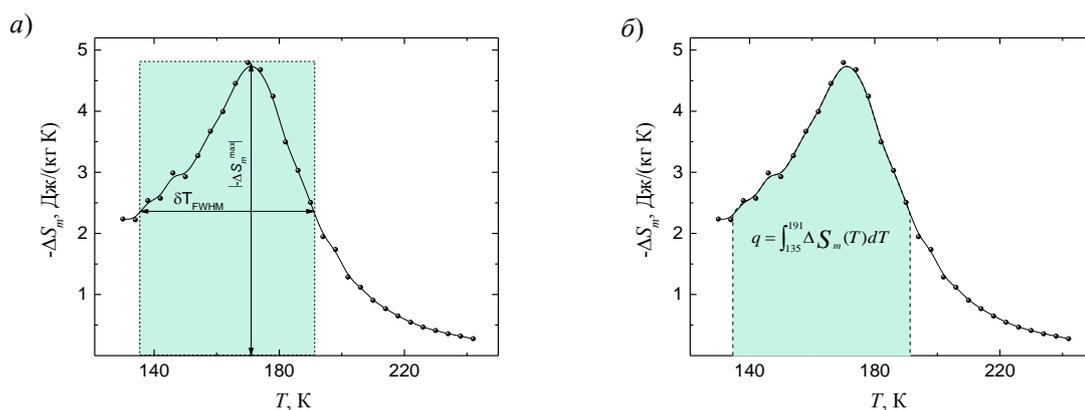
Большая величина пика  $-\Delta S_m^{\max}$  еще не означает, что и эффективность рабочего тела из данного материала будет высокой. Помимо величины  $-\Delta S_m^{\max}$ , важным так же является ширина температурного интервала, в котором наблюдаются заметные значения  $\Delta S_m$  в области магнитного фазового перехода. В настоящее время критерием эффективности охлаждения является так называемая *относительная мощность охлаждения (RCP)* или *хладоемкость (RC или q)*. Хладоемкость показывает сколько теплоты может быть передано при охлаждении 1 кг материала за один термодинамический цикл при определенном изменении магнитного поля. Для получения оптимального значения *RC*, как подходящего параметра для сравнения производительности различных материалов, необходим компромисс между величиной изменения магнитной энтропии и шириной максимума  $-\Delta S_m(T)$ . В литературе указываются два основных метода для оценки величин *RC* и *RCP* [7]. По первому методу *RCP* суть произведение максимального значения  $-\Delta S_m^{\max}$  и разности температур  $\Delta T_{FWHM} = T_2 - T_1$  на половине высоты пика, т.е.

$$RCP = -\Delta S_m^{\max} \cdot \Delta T_{FWHM}. \quad (1.8)$$

По второму методу *RC* определяется численным интегрированием как площадь под кривой  $-\Delta S_m(T)$ , используя температуры на половине высоты пика как пределы интегрирования:

$$RC = \int_{T_1}^{T_2} |\Delta S_m(T)| dT. \quad (1.9)$$

Здесь  $T_1$  и  $T_2$  – температуры, соответствующие величине  $-\Delta S_m(T)$  на половине высоты пика (если не оговорено другое),  $T_1 < T_2$ . Сравнивая значения *RCP* для различных образцов, рассчитанные по **формуле 1.8**, необходимо учитывать форму кривой зависимости  $\Delta S_m(T)$ . Предпочтительным является второй способ, так как в расчёт берётся вся площадь под кривой независимо от формы пика  $-\Delta S_m$  (**Рисунок 1.3**). В литературе можно встретить еще один метод определения «хладоемкости» (*RCWP*), предложенный Вудом и Поттером [8], определяющий *RCWP* как площадь наибольшего прямоугольника, который можно вписать под кривую  $-\Delta S_m(T)$ . Однако этот метод не получил широкого распространения. Такие оценки являются очень грубыми, но для предварительного сравнения эффективности охлаждения материалов пригодными.



**Рисунок 1.3** – Иллюстрация расчета RCP и  $q$  для быстрозакаленного сплава  $Gd_{75}Co_{25}$  ( $\mu_0 \Delta H = 2$  Тл).

#### *Другие подходы и методы определения магнитокалорического эффекта*

Акулов и Киренский (1940) [9] исследовали магнитокалорический эффект, вызванный процессом вращения вектора намагниченности насыщения в монокристалле Ni. Кристалл был намагничен в плоскости (110), при этом вектор спонтанной намагниченности был ориентирован под углом  $\varphi$  к направлению [100]. Направляющие косинусы  $\alpha_i$  вектора спонтанной намагниченности можно записать в следующей форме:

$$\alpha_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \sin \varphi, \quad \alpha_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \sin \varphi, \quad \alpha_3 = \cos \varphi. \quad (1.10)$$

Используя температурную зависимость константы анизотропии  $K_1 = K_{10} \exp(-aT^2)$ , где  $K_{10}$  и  $a$  – постоянные величины, Акулов и Киренский получили выражение для угловой зависимости МКЭ в виде:

$$\Delta T_a = \frac{4aK_{10}}{C_H} T^2 \left(1 - \frac{3}{4} \sin^2 \varphi\right) \sin^2 \varphi. \quad (1.11)$$

Данное выражение хорошо описывает экспериментально полученную величину магнитокалорического эффекта, являющейся периодической функцией направления вектора спонтанной намагниченности. Впоследствии аналогичные измерения были проделаны в 1966 году Ивановским и Денисовым на монокристалле Co [10].

Пахомов [11], используя выражение для высокотемпературной теплоемкости, а также константы анизотропии и магнитострикции, оценил влияние механического напряжения на магнитокалорический эффект в области вращения вектора спонтанной намагниченности в Fe и Ni.

Bredy и Seyfert (1988) [12] исследовали изменение энтропии в соединении EuS, вызванное магнитным полем, с помощью системы, состоящей из схемы регулирования

температуры и терморезистора. Схема регулирования температуры, включающая в себя углеродный термометр, электронагреватель и электронную систему, позволяет характерной температуре оставаться постоянной независимо от изменений магнитного поля. Магнитные поля вплоть до 3 Тл создавались сверхпроводящим соленоидом. Медный терморезистор соединял держатель образца с резервуаром жидкого гелия. Тепловой поток  $dQ/dt$ , проходящий через терморезистор, определял характерную температуру. В постоянном магнитном поле поток определялся тепловой энергией  $W_0$ , произведенной электронагревателем. Если магнитное поле изменить, выделится дополнительная теплота  $Q_{magn}$ , произведенная образцом из-за магнитокалорического эффекта, и электронная схема увеличит или уменьшит тепловую энергию  $W_x$ , чтобы поддерживать температуру постоянной. Описанный процесс может быть представлен следующей системой уравнений:

$$\begin{cases} \frac{dQ(T)}{dt} = W_0 \\ \frac{dQ(T)}{dt} = W_x + \frac{dQ_{magn}}{dt} \end{cases} \quad (1.12)$$

(1.13)

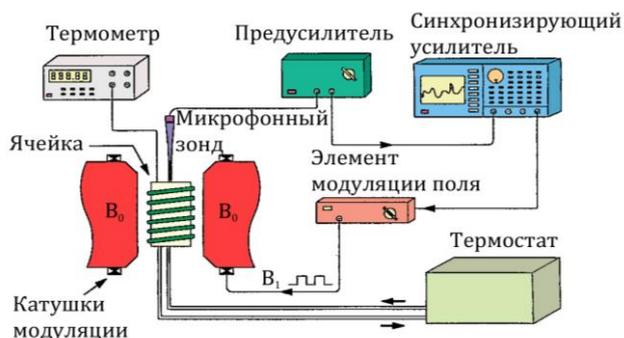
На основе системы уравнений 1.12 и 1.13 после интегрирования получим

$$T\Delta S = T[S(H_2) - S(H_1)] = \int \left( \frac{dQ_{magn}}{dt} \right) dt = \int_{H_1}^{H_2} (W_x - W_0) dt, \quad (1.14)$$

где  $H_1 = H(t_1)$  и  $H_2 = H(t_2)$ . Измеряя  $W_0$  и  $W_x$  и интегрируя эти величины по времени, можно определить изменение энтропии, вызванное изменением магнитного поля, связанное главным образом с изменением магнитной энтропии.

Еще одной техникой измерения МКЭ является *термоакустический метод*, предложенный Goral с коллегами (1995) [13] и может быть отнесен к неконтактным методам измерения МКЭ. Необходимо отметить, что данный метод также является косвенным. На рисунке 1.4 показана схема экспериментальной установки, в которой реализуется этот метод. Измерительная ячейка, сделанная из тонкостенной трубки диаметром 9 мм и длиной 40 мм, с образцом с продольными размерами  $12 \times 4 \times 0.5$  мм<sup>3</sup> при исследовании помещалась между полюсами электромагнита, способного произвести магнитные поля до 0.45 Тл. Катушки модуляции поля на полюсах электромагнита производят переменное магнитное поле параллельно постоянному полю магнита. Сами катушки питались от элемента модуляции поля, выдающего  $\Pi$  – образной формы переменный ток 1 А. Держатель образца, сделанный из тефлона, был помещен внутрь

ячейки. Ячейка была закрыта, но имелось небольшое отверстие диаметром 1.5 мм для трубки с микрофонным зондом, соединяющая зонд с ячейкой. Микрофонный зонд состоял из микрофона емкостного типа, откликающийся на изменение давления, и предусилителя, помещенного вне зоны действия магнитного поля, чтобы минимизировать его влияние. Измерительная ячейка с микрофонным зондом была заполнена газом.



**Рисунок 1.4** – Схема экспериментальной установки, использующая термоакустический метод [14].

Переменное магнитное поле до 0.025 Тл с частотой 4 Гц вызывало малое периодическое изменение температуры  $\delta T$  образца из-за магнитокалорического эффекта. Эти температурные изменения вызывали периодическое нагревание соседнего слоя газа, который начинал расширяться и «пульсировать», производя термоакустические волны в пределах измерительной ячейки. Волны распространялись через трубку и улавливались микрофонным зондом. Затем сигнал усиливался предусилителем и детектировался синхронизирующим усилителем. Как показал Gopal с сотрудниками напряжение  $v$  на микрофонном зонде пропорционально изменению  $\delta T$ :

$$\delta T = C_{sys} v, \quad (1.15)$$

где  $C_{sys}$  – калибровочная постоянная. Система была откалибрована, используя Gd. Калибровка была произведена на основе уравнения 1.6 и известных данных для Gd по намагниченности и теплоемкости. Измеримой величиной в данном методе является  $\delta T / \delta H$  в соответствующем постоянном магнитном поле, где  $\delta H$  – амплитуда переменного магнитного поля. Как следует из уравнения 1.6 и закона Кюри  $M(T) = CH/T$ , в парамагнитной области при заданной температуре МКЭ является линейной функцией квадрата объемной намагниченности  $\delta I^2$  [6]. Основываясь на независимых измерениях намагниченности можно преобразовать  $\delta T / \delta H$  в  $\delta T / \delta I^2$  для  $I \geq I_s$  и получить наклон

полного магнитокалорического эффекта  $\Delta T$  в зависимости от квадрата намагниченности  $I^2$  для данного магнитного поля  $H$ . Зная наклон, мы получим возможность определить  $\Delta T$  для произвольной величины намагниченности, то есть зависимость  $\Delta T(I^2)$ , а затем преобразовать ее в зависимость  $\Delta T(H)$ . Необходимо отметить, что переменное магнитное поле использовал в своей работе Фишер и др. (1991) [14] при прямом измерении МКЭ. В данной работе переменные модуляции магнитного поля с частотой 0.05 Гц и амплитудой 600 Э накладывались на постоянное магнитное поле, в котором были проведены измерения. Соответствующий переменный температурный сдвиг с амплитудой, пропорциональной МКЭ, был измерен напрямую с помощью резистора в качестве термометра. Для определения величины МКЭ использовался Фурье-анализ измеряемого сигнала.

Для оценки величины МКЭ Абрамовичем и др. [15] предложен метод, основанный на одновременном измерении теплового расширения и магнитострикции в различных режимах: адиабатическом и изотермическом. Дело в том, что при исследовании магнитострикции обычно измеряется адиабатическое изменение объема или длины сразу после включения магнитного поля, когда все тепло, даваемое от образца вследствие магнитокалорического эффекта, еще не успевает рассеяться и остается внутри образца. В этом случае общее изменение длины или объема складывается из магнитострикции и теплового расширения, происходящего из-за МКЭ. Полагая, что относительное удлинение  $\lambda = \Delta l/l$  есть функция  $H$  и  $T$ , имеем

$$d\lambda = \left( \frac{d\lambda}{dH} \right)_T dH + \left( \frac{d\lambda}{dT} \right)_H dT. \quad (1.16)$$

Отсюда для магнитострикции, измеренной в адиабатическом режиме, получаем

$$\left( \frac{d\lambda}{dH} \right)_{ad} = \left( \frac{d\lambda}{dH} \right)_T + \alpha \left( \frac{dT}{dH} \right)_{ad}. \quad (1.17)$$

где  $\alpha = (d\lambda/dT)_H$  – коэффициент теплового линейного расширения, а  $(dT/dH)_{ad}$  – МКЭ. В соответствии с последним выражением получают температурные зависимости магнитострикции в адиабатическом режиме  $(d\lambda/dH)_{ad}$  и изотермическом режиме  $(d\lambda/dH)_T$ , а коэффициент линейного теплового расширения рассчитывается из зависимости  $\Delta l/l(T)$ . Необходимо указать, что данный метод предполагает измерения продольной  $\lambda_{\parallel}$  и поперечной  $\lambda_{\perp}$  составляющих магнитострикции, а объемная  $\omega$  и

анизотропная  $\lambda_i$  магнитострикции рассчитываются по формулам  $\omega = \lambda_{\parallel} + 2\lambda_{\perp}$  и  $\lambda_i = \lambda_{\parallel} - \lambda_{\perp}$ .

Отметим еще один подход, используемый только для исследования магнитокалорического эффекта в соединениях и сплавах с магнитным фазовым переходом I рода. Данный метод использует данные дифференциальной сканирующей калориметрии [16]. Калориметр измеряет тепловой поток  $\dot{Q}(t)$  от образца, а температура калориметрического блока непрерывно сканируется со временем  $T(t)$ . Это позволяет численно определить скорости охлаждения/нагрева  $dT/dt$  и величины  $dQ/dT = \dot{Q}(dT/dt)^{-1}$ . Интегрирование по  $T$  кривой  $dQ/dT$  дает энтропию  $S(T, H)$  как функцию температуры и магнитного поля:

$$S(T, H) = \int_{T_i}^{T_f} \frac{1}{T} \left( \frac{dQ}{dT} \right) dT. \quad (1.18)$$

где  $T_i$  и  $T_f$  - температуры ниже и выше температур начала и завершения магнитоструктурного перехода. Тогда очень просто получить значение изменения энтропии как:

$$\Delta S(T, H) = S(T, H) - S(T, H = 0). \quad (1.19)$$

Помимо экспериментальных методов, МКЭ может быть определен теоретически. Например, Хасимото с сотрудниками исследовал магнитокалорический эффект в ферромагнетике  $\text{Sr}_3\text{Te}_4$  [17]. Если объединить уравнение 1.2 с законом Кюри-Вейсса, то можно получить грубую оценку величины  $\Delta S_m$  для ферромагнетика в его парамагнитной области:

$$\Delta S_m(T, H) = -\frac{CH^2}{(T - \theta)^2}, \quad (1.20)$$

где  $C = Ng^2\mu_B^2 J(J+1)/3k_B$ ,  $\theta$  - парамагнитная температура Кюри,  $k_B$  - постоянная Больцмана,  $N$  - число магнитных спинов,  $g$  - фактор Ланде,  $J$  - квантовое число полного механического момента иона и  $\mu_B$  - магнетон Бора. Авторы работы [18] вычислили изотермическое изменение магнитной энтропии в композиционном материале  $[(\text{Ho}_{0.5}\text{Er}_{0.5})\text{Co}_2]_{0.501}[(\text{Ho}_{0.7}\text{Er}_{0.3})\text{Co}_2]_{0.203}[\text{HoCo}_2]_{0.294}$ . Результаты расчетов показывают, что большие значения  $\Delta S_m$  могут быть распространены на широкий диапазон температур.

Полная энтропия тела, обладающего магнитным упорядочением, состоит из аддитивных вкладов: решеточного ( $S_{\text{lat}}$ ), связанного с колебаниями атомов; вклада от

электронов проводимости ( $S_{el}$ ) и магнитного вклада ( $S_m$ ) [19-21]. Таким образом, при постоянном давлении полная энтропия тела может быть представлена в виде:

$$S_{tot}(T, H) = S_{el}(T, H) + S_{lat}(T, H) + S_m(T, H) = \\ = \gamma T + 9Nk_B \int_0^T \frac{T^2}{\theta_D^3} \left( \int_0^{\chi_m} \frac{e^x x^4}{(e^x - 1)^2} dx \right) dT + \int_{H_i}^{H_f} \left( \frac{\partial M(T, H)}{\partial H} \right)_H dT + \int_0^T \frac{C_m(T)_{H_i}}{T} dT, \quad (1.21)$$

где  $\chi_m = \theta_D/T$ , а  $\theta_D$  обозначает температуру Дебая. Электронная часть теплоемкости дает линейный вклад в полную энтропию и при постоянной температуре не может оказать влияния на магнитокалорический эффект в случае, если под действием поля не происходит перестройки электронной структуры. Кристаллическая решетка может оказать существенное влияние на величину магнитокалорического эффекта, особенно выше 200 – 230 К [22]. Это можно рассмотреть на примере Gd и Tm. Если в Gd уменьшить значение  $\theta_D$  от 184 до 20 К, то согласно расчету магнитокалорический эффект при температуре Кюри (294 К) изменится всего лишь на 0.07 К при  $\mu_0 \Delta H = 2$  Тл, а увеличение  $\theta_D$  от 184 до 500 К приведет к изменению  $\Delta T$  на 0.45 К. Таким образом, для гадолиния изменение температуры Дебая в широком диапазоне не оказывает влияния на величину МКЭ. Однако, в случае Tm, изменение  $\theta_D$  от 190 до 500 К должно привести к изменению  $\Delta T$  при температуре магнитного упорядочения (56 К) от 6.4 до 12.6 К при  $\Delta H = 100$  кЭ. Однако, стоит отметить, что способы значительного варьирования температуры Дебая мало изучены. Температуру Дебая можно рассматривать как «жесткость» кристаллической решетки. «Жесткость» материала может быть изменена во время процесса изготовления, например, путем его аморфизации или обработки готового материала. Кроме того, температура Дебая может быть изменена путем добавления различных элементов к магнитным соединениям. Известно, что добавление С, N или V приводит к увеличению объема элементарной ячейки («набуханию») материала.

В полностью разупорядоченном парамагнитном состоянии магнитный вклад в полную энтропию системы с локализованными магнитными моментами с повышением температуры увеличивается до своего максимального значения [6]:

$$S_m^{\max} = R \ln(2J + 1), \quad (1.22)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная.

В заключение хотелось бы отметить, что авторы работы [23] предложили внести некоторые усовершенствования в теоретическое описание магнитокалорического эффекта. Например, вклад кристаллической решетки в полную энтропию следует рассматривать за рамками дебаевского приближения. При более строгом рассмотрении

энтропия кристаллической решетки должна описываться с помощью микроскопической модели, в которую включены фонон-фононные и электрон-фононные взаимодействия. Электрон-электронное взаимодействие в соединениях на основе переходных металлов также должно рассматриваться за рамками теории среднего поля. Например, его можно рассматривать в методе функционального интеграла, который включает в себя спиновые флуктуации. Ожидается, что такой вид взаимодействия даст лучшие значения для температур магнитного упорядочения в соединениях на основе переходных металлов.

В литературе сформулированы основные требования, предъявляемые к магнитным материалам для использования в магнитных рефрижераторах (см., например, [23]):

- ✓ Большие значения величины изменения намагниченности ферромагнитного материала при магнитном фазовом переходе;
- ✓ Умеренная температура Дебая (высокая температура Дебая уменьшает долю энтропии решетки в области высоких температур);
- ✓ Подходящая температура Кюри в окрестности рабочей температуры, чтобы гарантировать, что изменение магнитной энтропии может быть достигнуто во всем температурном диапазоне цикла;
- ✓ Малая величина магнитного гистерезиса ферромагнетика;
- ✓ Малая удельная теплоемкость и большая теплопроводность материала для обеспечения заметного изменения температуры и быстрого теплообмена;
- ✓ Большое электрическое сопротивление, чтобы избежать потерь на вихревые токи;
- ✓ Высокие показатели механических свойств и коррозионной стойкости для обработки и изготовления, а также эксплуатации магнитного материала.

Кроме этого, более резкое изменение намагниченности при температуре магнитного фазового перехода определяет более высокие значения изотермического изменения магнитной части энтропии.

## **1.2 Магнитные и магнитотепловые свойства интерметаллических соединений и аморфных сплавов редкая земля – переходный металл**

Разнообразные теоретические аспекты, которые сформировали стандартную модель магнетизма в интерметаллидах типа редкоземельный элемент – переходный металл, были сформулированы в 1950-х годах. Перекрытие  $4f$ -волновых функций соседних редкоземельных ионов настолько слабо, что оно не может обеспечить прямого обмена. В 1951 г. Зинер [24] предположил, что локализованные моменты могут быть

связаны друг с другом косвенным обменом через электроны проводимости и тем самым обуславливать ферромагнетизм переходных металлов, а в 1954 г. Рудерман и Киттель [25] вычислили это взаимодействие количественно для ядерных моментов, погруженных в газ свободных электронов, и получили истинную форму сверхтонкого взаимодействия между  $s$ -электронами и ядерными моментами, поляризацию которых первые предложили Фрелих и Набарро [26]. В 1956 г. Касуя [27] и в 1957 г. Иосида [28] расширили трактовку этого взаимодействия, проведя аналогию с локализованными моментами электронов. Касуя исследовал это взаимодействие более подробно в связи с его влиянием на спиновые волны и электропроводность, а Иосида использовал косвенное обменное взаимодействие для объяснения магнитных свойств сплавов CuMn. Исторически установилось, что косвенное взаимодействие магнитных моментов через электроны проводимости называют *взаимодействием Рудермана-Киттеля-Касуи-Иосиды* (РККИ). Гамильтониан этого взаимодействия может быть представлен в виде эффективного гейзенберговского гамильтониана [29,30]:

$$H_{4f-c} = - \sum_{j,i} J_{4f-c}(r) \mathbf{S}_j \cdot \mathbf{s}_i, \quad (1.23)$$

где  $J_{4f-c}(r)$  – эффективный интеграл  $s$ - $f(d)$ -обменного взаимодействия, зависящий от расстояния между редкоземельным ионам и электронами проводимости,  $\mathbf{S}_j$  и  $\mathbf{s}_i$  – спины  $4f$ -ионов и электронов проводимости, соответственно. РККИ-взаимодействие основано на поляризации электронов проводимости со стороны локализованных магнитных моментов редкоземельного иона. Обменный интеграл между взаимодействующими спинами имеет вид [29]:

$$J_{4f-c}(r) = \frac{9\pi n^2 I_{s-f}^2}{2\nu_0^2 E_F} F(2k_F r), \quad (1.24)$$

где  $k_F$  – волновой вектор на уровне Ферми, а  $F(2k_F r)$  – функция Рудермана-Киттеля:

$$F(x) = \frac{x \cos(x) - \sin(x)}{x^4}. \quad (1.25)$$

Функция  $F(2k_F r)$  описывает дальнедействующий осциллирующий характер распределения электронной плотности в зависимости от расстояния между поляризованными электронами проводимости и позицией иона РЗМ. Период осцилляций  $F(2k_F r)$  определяется топологией поверхности Ферми, которая в реальных кристаллах далека от сферической. Причина того, что поляризация электронов проводимости носит осциллирующий характер, состоит в том, что электроны проводимости стремятся

заэкранировать своими спинами магнитный момент иона, но их волновые функции обладают ограниченным набором длин волн (волновых чисел). Величина экранирующей поляризации убывает с увеличением расстояния от магнитного иона, но ее влияние распространяется сравнительно далеко. На больших расстояниях обменное РККИ-взаимодействие затухает пропорционально  $\sim \frac{1}{r^3}$  [31]:

$$J_{4f-c}(r) = -J_0 a^3 \left( \frac{\cos(2k_F r)}{r^3} - \frac{\sin(2k_F r)}{2k_F r^4} \right). \quad (1.26)$$

Проявления РККИ-взаимодействия весьма многообразны. Возможность обнаружить как положительное, так и отрицательное значение обменного параметра между магнитными моментами может привести к возникновению «фрустраций» в системе магнитных моментов. Рудерман и Киттель показали, что это взаимодействие приводит к уширению линии поглощения при ядерном магнитном резонансе в чистом серебре [25]. Оно обуславливает также обменную связь между локализованными магнитными моментами в редкоземельных интерметаллидах. Осцилляционный характер РККИ-взаимодействия приводит к возникновению геликоидального магнетизма и удовлетворительно описывает наблюдаемое магнитное упорядочение в таких веществах [32]. Однако выражение 1.23 не учитывает анизотропию обменного взаимодействия. Как отмечается в обзоре [30], в аморфном материале, в котором кристаллическое поле меняется от точки к точке, магнитный момент каждого иона будет располагаться преимущественно вдоль локальной оси легкого намагничивания, определяемой локальным кристаллическим полем (одноионная анизотропия). Для учета этого явления к выражению 1.23 необходимо добавить вклад, обусловленный магнитокристаллической анизотропией:

$$H' = - \sum_i D_i (\mathbf{S}_z)_i^2 - \sum_{j,i} J_{4f-c}(r) \mathbf{S}_j \cdot \mathbf{s}_{i,} \quad (1.27)$$

где  $D$  – интенсивность аксиального кристаллического поля, а  $\mathbf{S}_z$  – проекция полного спина иона на направление локальной оси легкого намагничивания  $z$ . В аморфном твердом теле величина  $D$  имеет фиксированное и положительное значение, а оси  $z_i$  располагаются хаотично по направлениям. Первый член в выражении 1.27 обычно несуществен по сравнению со вторым в случае ионов с незаполненной  $d$ -оболочкой в аморфном металле, в случае же ионов с незаполненной  $f$ -оболочкой может выполняться обратное соотношение.

Модель РККИ-взаимодействия не может адекватно объяснить некоторые противоречивые экспериментальные результаты, связанные со значительно отличающимися значениями, как интеграла обменного взаимодействия спина электрона проводимости с локализованным магнитным моментом редкоземельного элемента, так и волнового вектора на поверхности Ферми для однотипных систем. Поэтому в 1972 г. Кэмпбелл [33] предложил альтернативную модель косвенного обмена, согласно которой предполагается, что внутриатомное короткодействующее  $4f-5d$  обменное взаимодействие  $4f$ -электронов редкоземельного иона приводит к поляризации  $5d$ -электронов, а уже поляризованные  $5d$ -электроны напрямую взаимодействуют с  $3d$ -электронами переходного металла ( $5d-3d$ -гибридизация) и с  $5d$ -электронами другого редкоземельного элемента ( $4f-5d-3d-5d-4f$ ). В интерпретации РККИ-взаимодействия электроны проводимости не дифференцируются на  $s$ ,  $p$  и  $d$ -тип, в то время как модель Кэмпбелла позволяет это сделать. Пренебрегая взаимодействием между электронами проводимости и рассматривая вклады от  $s$ ,  $p$  и  $d$ -электронов независимо, можно записать  $J_{4f-c}(r)$  следующим образом [34]:

$$J_{4f-c}(r) = \frac{1}{3} [n_{5d}J_{4f-5d}(r) + n_{6s}J_{4f-6s}(r) + n_{6p}J_{4f-6p}(r)], \quad (1.28)$$

где  $n_{5d}$ ,  $n_{6s}$  и  $n_{6p}$  – коэффициенты заполнения соответствующих зон электронами проводимости. Величины обменных интегралов [34] приведены в таблице 1.1. Видно, что все три обменных интеграла уменьшаются в ряду редкоземельных элементов (при этом сокращается средний ионный радиус), а доминирующим является  $4f-5d$  обменное взаимодействие. Такое лантаноидное сжатие приводит к увеличению эффективного расстояния между магнитными ионами.

**Таблица 1.1.** Обменные интегралы внутриатомных обменов и коэффициенты заполнения зон проводимости [34].

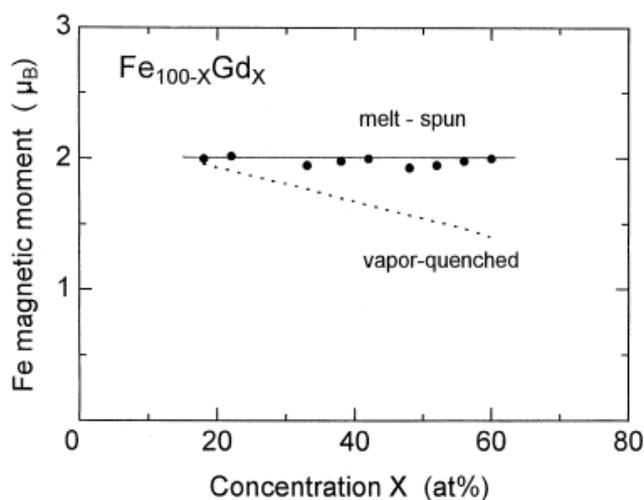
R	$J_{4f-5d}$ (K)	$J_{4f-6s}$ (K)	$J_{4f-6p}$ (K)	$n_{5d}$	$n_{6s}$	$n_{6p}$	$J_{4f-c}$ (K)
Ce	2695	493.7	206.5	1.95	0.65	0.40	1886
Pr	2576	474.6	197.4	1.90	0.67	0.43	1766
Nd	2478	461.4	190.7	1.86	0.71	0.44	1674
Sm	2319	445.0	181.1	1.76	0.74	0.50	1500
Gd	2194	437.3	174.7	1.69	0.77	0.54	1380
Tb	2138	435.3	172.3	1.65	0.78	0.56	1321
Dy	2085	434.3	170.2	1.62	0.80	0.58	1275
Ho	2034	434.1	168.5	1.57	0.80	0.63	1216
Er	1985	434.7	167	1.55	0.82	0.63	1197
Tm	1938	436.1	165.9	1.52	0.85	0.63	1140
Yb	1893	438.0	164.9				

Активное изучение магнитных свойств аморфных сплавов редкоземельный металл – переходный металл началось в 1970-х годах. Этому способствовало развитие методов получения сплавов в аморфном состоянии. Большое внимание было уделено исследованию магнитного упорядочения и магнитных гистерезисных свойств бинарных аморфных сплавов R-M, а также изменениям магнитного состояния атомов переходных металлов в зависимости от состава сплавов. Следует отметить, что опубликованные данные о магнитных свойствах аморфных сплавах R-M зачастую носят противоречивый характер, что, по-видимому, обусловлено различиями в методах получения и в локальной атомной структуре образцов. Это видно, в частности, из таблиц 1.2 и 1.3, в которых собраны имеющиеся в литературе данные по магнитным и магнитотепловым свойствам аморфных сплавов Gd-M и Tb-M с большим содержанием гадолиния и тербия, где в качестве переходного металла были взяты кобальт, никель и железо. В системе Gd-Co наибольшее число исследований выполнено на сплавах с содержанием компонентов близких к эвтектическому сплаву  $Gd_{64}Co_{36}$ , который, согласно фазовой диаграмме Gd-Co, обладает минимальной температурой плавления ( $\sim 645$  °C), что способствует получению аморфного состояния при быстром охлаждении расплава. Как следует из таблицы, для состава  $Gd_{65}Co_{35}$  разными авторами получены значения температур магнитного

упорядочения от 167К до 218 К. Учитывая, что 4f-электроны Gd хорошо локализованы, важным является роль переходного металла в формировании магнитных свойств аморфных сплавов. Были получены и исследованы свойства аморфных тонких пленок никеля с иттрием Y-Ni [35] с содержанием иттрия от 1.8 до 35 ат. %, в которых иттрий не обладает локализованным магнитным моментом. Эти исследования показали, что спонтанная намагниченность  $M(H = 0, T = 0)$  образцов Y-Ni отсутствует выше критической концентрации иттрия 16.7 ат. %. Аналогично авторы работ [36,37] предположили отсутствие магнитного момента на атомах Ni в аморфном сплаве Gd<sub>70</sub>Ni<sub>30</sub>, исходя из того, что концентрация никеля значительно ниже критической концентрации 80 ат. %, чтобы на никеле появился магнитный момент. Однако авторы работы [36] отмечают, что в сплаве Gd<sub>70</sub>Ni<sub>30</sub> магнитный момент  $7 \mu_B/\text{Gd}$  не был достигнут при  $T = 5 \text{ K}$  в магнитном поле 1 Тл, несмотря на небольшое магнитное поле, необходимое для насыщения намагниченности, и что зависимость обратной восприимчивости в парамагнитной области не следует, как ожидалось, закону Кюри-Вейсса. Однако причины такого поведения остались не выясненными. Другие авторы также отмечали отсутствие магнитного момента на атомах никеля, они предположили существование магнитного момента на атомах Co и Fe [38-40]. В пользу этого предположения указывали измерения теплового расширения, которые выявили большой магнитообъемный эффект в сплавах Gd<sub>60</sub>Co<sub>40</sub> и Gd<sub>50</sub>Co<sub>50</sub> [38]. По данным работы [38] магнитный момент на атомах Co появляется при увеличении содержания Co, начиная примерно от 25 ат. %. При этом предполагается, что кобальт обладает магнитным моментом только, если он окружен, по крайней мере, 6-ю другими атомами Co в виде ближайших соседей. Однако по данным работы [41], магнитный момент на атомах переходного металла в Gd<sub>100-x</sub>Fe<sub>x</sub> и Gd<sub>100-x</sub>Co<sub>x</sub> исчезает, если концентрация Fe и Co ниже критических значений  $x_{\text{cr}} = 20$  и  $x_{\text{cr}} = 40$ , соответственно. Из этих данных следует, что в аморфных сплавах Gd-M величины магнитного момента, рассчитанные на атом Gd, в насыщении в основном лежат ниже теоретического значения  $7 \mu_B$ , в то время как эффективный магнитный момент немного превышает значение для свободного иона Gd<sup>3+</sup>, равного  $g\sqrt{J(J+1)}\mu_B \approx 7.94\mu_B$ . Несмотря на то, что обычно в кристаллических соединениях слегка завышенные значения эффективного магнитного момента объясняются поляризацией электронов проводимости или вкладом от спиновых флуктуаций, авторы работы [39] выделяют сплавы Gd-Co, Gd-Fe и для объяснения полученных результатов предполагают существование суперпарамагнитных частиц (кластеров) в парамагнитном состоянии. Существование таких кластеров рассматривается как следствие концентрационных

флуктуаций состава сплава. В аморфных сплавах неравномерное распределение компонентов может приводить к образованию малых областей, в которых ферромагнитное взаимодействие сильнее, чем среднее по образцу. В таких областях ферромагнитно упорядоченные кластеры могут существовать при температурах выше температуры Кюри  $T_c$  сплава в целом, где ведут себя как суперпарамагнитные частицы. Это объясняет уширение магнитного фазового перехода в аморфных сплавах Gd-Fe, наблюдаемого в работах [39,42]. Возможность кластеризации отмечалась и для аморфных сплавов Gd-Ni [43].

В работе [36], учитывая антиферромагнитную связь между Fe и Gd, была сделана оценка магнитного момента атома Fe из намагниченности насыщения в предположении, что магнитный момент Gd равен теоретическому значению  $7 \mu_B$ . Значение намагниченности насыщения было получено при температуре  $T = 4.2$  К в магнитном поле  $\mu_0 H = 1$  Тл. Концентрационная зависимость величины магнитного момента Fe, полученного при таких условиях, представлена на [рисунке 1.5](#). На рисунке показаны данные для образцов, полученные методом распыления металла на охлаждаемую подложку и методом быстрой закалки из расплава. Значение магнитного момента Fe, полученного методом спиннингования, приблизительно равно  $2 \mu_B$  независимо от концентрации Fe. Однако значение магнитного момента образца с концентрацией гадолиния  $x = 60$  ат. %, полученного распылением на охлаждаемую подложку, оценено как  $1.4 \mu_B$ . Авторы указывают, что при увеличении концентрации РЗМ в системе сплавов  $Gd_{100-x}Fe_x$ , полученных методом распыления, магнитный момент на атомах Fe уменьшается линейно за счет постепенного заполнения  $3d$ -зоны переходного металла электронами с внешней оболочки РЗМ (модель переноса заряда).



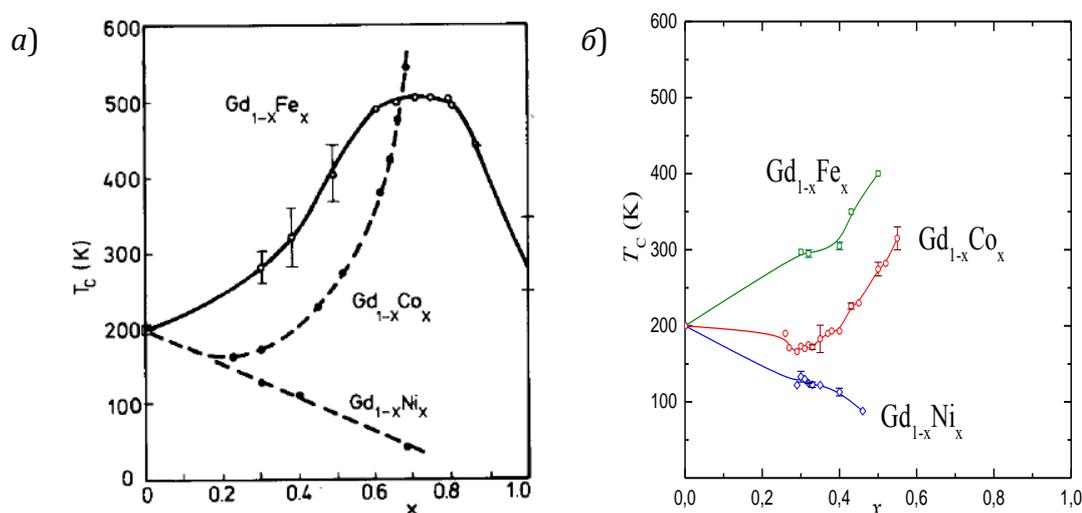
**Рисунок 1.5** – Магнитный момент на атомах Fe в зависимости от концентрации Gd [44].

Зависимости температуры Кюри от процентного содержания  $3d$  металлов (Ni, Co, Fe) в сплавах с Gd по данным работ, опубликованных до 1980 г., показаны на [рисунке 1.6а](#), который взят из работы [45]. Во второй части рисунка ([рисунк 1.6б](#)) показана зависимость температуры Кюри от состава аморфных сплавов с содержанием гадолиния более 50 ат. % с учетом результатов, полученных к настоящему времени. Как следует из [рисунка 1.6](#), учет данных, полученных после 1980 г. подчеркивает различие в поведении зависимостей  $T_C(x)$  в аморфных сплавах Gd-M с разными  $3d$ -переходными металлами (M = Fe, Co, Ni). В сплавах  $Gd_{100-x}Fe_x$  и  $Gd_{100-x}Co_x$  зависимости  $T_C(x)$  имеют сходный характер: рост содержания переходного металла до  $x \sim 40$  ат. % слабо изменяет температуру Кюри, а при дальнейшем увеличении  $x$  наблюдается заметный рост температуры магнитного упорядочения. Различие заключается в том, что в железосодержащих сплавах значения температур Кюри больше, чем в сплавах с кобальтом примерно на 110–120 К. Такое различие, возможно, связано с различиями в значениях магнитных моментов Fe и Co, а изменение наклона зависимостей  $T_C(x)$  в окрестности 40 ат. % могут указывать на изменение доминирующего вклада в энергию обменного взаимодействия при увеличении содержания Fe и Co. При концентрации  $x < 40$  ат. % (см. [рисунк 1.6б](#)) в аморфных сплавах  $Gd_{100-x}Fe_x$  и  $Gd_{100-x}Co_x$  основное влияние на величину температуры Кюри, по-видимому, оказывает «межподрешеточное» Gd-Fe и Gd-Co обменное взаимодействие, а при концентрации  $3d$ -переходными металла более 40 ат. % преобладает прямой  $d-d$ -обмен в подрешетке Fe и Co.

В отличие от  $Gd_{100-x}Fe_x$  и  $Gd_{100-x}Co_x$ , температура Кюри сплавов, содержащих Ni, практически линейно уменьшается с увеличением концентрации никеля. Что касается чистого гадолиния, то экспериментальные данные о магнитных свойствах аморфного гадолиния в литературе нами не выявлены, что, по-видимому, обусловлено трудностями в получении чистого гадолиния в аморфном состоянии. Однако предполагается, что в аморфном состоянии температура магнитного упорядочения гадолиния должна быть ниже температуры Кюри  $T_C = 293$  К, которую имеет гадолиний в кристаллическом состоянии. В работе [45] выполнена оценка температуры Кюри гипотетического аморфного гадолиния путем экстраполяции концентрационных зависимостей температуры Кюри для аморфных сплавов Gd-Fe, Gd-Co, Gd-Ni к нулевой концентрации переходного металла, которая дала значение  $T_C \approx 200$  К, в то время как для сплавов Gd-Cu, Gd-Ag и La-Gd-Au такая экстраполяция дает значение  $T_C \approx 250$  К [46]. В работе [46] была также сделана оценка температуры Кюри чистого аморфного гадолиния в рамках модели Гейзенберга с использованием выражения [47]:

$$\frac{k_B T_C}{J} = \frac{5}{96} (z-1)[11S(S+1)-1], \quad (1.29)$$

где  $z$  – координационное число, а  $J$  – константа обменного взаимодействия. Предполагая, что в аморфном гадолинии координационное число остается таким же, как и в кристаллическом соединении, т.е.  $z = 12$ , и среднее значение обменного взаимодействия, выраженное в градусах Кельвина,  $J = 2.28 \pm 0.15$  К, авторы работы [46] получили значение  $T_C = 236 \pm 16$  К. Таким образом, учитывая варьирование значения константы обменного взаимодействия из-за небольшого изменения в распределении атомов в аморфном состоянии, можно заключить, что температура Кюри аморфного Gd лежит в пределах  $200 < T_C < 250$  К.



**Рисунок 1.6** – Зависимости температуры Кюри  $T_C$  от сорта и концентрации  $x$  аморфных сплавов  $Gd_{1-x}M_x$  ( $M = Fe, Co, Ni$ ) по данным до 1980 г (а) [45] и после 1980 года (б).

Парамагнитные температуры Кюри в аморфных сплавах Gd-Ni [36,39,48] и Gd-Co [36,39] близки или немного превышают парамагнитные температуры Кюри в кристаллических аналогах, однако в сплавах Gd-Fe парамагнитная температура Кюри либо не приводится, либо имеет большой разброс в значениях [48]. В работе [36] приведены зависимости обратной восприимчивости от температуры для аморфных сплавов  $R_{70}Fe_{30}$ , в частности для сплава  $Gd_{70}Fe_{30}$ . Из этих данных невозможно определить значение парамагнитной температуры Кюри сплава  $Gd_{70}Fe_{30}$ , поскольку температура упорядочения высока и сравнима с верхним пределом измеряемого температурного диапазона.

Исследование магнитокалорического эффекта в быстрозакаленных сплавах Gd-Ni-Fe проводил Foldeaki в 1997-1998 годах [48,49]. В частности, было установлено, что измельчение быстрозакаленных лент приводит к уменьшению температуры максимума

пика  $-\Delta S_m$  для аморфного сплава  $Gd_{70}Ni_{30}$  от 130 до 95 К, при этом величина  $-\Delta S_m$  уменьшается от 11.5 до 7.2 Дж/(кг К) при  $\mu_0\Delta H = 7$  Тл. Более широкие и интенсивные исследования МКЭ начались после обнаружения в соединении  $Gd_5Si_2Ge_2$  гигантского магнитокалорического эффекта [5]. В последующем несколькими группами китайских учёных были проведены исследования МКЭ в быстрозакаленных сплавах Gd-Ni и Gd-Co [37,50,51]. Анализ данных, представленных в [таблице 1.2](#), показывает, что в соответствии с имеющимися литературными данными, при уменьшении процентного содержания Co и Ni в сплавах  $Gd_{100-x}Co_x$  и  $Gd_{100-x}Ni_x$  максимальное значение магнитной энтропии  $-\Delta S_m$  увеличивается.



Сплав	Метод приготовления	$T_{cr}$ , К	$T_{ord}$ , К	$\theta_p$ , К	$\mu^{Gd}$	$\mu_B$	$\mu^M$	$\mu_B$	$\mu_{eff}^{Gd}$ $\mu_B$	$-\Delta S_m$ , Дж/(кг К)	$RC$ , Дж/кг	$\mu_0 \Delta H$ , Тл	Ссылка
Gd <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub>	lq						0.55 (MCP)						62
Gd <sub>54</sub> Ni <sub>46</sub>	vq		88				0.6 (Magn)						56
Gd <sub>60</sub> Ni <sub>40</sub>	vq	538	108	122	8.0			8.4					36,43,56
	lq		118										
Gd <sub>65</sub> Ni <sub>35</sub>	lq		122		4.85				6.9	524	5		37
Gd <sub>67</sub> Ni <sub>33</sub>	lq		120±1	140±1	7.09	0.61		8.28					40,56,63
			125		7.1								
Gd <sub>68</sub> Ni <sub>32</sub>	lq		124		4.95				8.0	583	5		37,64
			125		7.33								
Gd <sub>69</sub> Ni <sub>31</sub>	lq	553 558	130	138	7.0			9.0					39,43,65
Gd <sub>70</sub> Ni <sub>30</sub>	lq		129.6	155	6.1			7.8	2.45		1		36,48,
			130	168±12	4.25			7.3±0.2	11.5		7		49,66
			139.7	183.2					11		7		
Gd <sub>71</sub> Ni <sub>29</sub>	lq		122		5.05				9.0	724	5		37
Gd <sub>50</sub> Fe <sub>50</sub>	lq		400		5.0								39,45
Gd <sub>57</sub> Fe <sub>43</sub>	vq		350										56
Gd <sub>60</sub> Fe <sub>40</sub>	lq		~300		5.7	2.0							39,45,67
			310										
Gd <sub>68</sub> Fe <sub>32</sub>	lq		<300		5.8								39,45
			290										
Gd <sub>70</sub> Fe <sub>30</sub>	lq		297	248±53	4.5			6.4 18.6±0.6	1.5		1		36,48
Gd <sub>70</sub> Fe <sub>12</sub> Ni <sub>18</sub>	lq		189.4						7.71 7.6		7		48,66
Gd <sub>60</sub> Ni <sub>37</sub> Co <sub>3</sub>	lq		135						7.34 10.42	479.1 860	3 5		68
Gd	cr		293						9.7	556	5		68

Информации о магнитных свойствах аморфных сплавов на основе других редкоземельных металлов, в частности, на основе Tb оказалось значительно меньше, чем для сплавов с гадолинием. Установлено, что, как и в сплавах с гадолинием, увеличение содержания кобальта приводит к увеличению температуры Кюри сплавов Tb-Co [61]. В случае с Ni и Fe, по-видимому, зависимость та же, однако данные для этих сплавов практически отсутствуют. Для аморфного быстрозакаленного сплава Tb<sub>4</sub>Co<sub>3</sub>, имеющего температуру Кюри  $T_c = 137$  К [69], было получено значение эффективного магнитного момента из парамагнитной области  $\mu_{eff}^{Tb} = 9.9 \pm 0.1 \mu_B$ , которое близко к значению эффективного магнитного момента свободного иона Tb<sup>3+</sup>, равного  $g\sqrt{J(J+1)}\mu_B = 9.72 \mu_B$ . Это указывает на то, что атомы Co в данном сплаве, по-видимому, не обладают магнитным моментом. Величина намагниченности насыщения ведет себя немонотонно в зависимости от температуры. При уменьшении температуры значение намагниченности насыщения растет, достигает максимума при  $T = 60$  К, а затем уменьшается. При температуре  $T = 4.2$  К магнитный момент Tb в насыщении составляет всего лишь  $\mu_S^{Tb} = 7.6 \mu_B$ , что намного меньше  $gJ\mu_B = 9 \mu_B$ . Снижение намагниченности объясняется тем, что ниже  $T = 60$  К в аморфном сплаве Tb<sub>4</sub>Co<sub>3</sub> реализуется состояние спинового стекла, которое сосуществует с ферромагнитным состоянием. Если значение эффективного магнитного момента Gd лежит в пределах  $8.8 - 10.2 \mu_B$  для сплавов Tb<sub>100-x</sub>Co<sub>x</sub> концентраций  $25 < x < 50$  [61], то магнитный момент  $\mu_S^{Tb} = 7.6 \mu_B$  при низкой температуре оказался намного выше значений  $4.5 - 5.3 \mu_B$  для этих концентраций  $x$ . Аморфные сплавы с Tb имеют большую величину коэрцитивной силы  $H_c$ , экспоненциально зависящую от температуры  $H_c(T) = H_c(0) \cdot \exp(-\alpha T)$  [65,69]. Как известно, большие значения коэрцитивной силы могут наблюдаться в материалах, содержащих атомы, которые обладают локализованными магнитными моментами с большим орбитальным вкладом. Магнитные моменты в аморфных сплавах, содержащих такие атомы, ориентируются вдоль локальных легких осей, благодаря влиянию локального кристаллического поля и спин-орбитальному взаимодействию, а перемагничивание таких материалов сопряжено с преодолением энергетического барьера между двумя противоположными ориентациями моментов. В работе [70] отмечается, что петля гистерезиса может быть хорошо описана в модели случайной анизотропии (MRA). Данные о теплоемкости и магнитокалорическом эффекте аморфных сплавов с высоким содержанием тербия в литературе отсутствуют.

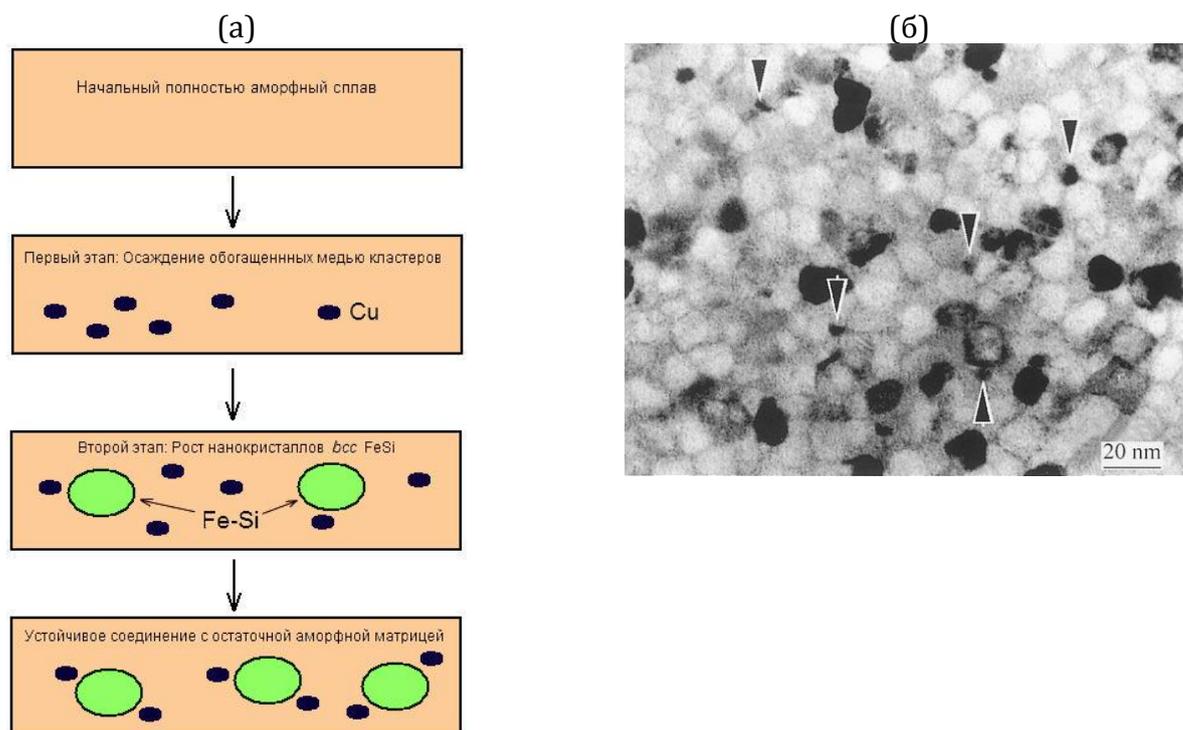
**Таблица 1.3.** Основные магнитные и магнитотепловые характеристики Tb-M сплавов с большим содержанием гадолия.  $T_{ord}$  – температура магнитного упорядочения,  $\mu^{Tb}$  – магнитный момент, отнесенный на атом Tb,  $\mu^M$  – магнитный момент, отнесенный на атом переходного металла,  $\mu_{eff}^{Tb}$  – эффективный магнитный момент, отнесенный на атом Tb,  $-\Delta S_m$  – изменение магнитной энтропии при определенном  $\mu_0\Delta H$ ,  $RC$  – хладоёмкость.

Метод приготовления: lq – закалка на диск (liquid quenched); vq – закалка осаждением (vapor quenched); sc – закалка расплескиванием (splat cooling).

Сплав	Метод приготовления	$T_{cr}$ , К	$T_{ord}$ , К	$\theta_p$ , К	$\mu_S^{Tb} \mu_B$	$\mu^M \mu_B$	$\mu_{eff}^{Tb} \mu_B$	$-\Delta S_m$ , Дж/(кг К)	$RC$ , Дж/кг	$\mu_0\Delta H$ , Тл	Ссылка
Tb <sub>40</sub> Co <sub>60</sub>	lq		210	215	2.5		6.2				61
Tb <sub>50</sub> Co <sub>50</sub>	lq		165	176	5.4		8.8				61
Tb <sub>57</sub> Co <sub>43</sub>	lq		137±0.5	135	7.6±0.1		9.9±0.1				69
Tb <sub>60</sub> Co <sub>40</sub>	lq		113	110	5.1		9.5				61
Tb <sub>65</sub> Co <sub>35</sub>	lq		90.4		6.2						56
Tb <sub>69</sub> Co <sub>31</sub>	lq, vq		90	85	5.3		10.4				61
Tb <sub>75</sub> Co <sub>25</sub>	lq		82	82	4.5		10.2				61
Tb <sub>69</sub> Ni <sub>31</sub>	lq	587	55	65	5.0		8.9				65
Tb <sub>57</sub> Fe <sub>43</sub>	lq		>300		4.7						
Tb <sub>60</sub> Fe <sub>40</sub>	lq		105		4.1 (ф.е.)						45,56,70
			220		4.8						
Tb <sub>70</sub> Fe <sub>30</sub>	lq		240	202	5.9		9.5			36,39,45,56	
				198±10	5.1		9.70±0.2				
					3.63						

### 1.3 Магнитотепловые свойства сплавов на основе железа, полученных спиннингованием из расплава

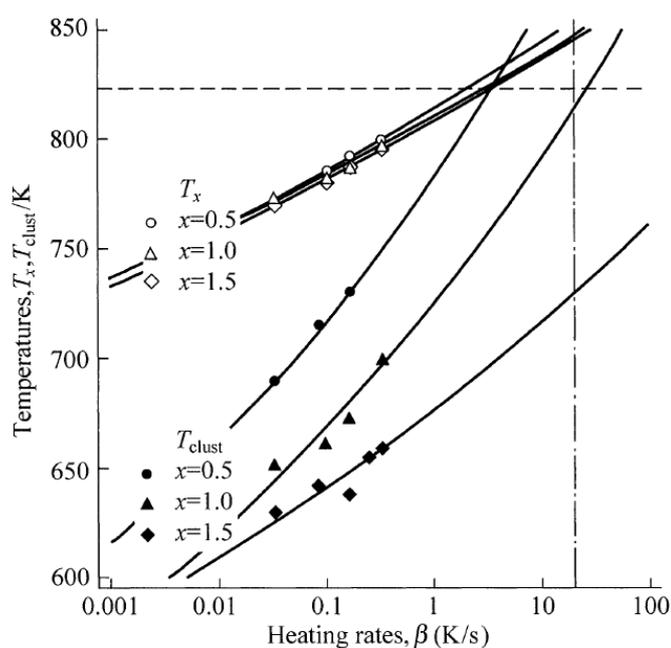
Существенное место в ряду аморфных и нанокристаллических ферромагнитных сплавов занимает система Fe–B, на основе которой к настоящему времени создано большое количество сплавов, в том числе, магнитомягких сплавов с выдающимися функциональными характеристиками. Механические свойства и термическая стабильность аморфных сплавов общей формулы (Fe, Co, Ni)-M-B, где M = Ti, Zr, Hf, Nb и Ta были изучены профессором Inoue в начале 1980-х [71]. В 1988 году Yoshizawa с сотрудниками разработали первый нанокристаллический магнитомягкий сплав состава  $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$  (Finemet) и показали, что отжиг в течение 1 ч при температуре 823 К вызывает формирование фазы Fe-Si с размерами зерен приблизительно 10 нм [72,73]. В зависимости от содержания Si в зернах Fe-Si и условий отжига (температура, время) фаза Fe-Si демонстрирует ОЦК структуру, которая при дальнейшем развитии нанокристаллизационного процесса приводит к формированию фазы  $Fe_3Si$  со структурой  $DO_3$  [74]. Упорядоченная фаза  $DO_3$  содержит ~ 20 - 25 ат. % Si с небольшим содержанием Nb и Cu. В этой же фазе остается небольшое содержание бора, что является характерным для частиц  $\alpha$ -Fe, кристаллизованных из борсодержащих аморфных сплавов на основе железа. Процесс нанокристаллизации поясняет **рисунок 1.7a** [75]. Изначально обогащенные медью (~ 60 % и выше) кластеры диаметром 1-2 нм осаждаются из аморфной матрицы. Эта фаза имеет ГЦК структуру. На втором этапе нанокристаллиты ОЦК Fe-Si растут с непрерывным обогащением Nb и B в аморфной матрице, сама аморфная матрица при этом испытывает недостаток Fe и Si. На третьем этапе композит нанокристаллитов ОЦК Fe-Si ( $D \sim 10$  нм), кластеров ГЦК Cu ( $D \sim 1$  нм) и остаточной аморфной матрицы становится стабильным примерно до 920 К. Оставшаяся аморфная фаза после кристаллизации имеет температуру Кюри ниже, чем нанокристаллические зерна. В неоттоженном быстрозакаленном образце  $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$  распределение меди однородно. После отжига в течение 5 минут при температуре 673 К наблюдается появление гетерогенного распределения атомов меди и формирование кластеров. После 60 минут отжига при температуре 673 К кластеризация меди наблюдается более отчетливо. Согласно данным электронной микроскопии высокого разрешения, выдержка при температуре 673 К свыше 60 минут не приводит к дальнейшей кристаллизации сплава. При такой термообработке число атомов в каждом кластере было от 50 до 100, а размер кластеров был приблизительно 3 нм [74].



**Рисунок 1.7** – (а) Схематический рисунок, иллюстрирующий этапы кристаллизации сплава FINEMET; (б) светло-польное ТЕМ изображение сплава  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ , отожженного при 823 К в течении 60 мин. Зерна *fcc* Cu показаны стрелками.

Различают температуры кластеризации меди  $T_{\text{clust}}$  и кристаллизации аморфного сплава  $T_x$ . Для того, чтобы кластеры Cu служили центрами зародышеобразования для  $\alpha$ -Fe, необходимо, чтобы  $T_{\text{clust}}$  была меньше  $T_x$ , т. е.  $T_x > T_{\text{clust}}$ . Температура кластеризации  $T_{\text{clust}}$  уменьшается с увеличением содержания Cu, потому как процесс кластеризации ускоряется при насыщении кластеров медью, в то время как  $T_x$  не показывает такой зависимости от концентрации меди. Разница этих двух температур зависит от скорости нагрева  $\beta$ . На [рисунке 1.8](#) приведен график зависимостей температур кластеризации и кристаллизации от скорости нагрева для сплавов  $\text{Fe}_{74.5-x}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_x$  составов  $x = 0.5; 1; 1.5$  [74]. Для сплава состава  $x = 0.5$  при технологических условиях отжига ( $\beta = 20 \text{ K/s}$ ) температура  $T_x$  ниже, чем  $T_{\text{clust}}$ . В этом случае кластеризации меди не происходит до кристаллизации аморфной матрицы при температуре 823 К. В сплаве состава  $x = 1.5$  кластеризация происходит при температуре намного ниже  $T_x$ , а плотность кластеров меди уменьшается за счет конгломерации до процесса кристаллизации. В сплаве состава  $x = 1$  при данной скорости нагрева кластеризация происходит непосредственно перед началом кристаллизации. В этот момент наблюдается наивысшая плотность кластеров меди, которые могут служить центрами зародышеобразования фазы  $\alpha$ -Fe. Таким образом,

чтобы получить максимальное число зерен, необходимо, чтобы при определенной скорости нагрева разность  $T_x - T_{\text{clust}}$  составляла 20-30 градусов. Уменьшение плотности кластеров меди приводит к увеличению размеров зерен и, следовательно, к увеличению коэрцитивной силы  $H_c$ . Кинетика преобразования аморфного сплава, соответствующая развитию нанокристаллической микроструктуры, описывается тремя различными подходами: методами Kissinger [76], Augis-Bennett [77] и Gao-Wang [78]. В рамках данных подходов можно определить энергию активации процесса нанокристаллизации в зависимости от скорости нагрева и температур  $T_x$  и  $T_{\text{clust}}$ . Однако авторы работы [79] указали, что использование этих методов наряду с выражением Johnson-Mehl-Avrami [80,81] не корректно, и следует использовать метод, предложенный Matusita и Sakka [82], который учитывает как объемный, так и поверхностный механизмы кристаллизации.



**Рисунок 1.8** – График зависимостей температур кластеризации  $T_{\text{clust}}$  и кристаллизации  $T_x$  от скорости нагрева для сплавов  $\text{Fe}_{74.5-x}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_x$  составов  $x = 0.5$ ; 1 и 1.5. Экстраполяция проведена, основываясь на уравнении Киссинджера.

Поверхностная кристаллизация обычно наблюдается в закаленных лентах с относительно низкой способностью стеклообразования во время быстрого затвердевания. Она так же происходит в процессе кристаллизации из полностью аморфного материала. Поверхностная кристаллизация имеет тенденцию вызывать сильно текстурированный слой больших зерен, что приводит к ухудшению магнитомягких свойств. Детали такого механизма остаются до конца не выяснены,

однако поверхностную кристаллизацию возможно подавить, добавляя небольшое количество меди, стимулируя однородную кристаллизацию в аморфной ленте.

Образование ОЦК наноструктуры объясняется комбинацией увеличенного зародышеобразования ОЦК фазы по причине несмешиваемости меди с железом и уменьшенной скорости роста кристаллов из-за малой диффузии ниобия в железе. Нанокристаллические сплавы проявляют наилучшие магнитомягкие свойства по сравнению с их аморфными “предшественниками”, однако показывают меньшую индукцию насыщения  $B_s$  (около 1.3-1.5 Тл). Похожая ситуация наблюдалась также в более простых тройных сплавах FeMB, где M = Zr, Nb, Hf, Ta (Nanoperm) [83,84], которые показывают магнитные свойства гораздо лучше, чем у Finemet. Намагниченность насыщения в отожженном образце достигает значения 1.7 Тл. Добавление 1-2 % Cu, как и прежде, приводит к уменьшению температуры кристаллизации и к увеличению скорости зародышеобразования кристаллической фазы.

Термический и рентгеноструктурный анализ показали, что процесс кристаллизации аморфного сплава  $Fe_{91}Zr_7B_2$  проходит через две стадии [85], т. е.,



Первая стадия – первичная кристаллизация  $\alpha$ -Fe из аморфной матрицы, а вторая стадия – эвтектическая кристаллизация оставшейся аморфной фазы. Механизм развития нанокристаллической микроструктуры отличается от такового в сплавах Finemet, поскольку сплав Fe-Zr-B не требует дополнительных центров зародышеобразования типа кластеров Cu в сплавах Finemet с большой положительной энтальпией смешения с Fe. Таким образом, в сплавах Fe-Zr-B либо большая плотность центров зародышеобразования, либо очень высокая скорость зародышеобразования. Как показал Zhang с сотрудниками в 1996 году на примере сплава  $Fe_{90}Zr_7B_3$ , в качестве таких центров могут выступать области (домены) со средним порядком (MRO - *medium range order*) [86]. Структура с MRO доменами наблюдается даже в закаленном образце, но после отжига при температуре ниже температуры кристаллизации RMO-подобный контраст проявляется более отчетливо. Suzuki с сотрудниками в 1994 году, изучая процесс кристаллизации в сплаве  $Fe_{90}Zr_7B_3$  на основе выражения Джонсона–Мела–Аврами, обнаружили, что показатель степени Аврами уменьшается от 2.1 до 1 при уменьшении температуры отжига с 758 К до 723 К, что указывает на зависимость скорости зародышеобразования от температуры отжига [87]. Построение концентрационного профиля по глубине методом атомного зондирования для сплава  $Fe_{90}Zr_7B_3$  показал, что существуют фазы обогащенные,

как Fe, так и Zr, причем концентрация циркония почти равна ожидаемой его концентрации в фазе Fe<sub>3</sub>Zr (25 ат. % Zr) [74]. Однако нет подтверждения методами рентгеновской дифракции электронов, что фаза Fe<sub>3</sub>Zr действительно присутствует на данной стадии. Следовательно, можно предположить, что данная фаза остается аморфной. Концентрация бора в данной фазе также достаточно высока, около 10 %, но значительное количество бора все же остается в  $\alpha$ -Fe. С другой стороны, Zr уже почти полностью вышел из фазы  $\alpha$ -Fe. Указывается так же, что ни Zr, ни B не образуют какие-либо отдельные фазы на границе раздела фаз « $\alpha$ -Fe/аморфная матрица» на этой стадии, предполагая, что разделение Fe и B уже завершено. В процессе нанокристаллизации положение аморфного гало на дифрактограмме сдвигается в сторону более низких значений  $2\theta$  независимо от содержания бора. Это означает, что параметр  $2\theta$  в основном связан со средним расстоянием между соседними атомами металлов и обусловлен малым рассеянием рентгеновских лучей атомами бора [88].

Как уже отмечалось выше, в отличие от сплавов типа Finemet, аморфный сплав Fe-Zr-B формирует нанокристаллическую микроструктуру без добавления Cu. Добавление небольшого количества меди в сплав Fe<sub>90</sub>Zr<sub>7</sub>B<sub>3</sub> способствует однородному распределению частиц  $\alpha$ -Fe. Если в сплаве Fe<sub>87</sub>Zr<sub>7</sub>B<sub>6</sub> имеются зерна  $\alpha$ -Fe с некоторой одинаковой ориентацией, то уже в сплаве Fe<sub>86</sub>Zr<sub>7</sub>B<sub>6</sub>Cu<sub>1</sub> ориентация зерен полностью случайна. Это указывает на то, что добавление Cu увеличивает однородное распределение случайным образом ориентированных частиц  $\alpha$ -Fe, которые гетерогенно зародились от большой плотности ГЦК Cu, в то время как эпитаксиальный рост фазы  $\alpha$ -Fe происходит на границах частиц, которые зародились ранее в сплавах, не содержащих Cu. В сплавах, содержащих Cu при последующем отжиге так же, как в Finemet происходит кластеризация меди.

Предполагаемой причиной того, почему кластеры Cu служат источником зародышеобразования для частиц  $\alpha$ -Fe, является согласованная взаимосвязь между частицами *fcc* Cu и первичными кристаллами  $\alpha$ -Fe в виде кристаллографических ориентационных соотношений [89]. Для частиц  $\alpha$ -Fe и Cu были найдены ориентационные соотношения Курдюмова–Закса, т. е.,  $(011)_{\text{Fe}} \parallel (111)_{\text{Cu}}$  и  $[1\bar{1}\bar{1}]_{\text{Fe}} \parallel [10\bar{1}]_{\text{Cu}}$ , а также были подтверждены ориентационные соотношения Нишиямы–Вассермана, т. е.,  $(\bar{1}10)_{\text{Fe}} \parallel (\bar{1}\bar{1}1)_{\text{Cu}}$  и  $[001]_{\text{Fe}} \parallel [0\bar{1}\bar{1}]_{\text{Cu}}$ . Кроме того, были найдены другие похожие ориентационные соотношения, описываемые как  $(110)_{\text{Fe}} \parallel (111)_{\text{Cu}}$  и  $[1\bar{1}\bar{3}]_{\text{Fe}} \parallel [101]_{\text{Cu}}$ . Все эти ориентационные соотношения появляются в результате схожей атомной

конфигурации семейств плоскостей  $\{110\}\text{Fe}$  и  $\{111\}\text{Cu}$ . Так как  $\{111\}\text{Cu}$  может обеспечить низкую поверхностную межфазовую энергию для  $\{110\}\text{Fe}$ , то энергия активации для гетерогенного зародышеобразования от частиц fcc Cu становится ниже, чем для гомогенного зародышеобразования [74].

Было предпринято множество попыток по улучшению магнитомягких свойств аморфных сплавов FeMB посредством изменения состава сплавов, заменой элементов и добавлением четвертых и пятых элементов. Добавление Si увеличивает магнитную проницаемость сплавов Nanoperm, а концентрация кремния 4 % уже приводит к нулевой магнитострикции насыщения. В сплавах типа Finemet кремний распределен внутри фазы  $\alpha\text{-Fe}$ , а в сплавах типа Nanoperm он предпочтительно распределен в остаточной аморфной фазе. Такое разное распределение по сравнению со сплавами Finemet, было объяснено сильным взаимодействием между атомами Si и Zr, сравнимым с взаимодействием между Si и Fe. Магнитострикция насыщения ( $\lambda_s$ ) нанокристаллического сплава  $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_x\text{B}_{23.5-x}\text{Nb}_3\text{Cu}_1$  изменяется от положительного до отрицательного значений с увеличением содержания Si, а  $\lambda_s$  нанокристаллического сплава  $\text{Fe}_{90-x}\text{Zr}_7\text{Si}_x\text{B}_3$  демонстрирует противоположную зависимость от содержания Si. Константа магнитострикции определена равновесием между магнитострикциями  $\alpha\text{-Fe}$  и аморфной матрицей, т. е.,

$$\lambda_s \approx v_a \lambda_s^\alpha + (1 - v_a) \lambda_s^{\text{amo}}. \quad (1.30)$$

В случае нанокристаллического сплава  $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_x\text{B}_{23.5-x}\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ , объем фракции  $\alpha\text{-Fe}$  ( $v_a$ ) увеличивается с увеличением содержания Si, т. к. кремний распределен в фазе  $\alpha\text{-Fe}$ , формируя твердый раствор *bcc* Fe-20%Si. Поскольку Fe-20%Si имеет высокую отрицательную магнитострикцию ( $\sim -20 \times 10^{-6}$ ), результирующая магнитострикция  $\lambda_s$  уменьшается с увеличением объема фракции  $v_a$ . Магнитострикция насыщения остается положительной, пока концентрация кремния в сплаве составляет менее 16 ат. %. Другая картина наблюдается в сплавах Fe-Zr-B, которые демонстрируют отрицательную магнитострикцию, потому что первичные частицы  $\alpha\text{-Fe}$  имеют отрицательную магнитострикцию ( $\sim -4.5 \times 10^{-6}$ ). Поскольку в сплавах Fe-Si-Zr-B атомы Si обогащают в основном аморфную матрицу, стоит ожидать уменьшения объема  $v_a$  с увеличением содержания кремния. Поэтому  $\lambda_s$  растет при увеличении содержания Si и переходит через нулевую магнитострикцию при содержании в сплаве 4 ат. % кремния. Как можно видеть из этого примера, экспериментальное измерение разделения раствора в

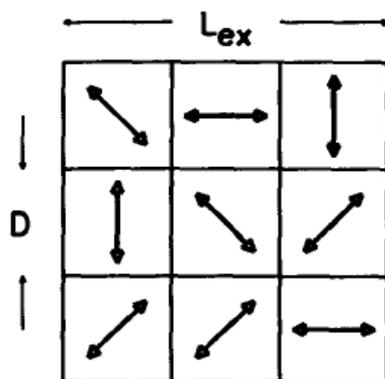
нанокристаллических магнитных материалах является основным для понимания магнитных свойств.

Чтобы увеличить индукцию насыщения  $B_s$  или увеличить температуру Кюри, естественным выбором для легирования сплава Nanoperm является Co. Быстрозакаленный сплав Fe-Co-Zr-B-Cu (Hitperm), разработанный Willard с сотрудниками в 1998 году [90], обладает высокими намагниченностью насыщения и проницаемостью при температуре выше 870 К. В таких сплавах были обнаружены нанокристаллические фазы  $\alpha$ - и  $\alpha'$ -FeCo со значительно улучшенными высокотемпературными свойствами по сравнению с вышеупомянутыми сплавами. Структура этих зерен – кубическая объемноцентрированная. В отличие от аморфного нанокристаллического сплава  $\text{Fe}_{89}\text{Zr}_7\text{B}_3\text{Cu}_1$ , в сплаве  $\text{Fe}_{44}\text{Co}_{44}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}_1$  атомы меди распределены в остаточной аморфной фазе достаточно равномерно, ничего не указывает на кластеризацию или сегрегацию при значительном замещении железа атомами кобальта. Медь в сплавах Hitperm не является обязательным легирующим элементом, похожие магнитомягкие свойства наблюдаются независимо от присутствия Cu. Несмотря на то, что состав сплава  $\text{Fe}_{44}\text{Co}_{44}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}_1$  подбирался специально, чтобы получить в качестве  $\alpha'$ -FeCo фазы  $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ , однако в действительности была определена фаза приблизительно  $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}$ . Недостающий Co распределен в оставшейся аморфной матрице, так как Co более притягателен к Zr, чем к Fe. Энтальпия смешения для Co и Zr минус 197 кДж/моль, а для Co и Fe – минус 118 кДж/моль.

Мессбауровские спектры очень хорошо отражают развитие нанокристаллизационного процесса. Мессбауровский спектр, состоящий из расширенного секстета для аморфной структуры, становится очень сложным, когда формируется  $\text{DO}_3$  структура [74]. Он состоит из множества узких линий, накладывающихся на широкую магнитную составляющую. Спектральные компоненты с узкими линиями соответствуют структурно различным кристаллографическим положениям кристаллических фаз, тогда как широкое гало относится к остаточной аморфной фазе. Рентгенографические данные указывают на широкий пик в области углов  $2\theta = 45^\circ$  для аморфного состояния соединений Finemet. После отжига при температуре чуть ниже температуры кристаллизации в течение 0.5-1 часа проявляются рефлексы от выделившейся фазы  $\alpha$ -Fe.

Изучение магнитных свойств этих материалов показало, что высокая магнитная проницаемость ( $\sim 10^5$ ), узкая петля магнитного гистерезиса ( $\sim 10^{-2}$  А/см), высокая намагниченность насыщения (до 1.7 Тл) и малые потери при перемагничивании

сочетаются с малой величиной магнитострикции ( $\sim 10^{-6}$ ). Проявление большого интереса к аморфным сплавам на основе железа вызвано тем, что лучшие марки этих сплавов после оптимизирующих обработок имеют потери во много раз более низкие, чем потери в анизотропной трансформаторной стали. Наибольшая магнитная проницаемость была измерена в образце  $\text{Fe}_{85.6}\text{Zr}_{3.3}\text{Nb}_{3.3}\text{B}_{6.8}\text{Cu}_1$  [91], а наиболее высокие значения намагниченности насыщения наблюдаются обычно в сплавах Hitperm. Магнитные свойства аморфных и нанокристаллических сплавов на основе железа обусловлены структурным состоянием. Отсутствие дальнего порядка в расположении атомов в аморфном состоянии приводит к отсутствию кристаллографической анизотропии, однако ближний порядок и структурные неоднородности ведут к наведению локальной анизотропии, флуктуирующей в пространстве. Согласно модели случайной анизотропии Alben и др. [92], малая величина анизотропии объясняется тем, что обменное взаимодействие, действующее на расстояние  $L_{ex}$ , больше, чем размер зерен  $D$  (см. рисунок 1.9).



**Рисунок 1.9** – Схематическое представление модели случайной анизотропии. Стрелки указывают случайную флуктуирующую магнитокристаллическую анизотропию [93].

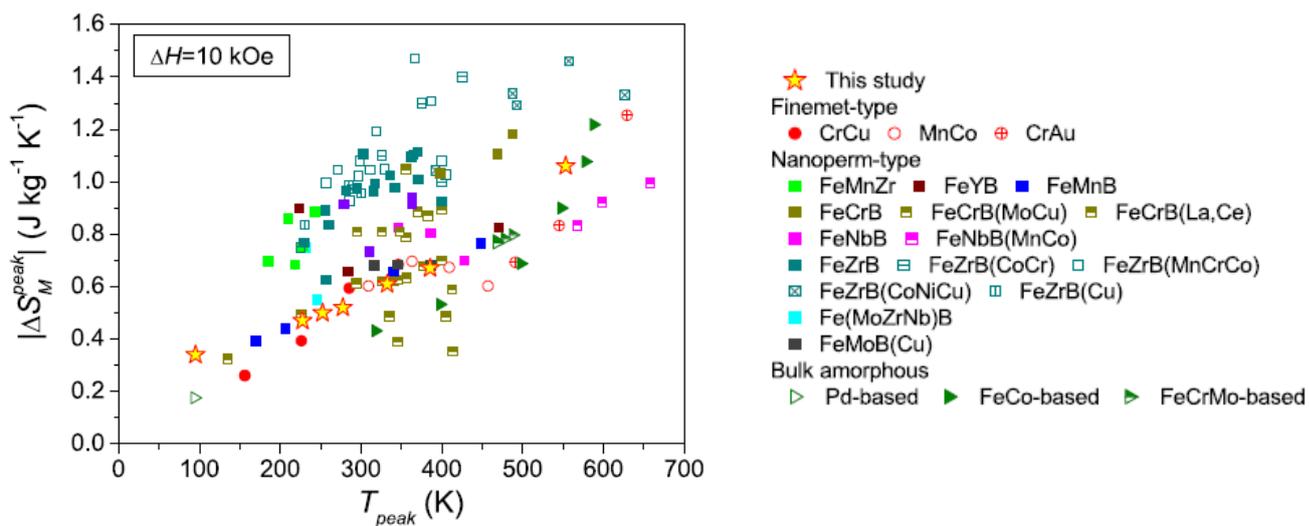
Оказалось, что аморфные и нанокристаллические сплавы на основе железа обладают не только уникальным сочетанием магнитных, электрических и механических свойств, что обеспечивает их применение в качестве магнитомягких материалов, но также представляют интерес для их использования в качестве рабочего материала для магнитного охлаждения. Обычно величина  $-\Delta S_m$  в этих сплавах не превышает 2 Дж/(кг К) при изменении магнитного поля до 1.5 Тл, однако группа вьетнамских исследователей во главе с Chau опубликовали ряд работ, где величины  $-\Delta S_m$  для сплавов типа Finemet достигают значений от 4.8 до 9.8 Дж/(кг К) при  $\mu_0 \Delta H = 1.35$  Тл [94-96]. Такие высокие значения, которые превышают  $-\Delta S_m$  для чистого гадолиния, определили название магнитокалорического эффекта в сплавах на основе железа как «колоссальный».

Несмотря на то, что значительный МКЭ наблюдается в довольно узкой области (полуширина пика составляет около 5 К), такие высокие значения представляются ошибочными, скорее всего, вследствие некорректной методики расчета (так называемый эффект «шипа» [21]). Об этом свидетельствуют данные работ как других авторов по схожим системам быстрозакаленных сплавов [97-101], так и работа той же группы, где для аморфных сплавов  $Fe_{73.5-x}Cr_xSi_{13.5}B_9Nb_3Au_1$  ( $x = 1, 3, 5$ ) значения  $-\Delta S_m$  лежат в пределах 0.94 – 1.70 Дж/(кг К) при  $\mu_0\Delta H = 1.5$  Тл [102]. Хромсодержащие сплавы на основе Finemet обычно называют Vitroperm. Исследование МКЭ в сплавах  $Fe_{74-x}Cr_xSi_{15.5}B_{6.5}Nb_3Cu_1$  показало, что при увеличении содержания хрома величина  $-\Delta S_m$  уменьшается от 1.42 до 0.46 Дж/(кг К) для  $x = 2$  и 20, соответственно (при  $\mu_0\Delta H = 1.5$  Тл) [101]. При этом замещение Fe на Cr сопровождается уменьшением температуры Кюри сплава.

Температура и время отжига аморфного сплава могут приводить к значительным изменениям их магнитокалорических свойств. Например, в сплаве состава  $Fe_{63.5}Cr_{10}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$  в зависимости от термообработки увеличивается объем нанокристаллической фазы. Увеличение кристаллической фракции от 12 до 30 % приводит к значительному уменьшению температуры, при которой наблюдается максимальное значение МКЭ (от  $\approx 300$  К до 180 К), а сам эффект падает почти в два раза (с 0.020 до 0.012 Дж/(кг К) при  $\mu_0\Delta H = 1$  Тл) [103].

В работе [104] исследовались аморфные сплавы  $Fe_{93-x}Nb_7B_x$  составов  $x = 9, 14$  и 20. Показано, что при изменении магнитного поля от 0 до 1.5 Тл наилучшими характеристиками обладает сплав  $Fe_{84}Nb_7B_9$  с  $-\Delta S_m = 1.44$  Дж/(кг К) в области температуры Кюри  $T_c = 299$  К. С увеличением содержания В увеличивается температура Кюри и уменьшается значение изменения энтропии. Такая зависимость выявлена и в быстрозакаленных сплавах  $Fe_{98-x}Nb_2B_x$  [105] и  $Fe_{75-x}Nb_{10}B_{15+x}$  [106]. Из данных этих же работ можно заключить, что увеличение содержания ниобия приводит к уменьшению температура Кюри, причем более интенсивному, нежели при варьировании концентрации бора.

Величины максимальных значений  $-\Delta S_m^{\max}$  для различных систем на основе железа представлены на рисунке 1.10 [101], а также приведены в виде таблицы 1.4. На рисунке величины  $-\Delta S_m^{\max}$  рассчитаны для  $\mu_0\Delta H = 1$  Тл, используя выражение  $-\Delta S_m^{\max} \sim H^n$  со значением показателя степени  $n = 0.75$ .



**Рисунок 1.10** – Максимальные значения изотермического изменения магнитной энтропии для различных систем на основе железа при  $\mu_0\Delta H = 1 \text{ Тл}$  [101]. Звездочками отмечены данные для Cr-содержащих сплавов типа Vitroperm.

**Таблица 1.4.** Основные магнитные и магнитотепловые характеристики сплавов на основе железа:  $T_C$  – температура Кюри,  $T_X$  – температура кристаллизации,  $B_S$  – максимальная магнитная индукция,  $H_C$  – коэрцитивная сила,  $\mu_e$  – магнитная проницаемость сплава,  $-\Delta S_m$  – изменение магнитной энтропии при определенном  $\mu_0\Delta H$ ,  $RC$  – хладоёмкость.  
Состояние: Ам – аморфное; Нк – нанокристаллическое.

Сплав	Состояние	$T_C$ , К	$T_X$ , К	$B_S$ , Тл	$H_C$ , Э	$\mu_e \times 10^3$	$-\Delta S_m$ , Дж/(кг К)	$RC$ , Дж/кг	$\mu_0\Delta H$ , Тл	Ссылка
$Fe_{73.5-x}Cr_xSi_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$										
x=0	Нк	873		1.24	0.53	100				72,107
x=1	Ам	327	542				9.8		1.35	94
	Нк			1.08	0.069	50				
x=2	Ам	310	560				7.7		1.35	94
	Нк			0.93	0.031	53.9				
x=3	Ам	265	561				5.9		1.35	94
	Нк			0.68	0.080	42.7				
x=4	Ам	232	562				5.6		1.35	94
	Нк			0.69	0.054	37.4				
x=5	Ам	170	569				5.1		1.35	94
	Нк			0.66	0.057	38.8				
x=10	Нк	180			57		0.0023		0.015	103
$Fe_{73.5-x}Cr_xSi_{13.5}B_9Nb_3Au_1$										
x=0	Ам	629					1.7		1.5	95,96,102
	Нк	546		0.24	0.21	4.6	4.8		1.35	
x=1	Ам			0.34	0.034	25				95
	Нк									
x=2	Ам	≈631					7.9		1.35	95
x=3	Ам	≈559					7.7		1.35	95
x=4	Ам	≈536					6.7		1.35	95,102
	Нк	545					1.13		1.5	
x=5	Ам	≈524					6.2		1.35	95
x=5	Ам	≈514					6.4		1.35	95,102
	Нк	491					0.94		1.5	
$Fe_{74-x}Cr_xSi_{15.5}B_{6.5}Nb_3Cu_1$										
x=2	Ам	550					≈1.42		1.5	101
x=8	Ам	≈385					≈0.89		1.5	101
x=20	Ам	100					≈0.46		1.5	101

Сплав	Состояние	$T_C$ , К	$T_X$ , К	$B_S$ , Тл	$H_C$ , Э	$\mu_e \times 10^3$	$-\Delta S_m$ , Дж/(кг К)	$RC$ , Дж/кг	$\mu_0 \Delta H$ , Тл	Ссылка	
$Fe_{60}Cr_{14}Si_{13}B_9Nb_3Cu_1$	Ам	226					0.9		3	98	
$Fe_{57}Cr_{17}Si_{13}B_9Nb_3Cu_1$	Ам	156					0.6		3	98	
	Нк						1.12		6		
$Fe_{73.5}Cr_5Nb_{4.5}B_{16}Cu_1$	Ам	348					0.43		0.6	97	
	Нк	348					0.37				
$Fe_{72}Cr_8Nb_3B_{16}Cu_1$	Ам	310					0.50		0.6	97	
	Нк	294					0.44				
$Fe_{77.5}Cr_{3.5}Nb_7B_{12}$	Ам	279					0.67		0.7	108	
	Нк	≈288					0.47				
$Fe_{73.5-x}Mn_xSi_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$											
	x=1	Ам	≈620				6.1		1.35	95	
	x=3	Ам	≈585				4.67		1.35	95	
x=5	Ам	≈556					4.26		1.35	95	
$Fe_{68.5}Mo_5Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$	Ам	328					1.1	63	1.5	100	
$Fe_{88-2x}Co_xNi_xZr_7B_4Cu_1$											
	x=0	Ам	287				1.32	≈166	1.5	99	
	x=2.75	Ам						≈166	1.5	99	
	x=5.5	Ам						130	1.5	99	
	x=8.25	Ам					1.98	130	1.5	99	
x=11	Ам	626					1.81	130	1.5	99	
$Fe_{88}Zr_8B_4$	Ам	295					3.3	649	5	109	
$Fe_{91}Zr_7B_2$		125					0.75	54	1		
	Ам	100		1.7		14*	2.9	320	5	83,109,110	
$Fe_{83}Zr_6B_{10}Cu_1$		250					2.8	532	5		
	Ам	398	783				≈1.4		1.5	88,99,111	
$Fe_{93-x}Nb_7B_x$											
	x=9	Нк		1.49	8.0	22*				107	
		Ам	299					1.44		104	
	x=12	Ам	363					0.70		0.7	108
		Нк	≈398					0.35			
x=14	Ам	372					1.07			104	
x=20	Ам	419					0.97			104	

\* при частоте  $f = 1$  кГц

#### 1.4 Постановка задачи

Результаты, представленные в литературном обзоре, показывают, что исследование магнитных свойств сплавов с содержанием гадолиния и тербия 75 ат. % практически не проводилось, а данные о магнитотепловых свойствах с большой концентрацией тербия вообще отсутствуют. Особый интерес представляет вопрос о роли  $3d$  переходного металла в формировании магнитных и магнитотепловых свойств, учитывая его сравнительно невысокое содержание в сплавах. Непосредственно при концентрации РЗМ 75 ат. % имеется возможность сравнить полученные данные магнитных свойств с имеющимися результатами для аналогичных кристаллических соединений. Кроме того, анализ литературных данных свидетельствует о том, что авторы целого ряда исследований полагают перспективной быстрозакаленные сплавы на основе железа для магнитного охлаждения, учитывая наряду с магнитотепловыми свойствами стоимостные характеристики, наличие отработанных технологий, а также повышенную коррозионную стойкость и механические свойства.

В связи с изложенным, **целью настоящей работы** является 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 цели были поставлены следующие **задачи**:

1. 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.
2. Получить быстрозакаленные сплавы  $(Gd_{1-x}Tb_x)_{12}Co_7$  с замещением гадолиния тербием.
3. Выполнить аттестацию образцов и провести измерения намагниченности полученных образцов в широком диапазоне температур в статических и импульсных магнитных полях.
4. Выявить влияние аморфизации на магнитное упорядочение и магнитотепловые свойства сплавов, а также на магнитное состояние атомов  $3d$ -переходного металла.

5. Изучить влияние аморфизации на поведение теплоемкости и электросопротивления соединения  $Gd_3Co$ .
6. Методом спиннингования из расплава получить сплавы  $Fe_{84}Nb_7B_9$ ,  $Fe_{85}Nb_6B_9$ ,  $Fe_{83}Nb_7B_{10}$  и  $Fe_{71.5}Cr_2Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$  и провести исследование влияния изменений состава и термомеханической обработки на их магнитотепловые свойства.

## 2 Методика эксперимента

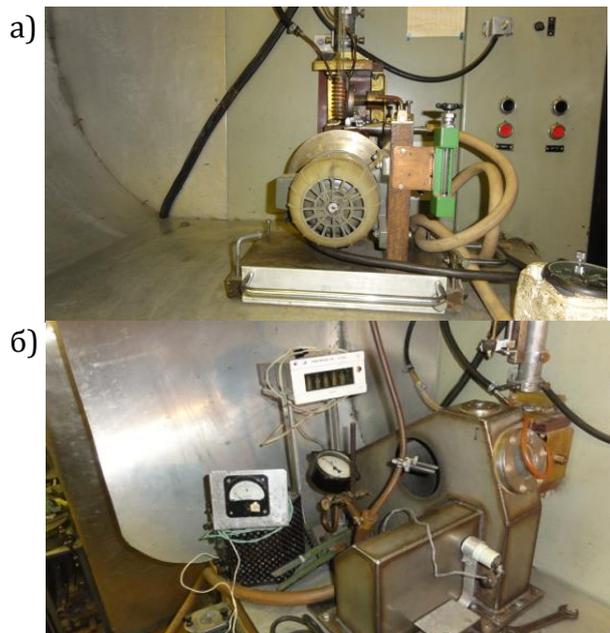
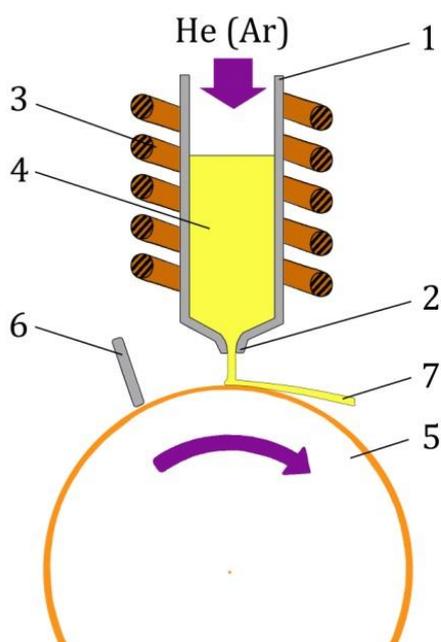
### 2.1 Получение образцов методом спиннингования из расплава

Получение образцов для исследований включало два этапа. На первом этапе для получения сплавов использовалась плавка в дуговой печи (**рисунок 2.1**) с нерасходуемым вольфрамовым электродом в инертной атмосфере или индукционная плавка в режиме квазилевитации в зависимости от типа соединения, температур плавления исходных компонентов и температуры ликвидуса. Исходные компоненты в соответствующих сплаву весовых пропорциях сплавлялись в слитки массой от 10 до 20 грамм. На втором этапе были получены быстрозакаленные сплавы в виде ленты методом закалки из жидкого состояния на



**Рисунок 2.1** – Внешний вид установки для плавки в дуговой печи.

вращающийся охлаждающий диск. Суть метода состоит в том, что металл, расплавленный с помощью индукционного нагрева, выдавливается инертным газом через отверстие в сопле кварцевого тигля на поверхность вращающегося диска (барабана). Выдавленный металл при соприкосновении с диском быстро затвердевает и растекается в ленту. При постоянстве состава сплава скорость его охлаждения зависит от толщины расплава и характеристики диска. Толщина получаемой ленты определяется линейной скоростью поверхности диска и скоростью истечения расплава, которая, в свою очередь, зависит от диаметра отверстия сопла и создаваемого инертным газом давления на расплав. Скорость охлаждения расплава зависит также и от его собственных свойств (теплопроводности, теплоемкости, вязкости, плотности). **Рисунок 2.2** поясняет данный процесс.



**Рисунок 2.2** – Схема установки для получения лент методом закалки из расплава. На схеме: 1 – кварцевая трубка; 2 – сопло; 3 – индуктор; 4 – расплав; 5 – диск или барабан; 6 – ветрозащитный экран; 7 – аморфная лента. Справа приведен внешний вид установки: (а) с бронзовым диском, (б) с диском в защитной камере.

Экспериментально установка работает следующим образом. Кварцевая трубка (1) диаметром 10-12 мм с находящимся внутри нее сплавом (4) в количестве 15-20 г (3-4 г для получения в защитной камере) помещена в индуктор (3) высокочастотной печи типа ВЧИ-4-10. Индуктор представляет собой спираль из медной трубки диаметром 5 мм, состоящую из 11 (или 9) витков и охлаждаемую проточной водой. Внутренний диаметр этой спиральной катушки составляет 12 мм. Кварцевая трубка, в которой происходит плавление сплава, имеет на конце выходное отверстие (2) в виде узкого круглого капилляра диаметром 0.7-1 мм (в зависимости от ширины получаемой ленты). Длина выходного капилляра должна быть небольшой, чтобы в нем не происходило значительного падения температуры расплава при его разливке (не более 5 мм). Для того, чтобы при расплавлении сплава не происходило его окисления перед расплавлением через трубку пропускается инертный газ аргон или гелий для вытеснения из нее воздуха. Перед включением высокочастотного поля в индукторе устанавливается определенный зазор между концом капилляра и вращающимся металлическим диском (5), на внешней стороне которого и происходит закалка жидкой струи металла. Величина этого зазора оказывает большое влияние на качество получаемой металлической ленты (7). Чем меньше этот зазор, тем выше качество поверхности ленты: более зеркальная поверхность. В применяемой методике этот зазор равнялся 0.1 мм (до 0.4 в защитной камере).

Таким образом, качество полученной ленты по большей части определяется исполнением механической части установки для быстрой закалки – не должно быть биения вращающегося диска, вибраций различных частей установки в процессе разлива металла. Индуктор также должен располагаться на определенном расстоянии от вращающегося диска. С одной стороны, лучше, если расплав проходит как можно меньший путь от резервуара-тигля, в котором он плавится, до вращающегося диска; с другой стороны, высокочастотное поле нагревает металлический диск. В описываемой методике индуктор расположен в 10 мм от поверхности диска [112].

После расплавления сплава кварцевая трубка с капилляром подается к вращающемуся металлическому диску на заранее выставленное расстояние, используя ограничитель. При достижении этого зазора включается микровыключатель, который открывает электромагнитный клапан на баллоне с инертным газом, и давлением газа (0.3-0.5 бар) происходит выдавливание жидкого металла непрерывной струей на вращающийся диск. Следует отметить, что величина давления инертного газа оказывает большое влияние на качество получаемой металлической ленты. При малом давлении скорость подачи жидкого металла на поверхность вращающегося диска мала, что приводит к шероховатой поверхности вследствие растяжения металла в уже затвердевшем состоянии и к образованию отверстий при малой толщине ленты (менее 10 мкм).

Для получения более качественной ленты и для более надежного ее получения в установке используется ветрозащитный экран (6) в форме пластинки, прилегающей торцом к ободу вращающегося диска перед трубкой с расплавом. Вместе с диском вращается прилегающий к диску слой воздуха (инертного газа). Этот поток воздуха воздействует на струю расплавленного металла, создавая турбулентные потоки около вытекающей ленты, при этом края металлической ленты получаются неровными. При наличии ветрозащитного экрана существенно повышается надежность получения качественных металлических лент, устранение воздушного потока резко уменьшает образование застывших сгустков металла на конце капилляра.

Для получения металлических лент разнообразных составов важно подобрать охлаждающие диски с подходящим коэффициентом смачивания при высокой теплопроводности. В данной работе для получения аморфных лент на основе железа использовался как бронзовый диск диаметром 190 мм, скорость вращения

двигателя 2700 об/мин, так и диск из нержавеющей стали диаметром 197 мм с линейной скоростью до  $\sim 42$  м/с. Толщина получаемой ленты составляла 18 - 22 мкм.

Когда состав аморфизируемых сплавов не позволял получать ленты на воздухе из-за высокой активности сплавов в воздушной среде (в основном это сплавы, содержащие редкоземельные элементы), использовалась защитная камера с инертным газом. В камере использовались диски из меди диаметром 186 мм и нержавеющей стали диаметром 197 мм. С помощью лабораторного автотрансформатора (ЛАТРа) можно изменять скорость вращения диска до  $\sim 5100$  об/мин, что при диаметре диска 186 мм соответствует линейной скорости 50 м/с. В качестве тигля использовалась кварцевая трубка диаметром 10 мм с выходным отверстием в виде узкого круглого капилляра диаметром 0.7 – 1.0 мм. Зазор между концом капилляра и вращающимся стальным диском устанавливался 0.2 - 0.4 мм. Непосредственно перед включением высокочастотного поля камера «промывалась» инертным газом два раза.

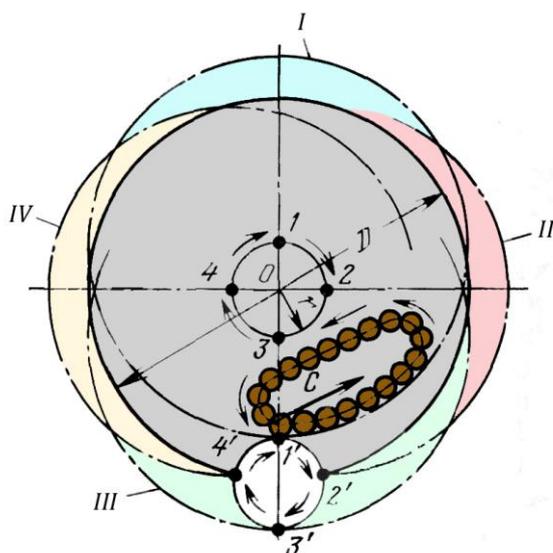
Для синтеза поликристаллических соединений, после плавки слитки подверглись гомогенизирующему отжигу. Температура и длительность отжига для каждого соединения выбирались с учетом фазовых диаграмм. Обычно слитки отжигались при температуре 800-1273 К в течение 7 дней.

## **2.2 Аморфизация сплавов методом механоактивации**

Наряду со спиннингованием расплава, для аморфизации интерметаллических соединений нами применялся метод механоактивации с использованием шаровой мельницы. Исходными материалами были порошки соответствующего кристаллического соединения. Для приготовления образца использовалась шаровая вибрационная мельница с частотой 16 Гц и амплитудой 3 мм. Порошок массой приблизительно 10 г загружался вместе с мелющими латунными шарами в герметично закрывающиеся барабаны и подвергались механическому воздействию в вакууме. Продолжительность механоактивации устанавливалась от 20 до 27 часов.

Инерционная шаровая вибрационная мельница состоит из площадки, опирающейся на пружины, и прикрепленными к ней ступками (барабанами), загруженными мелющими шарами примерно на 80 % объема. Площадка с барабанами через установленный дебалансный вал приводится во вращение от

электродвигателя, соединенного с валом клиновым ремнем. Клиновый ремень исключает передачу вибраций от мельницы к электродвигателю, а пружинная опора корпуса и деревянные подкладки почти полностью исключают передачу вибраций на основание. При вращении дебалансного вала со скоростью до 1000 об/мин корпус мельницы с шарами и измельчаемым материалом приводится в качательное движение по эллиптической, близкой к круговой траектории. При этом шары измельчают материал ударом и истиранием. Движение шаров в вибрационной мельнице происходит в сторону, противоположную круговым качаниям корпуса



**Рисунок 2.3** – Схема движения шаров в вибрационной мельнице.

(см. Рис 2.3). Вследствие высокой частоты вибраций корпус успевает отойти от падающего на него шара (положения I и II), а затем, во вторую половину оборота (положения III и IV), корпус ударяет по шару, сообщая ему импульс, направленный в сторону, показанную стрелкой C. Поэтому вся масса шаров получает передвижение в сторону стрелки. Вибрационное измельчение позволяет получить измельченный материал с размерами частиц около 1 мкм. Такая дисперсность

обусловлена как самим способом измельчения (удар и истирание), так и состоянием материала в мельнице. Частицы материала все время взвешены и вибрируют, что препятствует их агрегированию. В настоящей работе таким методом также был получен аморфный образец Gd<sub>3</sub>Ni.

### 2.3 Аттестация образцов

Аттестация образцов проводилась с помощью металлографического и рентгеновского анализов. Металлографический анализ проводился на шлифах исследуемой поверхности образца в лаборатории микромагнетизма ИФМ УрО РАН. Для этого поверхность образца обрабатывалась с помощью наждачной бумаги и алмазной шлифовальной пасты с размерами абразивных частиц 3–10 мкм. Затем

отшлифованная поверхность подвергалась электролитическому травлению с заданной длительностью выдержки (5–6 секунд) в ванне с раствором ортофосфорной кислоты (85 %), хромового ангидрида (10 %) и дистиллированной воды (5 %). Для визуального наблюдения применялся металлографический микроскоп марки «ЭПИТИП-2».

Рентгенограммы быстрозакаленных и поликристаллических образцов были получены на дифрактометре ДРОН-6.0 с плоским графитовым монохроматором на дифрагированном пучке в  $\text{Cr-K}\alpha$  излучении ( $\lambda = 2.29092 \text{ \AA}$ ) при комнатной температуре. Дифрактограммы снимались с шагом  $0.05^\circ$  в диапазоне углов  $2\theta$  от  $20^\circ$  до  $140^\circ$ . Время набора импульсов/статистика – 7 секунд. Кристаллическая структура уточнялась с помощью стандартного пакета PowderCell. Измерения были выполнены по нашей просьбе В.С. Гавико. Также некоторые образцы проходили исследование фазового состава и структурных превращений с использованием рентгеновского дифрактометра Bruker D8 Advance с характеристическим  $\text{Cu-K}\alpha$  излучением ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ) при различных температурах в Учебно-научной лаборатории рентгеновской аттестации веществ и материалов УрФУ. Измерения были выполнены по нашей просьбе Н.В. Селезневой.

## 2.4 Определение магнитных и магнитотепловых характеристик

### *Методы измерения магнитной восприимчивости и намагниченности*

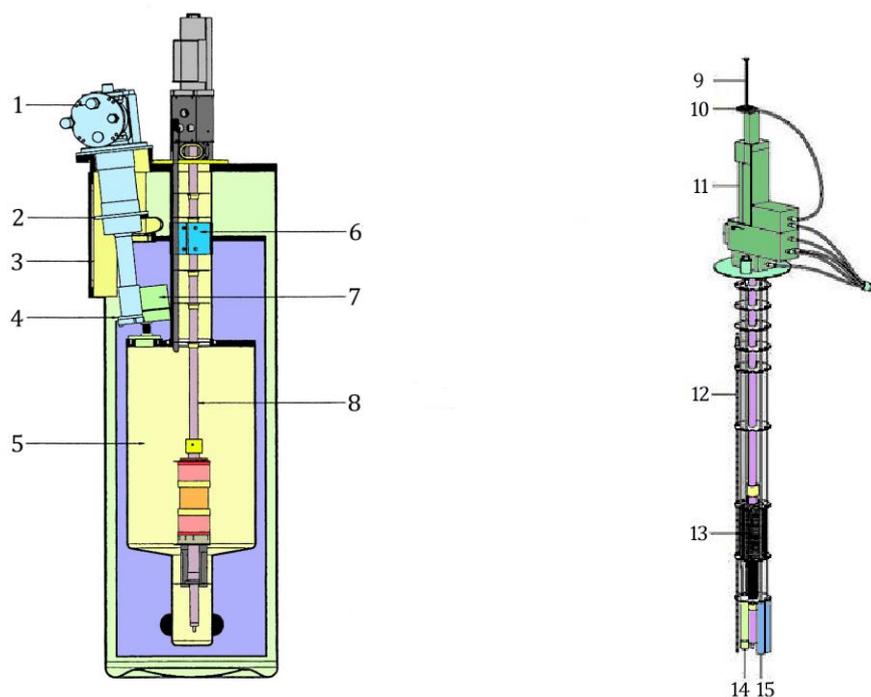
Магнитные измерения включали в себя получение полевых зависимостей намагниченности в квазистационарных и импульсных полях, а также температурных зависимостей восприимчивости в переменных ( $ac$ ) и постоянных магнитных полях ( $dc$ ).

### *SQUID магнитометр*

Исследования проводились на магнитоизмерительной установке MPMS (Quantum Design, USA) с первичным преобразователем в виде сверхпроводящего квантового интерференционного датчика (SQUID), работающего на основе эффекта Джозефсона, в поле до 7 Тл в отделе магнетизма твердых тел НИИ ФПМ ИЕНиМ УрФУ и до 5 Тл в Центре магнитометрии ИФМ УрО РАН. Температурный интервал измерений базовой установки составлял 1.7 – 400 К. Измерение  $dc$ -восприимчивости

в расширенном температурном диапазоне до 600 К выполнены с применением опционального нагревателя Sample Space Oven. Температурные зависимости намагниченности в поле измерены при постоянном изменении температуры со скоростью 2 К/мин. Измерения были выполнены по нашей просьбе А.С. Волеговым и А.Ф. Губкиным. Погрешность измерения намагниченности и восприимчивости не превышала 3 %. Погрешность измерения температуры образца не превышала 0.5 %.

Установка MPMS состоит из измерительного блока с гелиевым дьюаром и механизмом перемещения образца, блока электронного управления и компьютера. Схема измерительного блока MPMS показана на [рисунке 2.4](#). В измерительном блоке находятся криогенная камера с модулем контроля температуры, градиентометр, сверхпроводящий соленоид, медный соленоид для создания переменного магнитного поля и SQUID. Блок электронного управления включает в себя: контроллер магнитного поля; систему контроля уровня жидкого гелия и вакуумного насоса; источник питания сверхпроводящего магнита и контроллер пошагового перемещения образца. Особенностью установки MPMS является наличие блока EverCool, позволяющего возвращать обратно в систему испарившийся гелий, что избавляет от необходимости регулярного пополнения дьюара жидким гелием. Система EverCool контролирует давление испарившегося гелия и при повышении давления выше 18 кПа (при температурах выше 10 К) и выше 14 кПа (при более низких температурах) включает систему ожижения гелия. Скорость изменения температуры при измерениях была выбрана 2 К/мин.



**Рисунок 2.4** – Схема измерительного блока и внешний вид зонда системы MPMS. На схеме: 1 – система охлаждения; 2 – первая ступень; 3 – боковая дверца; 4 – вторая ступень; 5 – внутренняя полость EverCool сосуда Дьюара; 6 – перегородка горловины сосуда; 7 – конденсор; 8 – зонд MPMS; 9 – шток; 10 – место крепления штока к системе перемещения образца; 11 – шлюзовая камера; 12 – датчик уровня гелия; 13 – соленоид, генерирующий переменное магнитное поле; 14 – регулятор скорости потока гелия; 15 –

Магнитное поле в SQUID-магнетометре создается сверхпроводящим соленоидом из  $Nb_3Sn$ , работающим в короткозамкнутом режиме, то есть имеющим «перемычку» (Persistent Switch) из сверхпроводящего материала [113]. Для создания малого переменного магнитного поля при измерении *ac*-восприимчивости используется медный соленоид. Этот соленоид расположен в гелиевой ванне между сверхпроводящим соленоидом и градиентометром, располагающийся коаксиально со сверхпроводящим соленоидом. В магнитоизмерительной установке MPMS обеспечивается стабильный и непрерывный контроль температуры во всем диапазоне измерения от 1.7 до 400 К (до 800 К при использовании Sample Space Oven) с плавным переходом через 4.2 К. Для градуировки измерительной системы используются два стандартных образца производителя: образец палладия с нормированным значением удельной восприимчивости  $\chi(Pd) = 5.25 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$  и образец оксида диспрозия  $Dy_2O_3$  с нормированным значением удельной восприимчивости  $\chi(Dy_2O_3) = 2.32 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ . Погрешность в измерении магнитного момента образцов с помощью установки MPMS не превышала 1%. Относительная погрешность в определении напряженности магнитного поля составляла 1%.

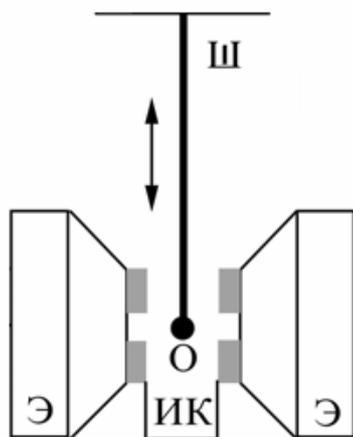
Для измерения намагниченности и магнитной восприимчивости образец помещался в предварительно взвешенную медную капсулу. Масса образца определялась разностью масс капсулы с образцом и пустой капсулы с помощью аналитических весов Sartorius ME235S (Германия). Образец в капсуле закреплялся пицеином (смесь воска и канифоли) либо раствором силикатного клея и кварцевого порошка, в зависимости от температурного диапазона измерений. Приготовленный таким образом образец помещался в пластиковую трубку и закреплялся на штоке держателем. Использование длинной пластиковой трубки оправдано тем, что при перемещении ее вдоль градиентометра не возникает изменения магнитного потока. Расположение фрагментов лент быстрозакаленных сплавов в капсуле выбиралось из исследовательских задач. В других случаях образец помещался в полиэтиленовый сверток, затем фиксировался в пластиковой трубке. Непосредственно перед измерениями образец центрировался относительно градиентометра.

Измерения магнитной  $ac$ -восприимчивости проведены в переменном магнитном поле при амплитуде напряженности  $h_{\sim}=3.7$  Э и частоте  $\nu=80$  Гц. Температурные зависимости  $ac$ -восприимчивости были получены при использовании стандартной методики измерения в два этапа. На первом этапе образец позиционируется в центре нижнего витка градиентометра, система генерирует переменное возбуждающее магнитное поле, после чего определяется величина отклика сверхпроводящего квантового интерференционного датчика. Этот отклик содержит сигнал от образца и вклад, связанный с дисбалансом градиентометра. На втором этапе образец позиционируется в центре на уровне средних витков градиентометра, генерируются переменное магнитное поле и определяется величина отклика, который так же содержит сигнал от образца и вклад от градиентометра, эквивалентный полученному на первом этапе. Так как средняя секция градиентометра состоит из двух витков, намотанных в противоположном направлении по отношению к нижнему витку, то на выходе SQUID получается сигнал от образца с утроенной амплитудой. Затем с помощью программного обеспечения MPMS вычисляется действительная и мнимая части дифференциальной восприимчивости образца.

### *Вибрационный магнитометр*

Исследования намагниченности в парамагнитной области проводились на вибромагнетометре 7407 VSM (Lake Shore, USA) в интервале температур от 300 до 1000 К в магнитном поле  $H = 1$  Тл в секторе вибрационной магнитометрии ЦКП «Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов» Института физики металлов УрО РАН. При измерении намагниченности образцов температура изменялась с постоянной заданной скоростью 2 К/мин. Погрешность измерения намагниченности и восприимчивости не превышала 1 %. Масса образцов определялась с использованием электронных супермикровесов Sartorius SE 2 (Германия). Для измерения намагниченности образец в виде ленточек фиксировался клеем БФ-4 на торце кварцевого стержня (штока). Образец находился внутри высокотемпературной приставки, в которую с помощью длинной иглы запускался аргон, а затем газ подавался сверху с потоком не менее 80 см<sup>3</sup>/мин для предотвращения попадания воздуха в область образца. Вакуум в изолированной рубашке, где находится нагревательный элемент с термопарой, обеспечивался работой откачной системы Agilent Mini-Task AG 81 с турбомолекулярным насосом Turbo-V 81-M.

В основе работы вибрационного магнитометра лежит индукционный способ измерения магнитных свойств. Исследуемый образец, закрепленный на штоке, испытывает колебание в системе четырех измерительных катушек (рисунок 2.5). Возникающее ЭДС в катушках зависит не только от магнитного момента образца, но и от его геометрии, т.е. размеров и формы (потокосцепления с образцом). В силу этого, прямые измерения абсолютных значений магнитного момента осложнены. Часто используют метод сравнения с эталонным образцом, который имеет размеры и форму, схожие с исследуемым образцом и известные магнитные характеристики. В нашем случае в качестве эталонного образца использовался шарик из никеля диаметром 2 мм с магнитным моментом 6.92 мА·м<sup>2</sup> в магнитном поле 398 кА/м (6.92 э.м.е. при 5 кЭ). Погрешность в измерении магнитного момента образцов не превышала 1 %.

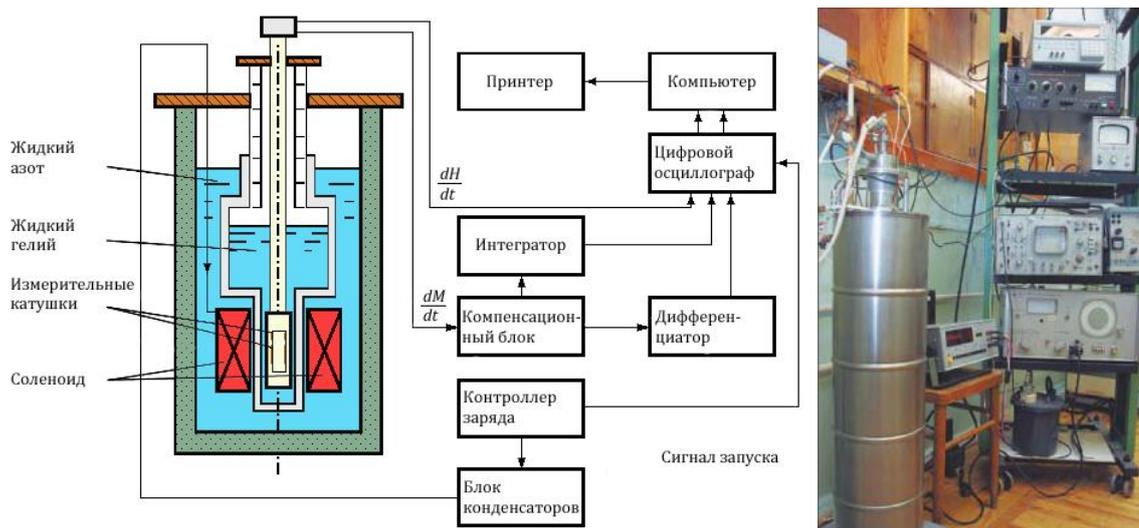


**Рисунок 2.5** – Взаимное расположение измерительных катушек и образца: На схеме: Ш - шток; О - образец; ИК - измерительные катушки; Э - электромагнит. Справа представлен внешний вид вибромагнетометра Lake Shore 7407 VSM.

#### *Методы измерения намагниченности в импульсных магнитных полях*

Измерения намагниченности образцов в импульсных магнитных полях были проведены по нашей просьбе Е.Г.Герасимовым и П.Б.Терентьевым в центре импульсных магнитных полей ИФМ УрО РАН. Кривые намагничивания образцов были получены на магнитно-импульсной установке при температуре 4.2 К индукционным методом в полях до 35 Тл. Принцип действия установки заключается в том, что после трансформатора и выпрямителя на батарею конденсаторов большой ёмкости подается высокое напряжение (до 3 кВ) и батарея конденсаторов накапливает энергию до 75 кДж. Для получения магнитного поля используется охлаждаемый жидким азотом соленоид из прочного композитного провода с низкой индуктивностью. После шунтирования цепи (в блоке разряда) происходит импульс электрического тока длительностью около 8 мс и мощностью до 15 МВт, в результате которого в соленоиде генерируется магнитное поле до 36 Тл.

На **рисунке 2.6** показана принципиальная схема измерительной части установки, позволяющей получить кривые намагничивания либо полевые зависимости производных намагниченности по времени.



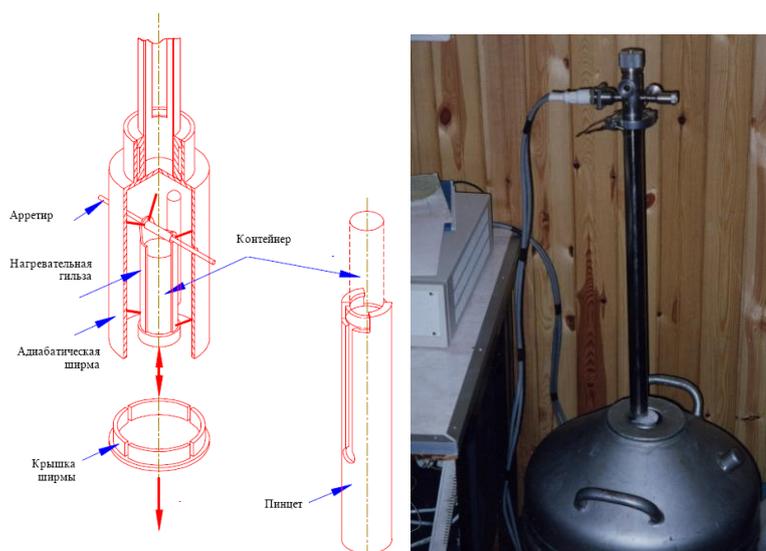
**Рисунок 2.6** – Принципиальная схема измерительной части магнитно-импульсной установки. Справа приведен ее внешний вид.

Рассмотрим принцип её действия. Во время импульса магнитного поля происходит намагничивание образца, и в системе скомпенсированных измерительных катушек генерируется электрический сигнал, пропорциональный  $dM/dt$ . После устранения не скомпенсированной части полевого сигнала в компенсационном блоке этот сигнал поступает на интегратор и затем на первый канал цифрового осциллографа. Сигнал с катушки, регистрирующей изменение магнитного поля соленоида, пропорциональный  $dH/dt$ , поступает на второй канал осциллографа. После этого оба этих сигнала передаются в цифровом виде в компьютер, где сигнал, пропорциональный  $dH/dt$ , интегрируется. Таким образом, мы имеем две зависимости:  $M(t)$  и  $H(t)$ . Зная значения  $M$  и  $H$  в одни и те же моменты времени, можно получить зависимость  $M(H)$ . Для получения абсолютных значений намагниченности в высоких магнитных полях использовались данные, полученные на этом же образце с помощью СКВИД магнитометра MPMS в полях до 7 Тл.

Кривые намагничивания для быстрозакаленного образца  $Tb_{75}Co_{25}$  были получены при температуре 1.8 К в импульсных магнитных полях до 58 Тл в лаборатории высоких магнитных полей Научно-исследовательского центра им. Гельмгольца Дрезден-Россендорф (HLD-EMFL, Германия). Измерения были выполнены по нашей просьбе Д.И. Горбуновым.

## 2.5 Измерение теплоемкости адиабатическим методом

Измерения теплоемкости соединений и быстрозакаленных сплавов проводились с помощью автоматического низкотемпературного адиабатического калориметра в лаборатории ферромагнитных сплавов ИФМ УрО РАН А.В. Прошкиным. Образец сплава массой около 500 мг помещался внутрь герметичного титанового контейнера, который плотно вставлен в тонкую цилиндрическую нагревательную гильзу. Перед герметизацией контейнер сначала вакуумировался, после чего заполнялся газообразным гелием под небольшим давлением для обеспечения теплообмена между образцом и стенками контейнера. Герметизация контейнера осуществлялась с помощью индиевой прокладки. На [рисунке 2.7](#) представлена схема расположения контейнера. Нагревательная гильза калориметра подвешена на нейлоновых нитях. Для предотвращения их обрыва калориметр во время перезарядки фиксируется арретиром. Процесс измерения проходил в адиабатических условиях в автоматическом режиме. Блок калориметра находился в вакууме и окружен ширмой при температуре ширмы, близкой к температуре блока. Нагреватель ширмы - манганиновая проволока, вклеенная в пазы внешней поверхности ширмы. Контроль температуры и градиентов температур осуществлялся термопарами медь-железо/хромель и железо-родиевым термометром. Температурный интервал измерений составлял от 5 до 325 К. Погрешность измерений теплоемкости составляла 3 % в диапазоне 5 – 100 К и 0.7 % в диапазоне 100 – 325 К.



**Рисунок 2.7** – Схема расположения контейнера с образцом и внешний вид автоматического низкотемпературного адиабатического калориметра.

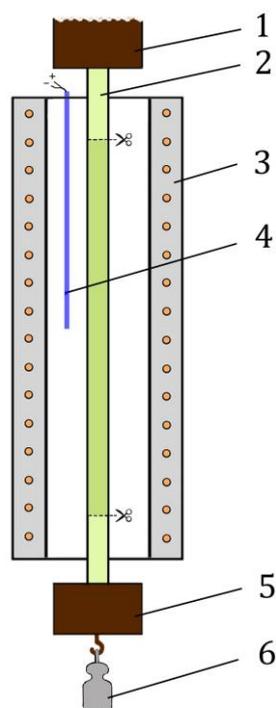
Кроме того, теплоемкость быстрозакаленного сплава  $Gd_3Co$  измерялась на установке PPMS (Quantum Design, USA) в Институте твердого тела и материаловедения им. Лейбница (Дрезден, Германия). Измерения были выполнены по нашей просьбе К.А. Ненковым. Сначала были проведены измерения теплоемкости высоковакуумной смазки Arizeon L, затем на эту смазку крепился образец массой около 2 мг. Погрешность в измерении теплоемкости на данной установке составляла 3 – 5 % в диапазоне температур 2 – 100 К и меньше 1 % при температурах 100 – 300 К [114].

Для расчета изотермического изменения магнитной части энтропии ( $\Delta S_m$ ) было разработано программное обеспечение на базе «Borland C++» А.В. Прошкиным. Методика расчета основана на применении термодинамического соотношения Максвелла.

## 2.6 Другие подходы и методики, используемые при выполнении работы

### *Термомеханическая обработка быстрозакаленных сплавов на основе железа*

Термомеханическая обработка быстрозакаленных сплавов Fe-Nb-B и модифицированных сплавов типа Finemet с добавлением Cr (до 20 ат. %) проводилась на воздухе под нагрузкой  $P = 200$  МПа и при температуре  $T = 623$  К (350 °С) в течение  $t_{\text{выд}} = 30$  мин. Обработка заключалась в следующем (рисунок 2.8). Быстрозакаленная лента (2) одним концом крепилась к неподвижной части установки (1), а ко второму концу подвешивалась оснастка (5) с разновесами (6). При этом лента была ориентирована вертикально и протянута через печь (3). После установления необходимой растягивающей нагрузки включали печь, достигали заданную температуру отжига, после чего температуру стабилизировали. Давали выдержку в течение получаса, затем печь выключали. Температура отжига выбиралась ниже температуры кристаллизации. Контроль температуры осуществлялся термопарой хромель/алюмель (4). Когда печь охлаждалась до комнатной температуры, ленту разгружали и вырезали часть, находившуюся непосредственно в печи. Эта часть и представляла собой образец для дальнейших исследований.



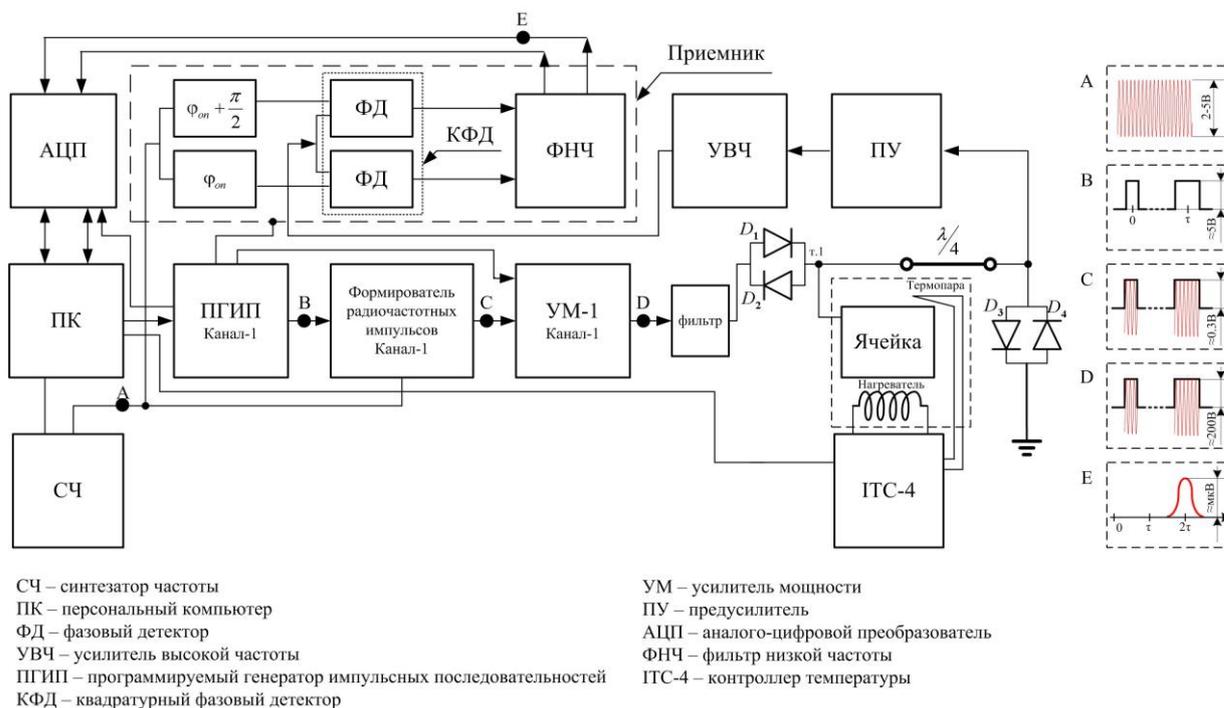
**Рисунок 2.8** – Схема установки для термомеханической обработки быстрозакаленных лент на воздухе: 1 – неподвижный зажим; 2 – обрабатываемая лента; 3 – печь; 4 – термопара; 5 – подвижная оснастка; 6 – груз или разновес.

#### *Методика исследования электросопротивления*

Измерение температурных зависимостей электрического сопротивления образцов, проводилось стандартным 4-х контактным способом при постоянном токе 50 мА с помощью автономного рефрижератора замкнутого цикла CryoFree204 в интервале температур 5 – 300 К на кафедре физики конденсированного состояния и наноразмерных систем ИЕИМ УрФУ. Образец для измерения электросопротивления представлял собой тонкую ленту размерами в сечении  $942 \times 26$  мкм<sup>2</sup> и длиной около 5 мм. К образцу путем точечной сварки прикрепляются 4 контакта из медной проволоки диаметром 0.1 мм. Образец располагался на подложке, на которой были помещены печь, термопара и термометр сопротивления. Измерение температуры образца производилось с помощью термометра сопротивления. Погрешность в определении абсолютного значения электросопротивления не превышала 5 %.

### Регистрация спектров ядерного магнитного резонанса

Спектры ЯМР на ядре  $^{59}\text{Co}$  ( $I = 7/2$ ) исследовались на быстрозакаленных лентах и порошках  $\text{Gd}_2\text{Co}$  методом спинового эха с последовательностью импульсов  $\pi/2$ - $\tau$ - $\pi$ - $\tau$ -эхо с последующим комплексным Фурье-преобразованием второй половины эха. Длительность импульса составляла (1 – 3) мкс, время между импульсами  $\tau$  менялось в пределах 15 – 100 мкс. Измерения проводились в нулевом внешнем магнитном поле  $\mu_0 H = 0$  Тл с изменением частоты в диапазоне 20 – 250 МГц при температуре жидкого гелия  $T = 4.2$  К. Наблюдение поведения системы ядерных спинов производилось по окончании импульса, т. е. после выключения ВЧ-колебаний. Сигналы регистрировались с помощью квадратурного детектирования. Для увеличения отношения сигнал/шум осуществлялось многократное накопление сигнала спинового эха. При записи спектров с шириной, большей полосы частот в постоянном поле, возбуждаемой РЧ-импульсом, применяли суммирование массива Фурье-сигналов, накопленных на различных равноотстоящих частотах спектрометра. Эксперимент проведен В.В. Оглобличевым и К.Н. Михалевым.



**Рисунок 2.9** – Блок-схема спектрометра ЯМР.

Схема соединений основных модулей спектрометра для экспериментов по импульсному ядерному магнитному резонансу приведена на [рисунке 2.9](#). Для генерации видео импульсов различной длительности и скважности в спектрометре используется программируемый генератор импульсных последовательностей

(ПГИП – SpinCore). Параметры импульсной последовательности задаются в меню оболочки универсальной программы-диспетчера “WinPulse”, управляющей работой модулей спектрометра. Импульсы с ПГИП поступают на устройство формирования радиочастотных импульсов – импульсный модулятор, в котором выполняется перемножение непрерывного синусоидального сигнала, поступающего с одного из двух выходов синтезатора частоты PTS-D620, и импульсного видео сигнала. Сформированные на выходе модулятора радиоимпульсы с амплитудой  $\approx 0.2$  В поступают на широкополосный усилитель мощности (УМ). Мощные ВЧ - импульсы (100 – 200 В) с выхода усилителя мощности подаются в резонансную ячейку. Сигнал  $^{59}\text{Co}$  спиновой системы, возникающий в катушке резонансной ячейки, поступает на вход маломощного предусилителя (ПУ), имеющего коэффициент усиления около +30 дБ и расположенного непосредственно вблизи резонансной ячейки. Дальнейшее усиление сигнала ЯМР происходит в основном усилителе высокой частоты (УВЧ). После необходимого усиления сигнал поступает на квадратурный (двухканальный) фазовый детектор (ФД). Регистрируемые низкочастотные сигналы, необходимые для получения спектра ЯМР при комплексном Фурье-преобразовании, получают посредством двухканального фазового детектирования, при котором происходит перемножение сигнала ядерной намагниченности  $U'(t)\cos(\omega t)$  с синусоидальными высокочастотными сигналами  $U''\cos(\nu_2 t + \varphi_{on})$  и  $U''\cos(\nu_2 t + \varphi_{on} + \pi/2)$ , поступающими с синтезатора частоты через фазовращатели на опорные каналы фазовых детекторов. Таким образом, сигналы, возникающие на выходе ФД, имеют следующий вид:

$$\frac{U'(t)U''}{2} (\cos(\nu_0 t - \nu_2 t - \varphi_{on}) + \cos(\nu_0 t + \nu_2 t + \varphi_{on})). \quad (2.1)$$

$$\frac{U'(t)U''}{2} \left( \cos\left(\nu_0 t - \nu_2 t - \varphi_{on} - \frac{\pi}{2}\right) + \cos\left(\nu_0 t + \nu_2 t + \varphi_{on} + \frac{\pi}{2}\right) \right). \quad (2.2)$$

где  $U'(t)$ ,  $U''$  – амплитуды сигнала ядерной намагниченности и сигнала, поступающего с синтезатора частоты,  $\omega$  – частота сигнала ядерной намагниченности,  $\nu_2$  – частота генератора,  $\varphi_{on}$  – изменения фазы за счет прохождения через различные приборы.

Суперпозиция НЧ и ВЧ сигналов поступает в фильтр низких частот (ФНЧ), в котором высокочастотная составляющая сигнала подавляется. После фильтрации получается следующие сигналы:

$$1 \text{ канал: } \propto g(t) \cos((\nu_2 - \nu_0)t + \varphi_{0n}). \quad (2.3)$$

$$2 \text{ канал: } \propto g(t) \cos((\nu_2 - \nu_0)t + \varphi_{0n} + \pi/2). \quad (2.4)$$

Далее низкочастотные сигналы подаются на входы аналого-цифровых преобразователей (АЦП), начинающих работать по сигналам синхроимпульсов с ПГИП. АЦП выполняют дискретизацию сигналов, которые в дальнейшем накапливаются в памяти ПК – диспетчера. Далее с помощью дискретного комплексного Фурье-преобразования получают спектры сигналов дисперсии и поглощения. Применение ПК позволило автоматизировать процессы измерения релаксационных характеристик, управления температурой, задания частоты, производить усреднение и цифровую фильтрацию сигнала, а также значительно облегчить математическую обработку полученных данных.

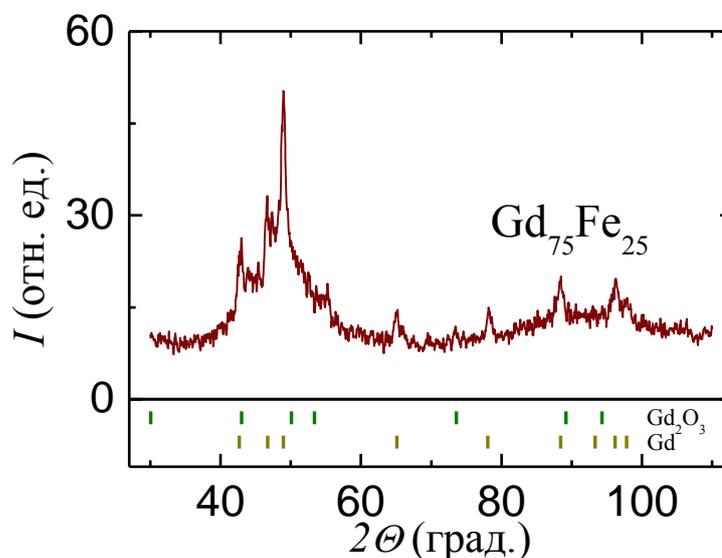
### **3 Влияние сверхбыстрой закалки расплава на магнитное состояние, магнитокалорический эффект и физические свойства бинарных сплавов типа $Gd_3T$ ( $T = Fe, Co, Ni$ )**

Как следует из обзора литературных данных, наибольшее внимание уделялось исследованиям магнитных и магнитотепловых свойств быстрозакаленных сплавов редкая земля-переходный металл с малым содержанием редкоземельного элемента. Это, в частности, связано с потенциальной возможностью использовать такие материалы для магнитного охлаждения вблизи комнатной температуры. Однако для создания материалов, которые могут использоваться для магнитного охлаждения в разных температурных интервалах, а также для понимания роли  $3d$ -металлов разного сорта в формировании магнитных и магнитотепловых свойств, исследование быстрозакаленных сплавов с высоким содержанием редкоземельного элемента представляет большой интерес, особенно с гадолинием, так как ионы Gd обладают большим магнитным моментом и находятся в S-состоянии.

#### **3.1 Магнитные и магнитотепловые свойства сплава $Gd_3Fe$ , полученного закалкой из расплава**

Как следует из литературного обзора, для сплавов Gd-Fe были получены противоречивые данные как по температурам Кюри, так и по значениям магнитного момента атомов Fe. Согласно фазовой диаграмме бинарных соединений Gd-Fe [115], в отличие от систем Gd-Co и Gd-Ni интерметаллическое соединение  $Gd_3Fe$  не образуется. Основные исследования быстрозакаленных сплавов Gd-Fe были проведены в период 1988-2000 гг., т.е. еще до всплеска интереса к магнитным материалам с большим магнитокалорическим эффектом. Быстрозакаленный сплав с содержанием РЗЭ  $Gd_{75}Fe_{25}$  был, во-первых, выбран из-за предполагаемой близости температуры фазового перехода к комнатной температуре, что безусловно является важным обстоятельством для практического применения МКЭ и, во-вторых, получение данных для этого состава даст возможность сравнить их с результатами для сплавов типа  $Gd_{75}M_{25}$  с никелем и с кобальтом. На дифрактограмме для быстрозакаленного образца  $Gd_{75}Fe_{25}$ , представленной на [рисунке 3.1](#), наблюдаются два широких максимума в областях углов  $2\theta$  от  $35^\circ$  до  $60^\circ$  и от  $80^\circ$  до  $105^\circ$  градусов,

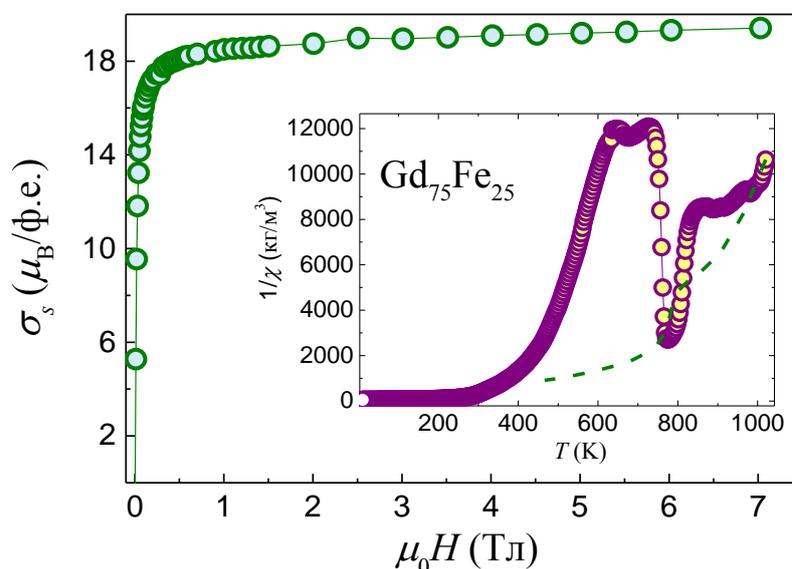
что указывает на отсутствие дальнего кристаллографического порядка в расположении атомов в основном объеме сплава. Однако, помимо этого, на дифрактограмме отчетливо видны брэгговские рефлекссы от кристаллической фазы металлического гадолиния (около 20 %) и небольшого количества оксида гадолиния  $Gd_2O_3$ . Из-за присутствия этих кристаллических фаз в быстрозакаленном образце состав аморфной фазы будет отличаться от номинального в сторону меньшего содержания гадолиния. Расчеты показали, что аморфная фаза в образце с номинальным составом  $Gd_{75}Fe_{25}$  имеет реальный состав около  $Gd_{70}Fe_{30}$ . В работе [42] сплавы  $R_{65}Fe_{35}$  ( $R=Nd, Gd, Er$ ), полученные охлаждением путем расплескивания (Splat-Cooling), также не были получены в аморфном состоянии. В случае сплавов, содержащих Fe, для получения аморфного состояния обычно добавляют небольшое количество металлоидов, например, бора. Входящие в состав металлоиды снижают температуру плавления и обеспечивают достаточно быстрое охлаждение расплава ниже его температуры стеклования так, чтобы в результате образовалась аморфная фаза [116]. По-видимому, температура расплава с Fe была выше, чем с Co и Ni при идентичных условиях получения быстрозакаленных лент.



**Рисунок 3.1** – Дифрактограмма быстрозакаленного сплава  $Gd_{75}Fe_{25}$ . Вертикальные линии указывают положения брэгговских рефлекссов, соответствующие кубической фазе  $Gd_2O_3$  (пространственная группа  $Ia\bar{3}$ ).

Кривая  $M(H)$  для быстрозакаленного сплава  $Gd_{75}Fe_{25}$  имеет вид, характерный для ферромагнетика с насыщением в малых магнитных полях (рисунок 3.2). Используя закон приближения к насыщению в виде  $\sigma = \sigma_s \left(1 - \frac{A}{H} - \frac{B}{H^2}\right)$  [117], была определена намагниченность насыщения  $\sigma_s = 211 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$ , что соответствует

магнитному моменту  $\mu_{\text{ф.е.}} = 19.93 \mu_{\text{В}}$ , отнесенному на формульную единицу. Данное значение намного меньше значения  $3gJ\mu_{\text{В}} = 21 \mu_{\text{В}}$ , если предположить, что магнитным моментом обладают только атомы гадолиния. Таким образом, заниженное значение  $\mu_{\text{ф.е.}}$  для быстрозакаленного образца  $\text{Gd}_{75}\text{Fe}_{25}$  можно рассматривать как следствие существования магнитного момента на атомах Fe, ориентированного в противоположном направлении по отношению к магнитному моменту гадолиния. Принимая во внимание, что быстрозакаленный сплав  $\text{Gd}_{75}\text{Fe}_{25}$  содержит кристаллическую фазу Gd (около 20 %) с магнитным моментом на атом Gd  $\mu_{\text{Gd}} = 7.63 \mu_{\text{В}}$  [118], оценка среднего значения магнитного момента на атомах Fe в аморфной фазе дает значение  $\mu_{\text{S}}^{\text{Fe}} \approx 1.5 \pm 0.2 \mu_{\text{В}}$ .

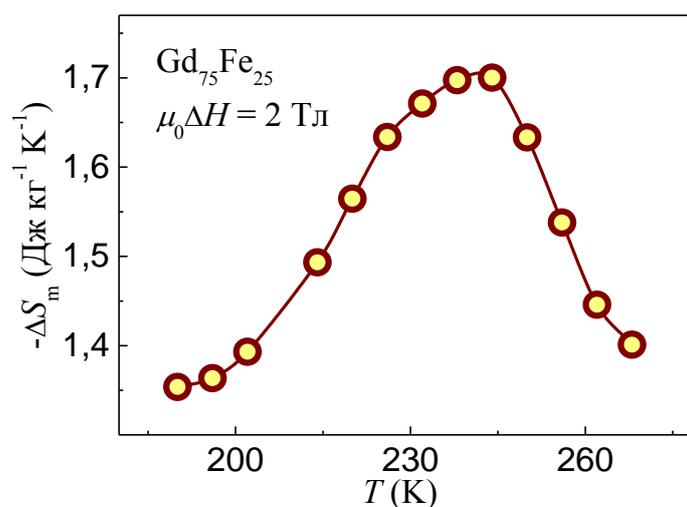


**Рисунок 3.2** - Кривая намагничивания для быстрозакаленного сплава  $\text{Gd}_{75}\text{Fe}_{25}$ , измеренная при  $T = 2 \text{ К}$ . На вставке представлена зависимость обратной величины магнитной восприимчивости от температуры.

Авторы работы [36] указали, что из-за ограниченного температурного диапазона измерений магнитной восприимчивости и высокой температуры магнитного упорядочения им не удалось достоверно выделить прямолинейный участок в парамагнитном состоянии и, следовательно, определить парамагнитную температуру Кюри сплава. Для определения парамагнитной температуры Кюри нами были проведены высокотемпературные измерения магнитной восприимчивости. Её обратная величина показана на вставке на [рисунке 3.2](#). Как видно, прямолинейный участок  $\frac{1}{\chi}(T)$  начинается выше 500 К. Уменьшение значения обратной восприимчивости при  $T = 726 \text{ К}$  указывает на температуру

начала кристаллизации фазы  $GdFe_2$ , а минимум при  $T = 774$  К – на температуру завершения кристаллизации. Данное утверждение основано на аналогичных данных для близкого по составу быстрозакаленного сплава  $Gd_{70}Fe_{30}$ , которые были получены в работе [119]. Кроме того, небольшое изменение обратной восприимчивости вблизи  $T = 650$  К, вероятно, связано с «выпадением» кристаллической фазы  $Gd_6Fe_{23}$  [119]. Из прямолинейного участка в температурном диапазоне  $474 < T < 576$  были определены значения парамагнитной температуры Кюри  $\theta_p = 413$  К, постоянной Кюри  $C = 0.01976$  см<sup>3</sup>·К/г и температурно-независимого вклада  $\chi_0 = 9.39 \cdot 10^{-5}$  см<sup>3</sup>/г. Эффективный магнитный момент, приходящийся на атом гадолиния, составляет  $\mu_{эфф} = 5.27$  мВ, который существенно ниже теоретически рассчитанного значения  $\mu_{эфф} = 7.94$  мВ для свободного иона  $Gd^{3+}$ . Полученный результат, по-видимому, является следствием присутствия кристаллической фазы, что делает такой анализ восприимчивости некорректным.

Для быстрозакаленного сплава  $Gd_{75}Fe_{25}$  нами получено значение изменения магнитной части энтропии  $\Delta S_m = -0.88$  Дж/(кг·К) при  $T(-\Delta S_m^{max}) \sim 240.5$  К и  $\mu_0 \Delta H = 1$  Тл и. Это значение значительно меньше величины  $\Delta S_m = -1.5$  Дж/(кг·К) при  $T(-\Delta S_m^{max}) \sim 287.5$  К и  $\mu_0 \Delta H = 1$  Тл для близкого по составу сплава  $Gd_{70}Fe_{30}$ . Уменьшение содержания железа привело к уменьшению температуры магнитного упорядочения, как и ожидалось в соответствии с данными работ [39,45,120]. На рисунке 3.3 показана температурная зависимость изотермического изменения магнитной энтропии для быстрозакаленного сплава  $Gd_{75}Fe_{25}$  при  $\mu_0 \Delta H = 2$  Тл.



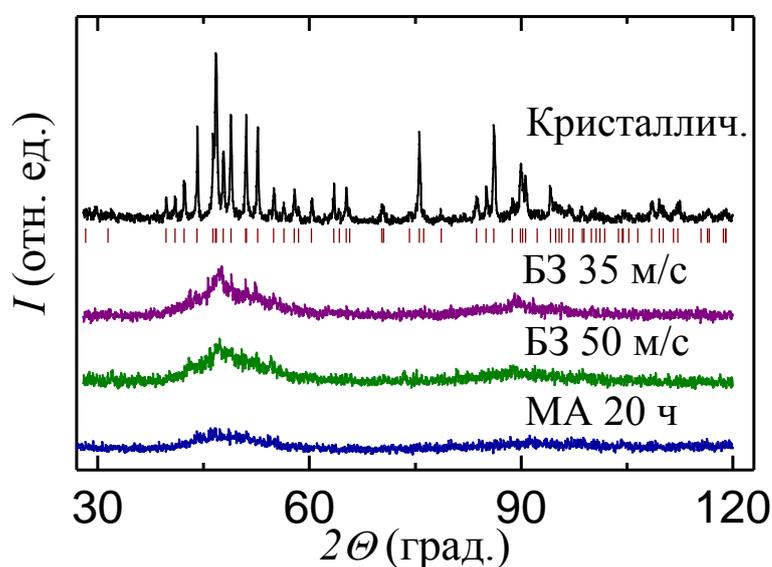
**Рисунок 3.3** – Температурная зависимость изотермического изменения магнитной энтропии для быстрозакаленного сплава  $Gd_{75}Fe_{25}$  при  $\mu_0 \Delta H = 2$  Тл.

### 3.2 Трансформация магнитного состояния от антиферромагнитного к ферромагнитному и изменения магнитотепловых свойств $Gd_3Ni$ в результате аморфизации

Интерметаллид  $Gd_3Ni$ , имеющий самую высокую концентрацию Gd в ряду бинарных соединений Gd-Ni, кристаллизуется в низкосимметричную ромбическую структуру типа Fe<sub>3</sub>C (пространственная группа *Pnma*) [121] и проявляет антиферромагнитное (АФ) поведение ниже температуры Нееля  $T_N \sim (96 - 101.5)$  К [122-127]. Измерения намагниченности на монокристалле  $Gd_3Ni$  [124] показали, что магнитный фазовый переход первого рода происходит при критическом магнитном поле  $\mu_0 H_{кр} \approx 4$  Тл, когда магнитное поле приложено вдоль *b*- или *c*-осей, в то время как вдоль оси *a*, намагниченность показывает постепенный рост с увеличением поля до насыщения. Магнитная структура  $Gd_3Ni$  методом дифракции нейтронов не определена, поскольку гадолиний имеет большое сечение поглощения нейтронов. Однако из анализа кривых намагничивания на монокристаллических образцах было сделано предположение [125], что при отсутствии внешнего магнитного поля магнитные моменты гадолиния в  $Gd_3Ni$  лежат преимущественно параллельно плоскости *bc* орторомбической элементарной ячейки. В литературе нет никаких свидетельств того, что атомы Ni в этом соединении обладают магнитным моментом. Из данных по намагниченности поликристаллического  $Gd_3Ni$  с использованием соотношения Максвелла (см. 1.1) при изменении магнитного поля от 0 до 5 Тл в окрестности температуры Нееля было получено значение  $\Delta S_m = -5$  Дж/(кг К) [128]. Как отмечалось в литературном обзоре (см. 1.2), магнитные свойства аморфных сплавов Gd-Ni были изучены в основном для концентрации Gd, близких к 67 ат.%. Данные о магнитном состоянии и магнитотепловых свойствах аморфного сплава Gd-Ni, содержащего 75 ат.% Gd, в литературе отсутствуют.

Для изучения влияния аморфизации на магнитные и магнитотепловые свойства нами были получены образцы сплава  $Gd_{75}Ni_{25}$  ( $Gd_3Ni$ ) с использованием двух методов: 1) методом спиннингования и 2) методом механической обработки кристаллического соединения в вибромельнице. Рентгеновские дифрактограммы для образцов, полученных с помощью закалки из расплава (БЗ) при разных линейных скоростях поверхности охлаждающего диска (35 и 50 м/с) и измельчения в шаровой мельнице (МА) в течении 20 часов, представлены на [рисунке 3.4](#). Здесь же

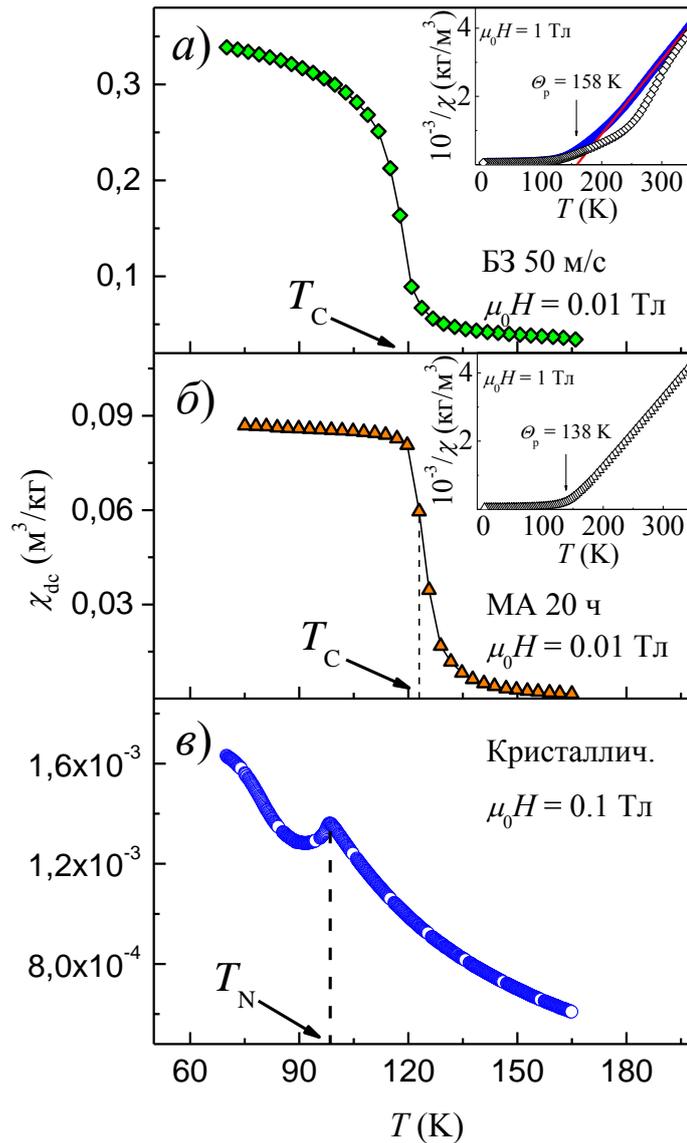
для сравнения показана дифрактограмма для поликристаллического соединения  $Gd_3Ni$ . Видно, что на дифрактограммах для быстрозакаленного и механоактивированного сплавов наблюдается широкий пик в диапазоне углов  $40^\circ < 2\theta < 55^\circ$ , что является признаком присутствия аморфной фазы в образцах. Несмотря на то, что исследуемые образцы находятся в основном в аморфном состоянии, на дифрактограммах были обнаружены рефлексы, соответствующие оксиду  $Gd_2O_3$ . При этом образец быстрозакаленного сплава, полученный при линейной скорости 35 м/с, содержит аморфную матрицу с небольшим количеством кристаллической фазы  $Gd_3Ni$  и оксида  $Gd_2O_3$ .



**Рисунок 3.4** – Дифрактограммы для поликристаллического, быстрозакаленных (БЗ) и механоактивированного (МА) образцов  $Gd_3Ni$ . Вертикальные линии указывают положения брэгговских пиков ромбической структуры, описываемой пространственной группой  $R\bar{3}m$ .

На [рисунке 3.5](#) показаны температурные зависимости магнитной восприимчивости образцов  $Gd_3Ni$  в кристаллическом и аморфном состояниях. Максимум на зависимости  $\chi(T)$  для кристаллического  $Gd_3Ni$  при  $T = 99$  К соответствует температуре Нееля, что согласуется с ранее опубликованными данными [122-127]. После аморфизации наблюдается существенное изменение магнитного состояния  $Gd_3Ni$ . На температурных зависимостях восприимчивости для быстрозакаленных образцов (БЗ 50 м/с) и подвергнутых обработке в вибромельнице (МА) наблюдается резкий спад при нагревании в окрестности температур 118 и 123 К, соответственно. Такое поведение резко контрастирует с

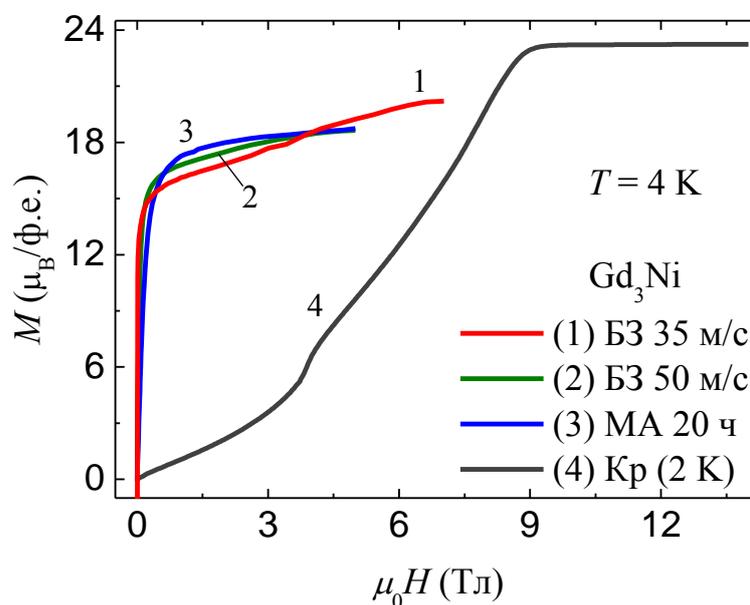
зависимостью  $\chi(T)$  для кристаллического образца и скорее характерно для ферромагнетиков. Каких-либо аномалий вблизи  $T = 294$  К, которые могут быть связаны с магнитным фазовым переходом в чистом Gd, выявлено не было. Выше 200 К зависимости  $\chi(T)$  для быстрозакаленного образца БЗ (35 м/с) и образца ВМ подчиняются закону Кюри-Вейсса (показано на вставках на [рисунке 2а,б](#)). Величины парамагнитной температуры Кюри определены как  $\theta_p = 158$  К и 138 К для образцов БЗ (35 м/с) и МА, соответственно, в то время как для соответствующего кристаллического соединения  $\theta_p = 57.9$  К [125]. Увеличенные значения  $\theta_p$  указывают на усиление положительных обменных взаимодействий в Gd<sub>3</sub>Ni после аморфизации. Эффективные магнитные моменты, рассчитанные на атом Gd, оценены как  $\mu_{\text{эфф}} = 8.09$  и 8.47  $\mu_B$  для образцов БЗ (35 м/с) и МА, соответственно. Эти значения немного превышают значение  $\mu_{\text{эфф}} = 7.94$   $\mu_B$  для свободного иона Gd<sup>3+</sup>, хотя для кристаллического соединения Gd<sub>3</sub>Ni также наблюдалось увеличенное значение  $\mu_{\text{эфф}}$  [121]. Необходимо отметить, что восприимчивость образца БЗ (50 м/с) не следует закону Кюри-Вейсса до  $\sim 270$  К (см. вставку на [рисунке 3.5а](#)). Это может быть связано с сохранением ближнего магнитного порядка в парамагнитной области. Отклонение восприимчивости от закона Кюри-Вейсса в широком интервале температур выше  $T_c$  было обнаружено для аморфного ферромагнетика Gd<sub>67</sub>Ni<sub>33</sub> [63]. Авторы связывали такое отклонение с наличием магнитных корреляций малого радиуса действия. Сохранение корреляций малой дальности до температур, превышающих температуру Нееля в 5 – 6 раз, наблюдалось в последнее время в некоторых кристаллических соединениях R<sub>3</sub>Ni и R<sub>3</sub>Co, где R = Gd и Tb [128].



**Рисунок 3.5** – Температурные зависимости  $dc$ -восприимчивости для аморфных (а, б) и кристаллического (в) образцов  $\text{Gd}_3\text{Ni}$ . На вставках показаны температурные зависимости обратной восприимчивости в поле  $H = 10$  кЭ для БЗ 35 м/с (заштрихованные круглые символы); БЗ 50 м/с (пустые круглые символы) и МА (пустые треугольники) сплавов.

Зависимости  $M(H)$ , представленные на [рисунке 3.6](#), показывают кардинальное изменение процесса намагничивания  $\text{Gd}_3\text{Ni}$  после аморфизации. В отличие от поликристаллического образца, в котором наблюдается индуцированный полем переход типа «спин-флоп», аморфный образец проявляет поведение, характерное для магнитомягких ферромагнетиков или ферримагнетиков. Для образца БЗ (35 м/с) на кривой намагничивания (кривая 1) наблюдается небольшая аномалия вблизи 4 Тл, которая связана с остаточной кристаллической фазой  $\text{Gd}_3\text{Ni}$ . Однако мы не наблюдали каких-либо аномалий на кривых намагничивания в этой области

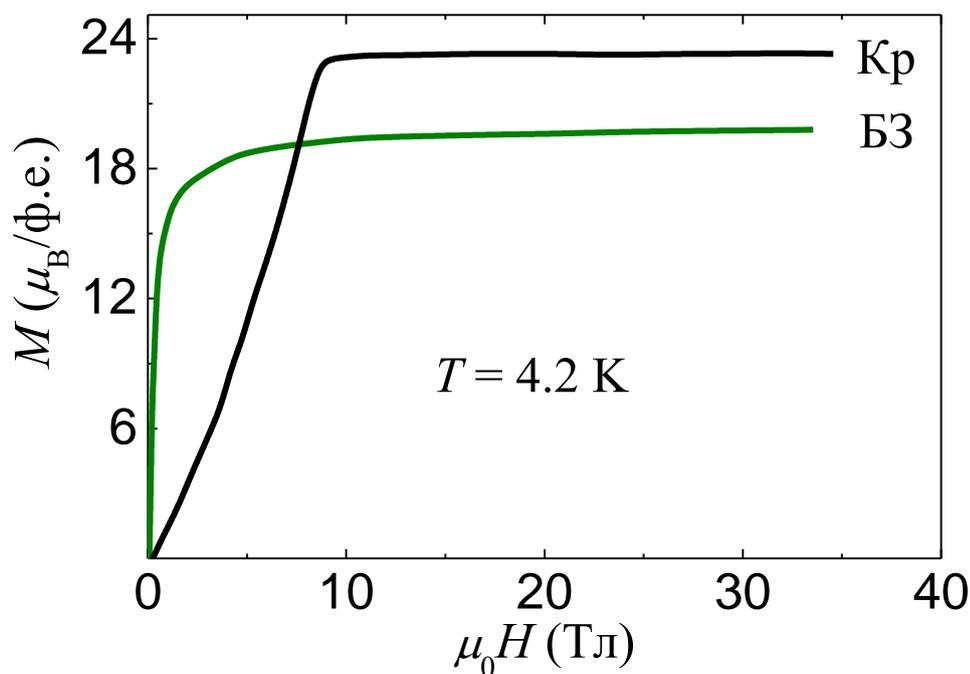
магнитных полей на образцах сплавов БЗ, полученных при большей скорости поверхности охлаждающего барабана (50 м/с), и после размола (МА).



**Рисунок 3.6** – Кривые намагничивания  $M(H)$  для аморфных сплавов  $\text{Gd}_3\text{Ni}$  при  $T = 4 \text{ K}$  по сравнению с кривой намагничивания для поликристаллического соединения  $\text{Gd}_3\text{Ni}$  при  $T = 2 \text{ K}$  [129].

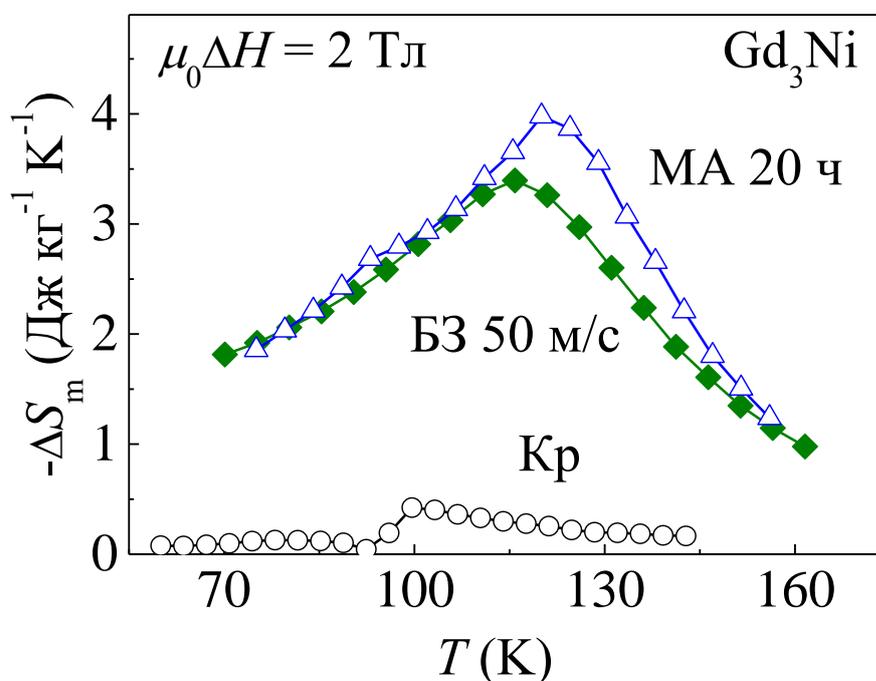
Для того, чтобы достоверно определить намагниченность насыщения и убедиться в отсутствии каких-либо аномалий в области магнитных полей около 9 Тл, где кристаллическое соединение  $\text{Gd}_3\text{Ni}$  достигает своего магнитного насыщения, были проведены измерения намагниченности в сильных импульсных магнитных полях с индукцией до 34 Тл при температуре  $T = 4.2 \text{ K}$  (рисунок 3.7). В аморфном образце, как и в кристаллическом аналоге, намагниченность достигает насыщения в магнитном поле выше 9 Тл. Из кривых намагничивания, представленных на рисунке 3.7, следует, что в расчете на формульную единицу  $\mu_{\text{ф.е.}}$  намагниченность достигает  $23.3 \mu_B$  и  $19.8 \mu_B$  для кристаллического и аморфного БЗ (50 м/с) образцов, соответственно. Предполагая, что в кристаллическом  $\text{Gd}_3\text{Ni}$  атомы никеля не несут магнитный момент, получаем магнитный момент в насыщении, рассчитанный на атом  $\text{Gd}$   $\mu_S^{\text{Gd}} = 7.77 \mu_B$ . Это значение несколько выше, чем величина  $\mu_S^{\text{Gd}} = 7.63 \mu_B$  для металлического гадолиния [118], 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 [130,131], меньшее значение магнитного момента насыщения в быстрозакаленном образце (рисунок 3.7) указывает на существование индуцированного магнитного момента на атомах Ni. Оценка из данных высокополевой намагниченности дает значение магнитного момента на атомах никеля  $\mu_{Ni}$  равное  $1.2 \mu_B$ . В кристаллических соединениях Gd-Ni с помощью измерений рентгеновского магнитного кругового дихроизма также было выявлено наличие небольшого магнитного момента на атомах Ni, направленного в противоположную сторону по отношению к магнитному моменту Gd [132,133]. Было показано, что величина момента на атомах никеля уменьшается с увеличением концентрации гадолиния ( $\sim 0.2 \mu_B$  для  $GdNi_2$  [132] и  $\sim 0.1 \mu_B$  для  $GdNi$  [133]). Согласно этим данным,  $3d$  зона никеля в эти соединения не заполнена полностью. Следует также отметить, что из анализа результатов измерений при температуре 10 К комптоновского профиля рассеяния циркулярно-поляризованного синхротронного излучения на образцах аморфного сплава  $Gd_{50}Ni_{50}$  [62] было сделано заключение, что атомы Ni в этом сплаве обладают значительно большим магнитным моментом ( $\mu_{Ni} \approx 0.55 \mu_B$ ). Кроме того, на существование магнитного момента на атомах никеля до  $0.61 \mu_B$  указывают данные о поведении спонтанной объемной магнитострикции в аморфном сплаве  $Gd_{67}Ni_{33}$  с более высокой концентрацией гадолиния [40].



**Рисунок 3.7** - Изотермы намагниченности аморфного БЗ (50 м/с) и поликристаллического образцов  $Gd_3Ni$  в импульсных магнитных полях при  $T = 4.2 \text{ К}$ .

Температурные зависимости  $-\Delta S_m$ , рассчитанные из серии температурных зависимостей  $M(T)$ , измеренных в различных магнитных полях, представлены на **рисунке 3.8**. Принимая во внимание изменение магнитного состояния сплава после аморфизации, проявляющееся в увеличении намагниченности в малых магнитных полях, следовало ожидать повышения магнитокалорических характеристик в данной области полей для аморфных сплавов. Действительно, максимальные значения  $|\Delta S_m|$  при  $\mu_0 \Delta H = 2$  Тл составили  $3.4 \text{ Дж кг}^{-1} \text{ К}^{-1}$  для быстрозакаленного образца БЗ (50 м/с) и  $4.0 \text{ Дж кг}^{-1} \text{ К}^{-1}$  для механоактивированного образца МА. Эти значения более чем в 8 раз превышают значение  $|\Delta S_m|$  для кристаллического соединения  $\text{Gd}_3\text{Ni}$  при таком же изменении магнитного поля. Оценка значений RCP для образцов БЗ (50 м/с) и МА дает  $273 \text{ Дж/кг}$  и  $259 \text{ Дж/кг}$ , соответственно, что в 20 раз больше, чем для их кристаллического аналога.



**Рисунок 3.8** – Температурные зависимости изменения магнитной энтропии для аморфных сплавов  $\text{Gd}_3\text{Ni}$  в сравнении с их поликристаллическим аналогом при изменении магнитного поля  $\mu_0 \Delta H = 2$  Тл.

Таким образом, аморфизация антиферромагнитного соединения  $\text{Gd}_3\text{Ni}$  кардинальным образом изменила его магнитное состояние и магнитотепловые свойства.

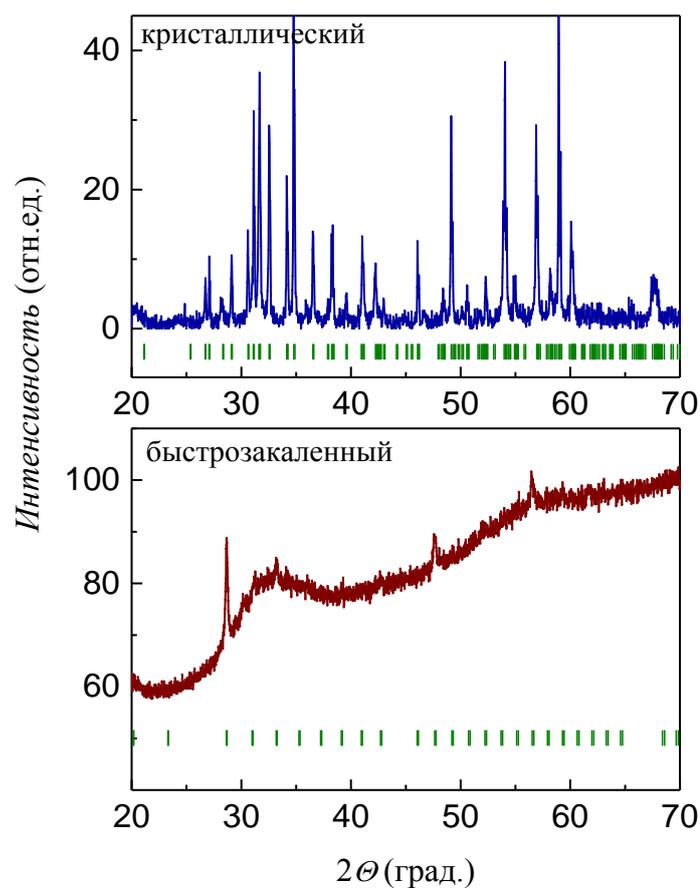
### 3.3 Влияние аморфизации на магнитное состояние, магнитокалорический эффект и физические свойства $Gd_3Co$

Как отмечалось в обзоре, согласно фазовой диаграмме Gd-Co соединение  $Gd_3Co$  обладает максимальным содержанием гадолиния. Благодаря низкой температуре плавления ( $\sim 780$  °C) и близости к эвтектическому составу (35.8-36.8 ат. % Co) [134-136], это соединение путем быстрой закалки из расплава, как и  $Gd_3Ni$ , может получено в аморфном состоянии.

Влияние аморфизации  $Gd_3Co$  в настоящей работе было изучено с помощью измерений *ac*-восприимчивости, намагниченности в стационарных и импульсных магнитных полях, а также с помощью измерений теплоемкости и электрического сопротивления.

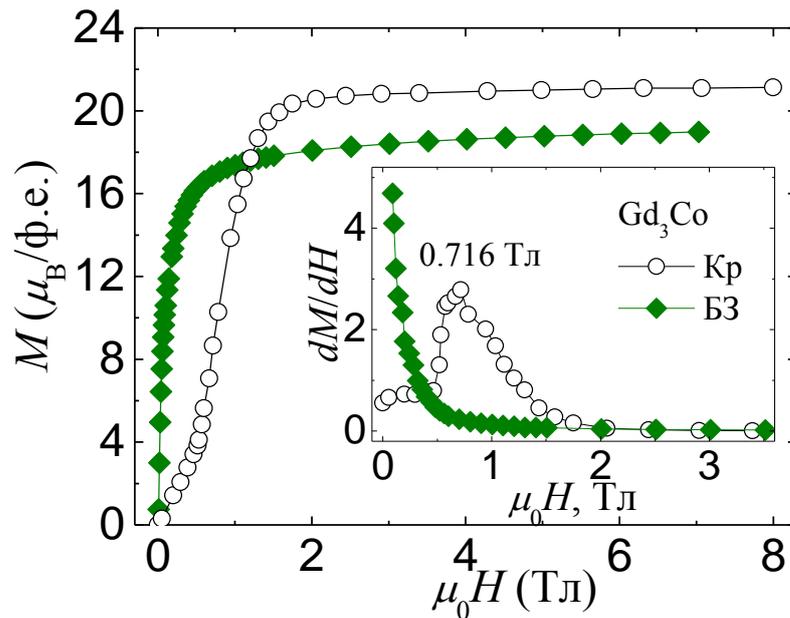
#### 3.3.1 Индуцированный аморфизацией переход от антиферромагнитного состояния к ферромагнитному в $Gd_3Co$

Рентгеновские дифрактограммы для поликристаллического соединения и быстрозакаленной ленты  $Gd_3Co$  представлены на [рисунке 3.9](#). Кристаллическое соединение имеет структуру типа Fe<sub>3</sub>C (пространственная группа *Pnma*) с параметрами решетки:  $a = 7.022$  Å,  $b = 9.497$  Å,  $c = 6.299$  Å, которые находятся в согласии с ранее опубликованными данными [138]. Образец, полученный методом быстрой закалки из расплава, в основном находится в аморфном состоянии. Это видно по присутствию на дифрактограмме широкого максимума в области углов  $2\theta \approx 33^\circ$ . Тем не менее, как в кристаллическом, так и в быстрозакаленном образцах было обнаружено небольшое количество (не более 6 %) кристаллической фазы оксида гадолиния  $Gd_2O_3$  в кубической (пространственная группа  $Ia\bar{3}$ ) и моноклинной (пространственная группа *C2m*) формах. Брэгговские рефлексы в быстрозакаленном образце относятся, главным образом, к кубической фазе  $Gd_2O_3$  с параметром решетки  $a = 10.790$  Å, при этом некоторые следы моноклинной фазы  $Gd_2O_3$  также присутствуют в этом образце.



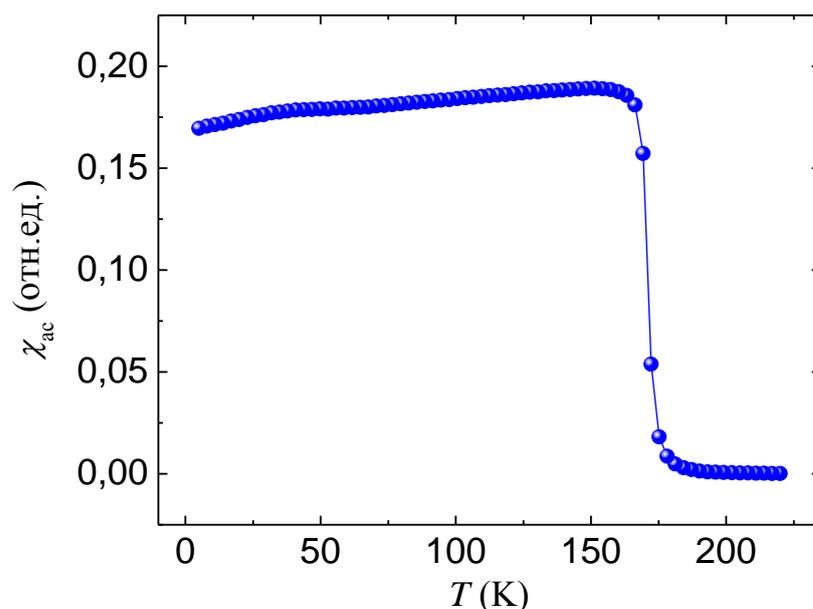
**Рисунок 3.9** – Дифрактограммы для кристаллического (верхний рисунок) и быстрозакаленного (нижний рисунок) образцов  $Gd_3Co$ . Для кристаллического образца вертикальные линии указывают положения брэгговских рефлексов, соответствующие пространственной группе  $R\bar{3}m$ . Для быстрозакаленного образца вертикальные линии указывают положения рефлексов, соответствующих кубической фазе  $Gd_2O_3$  (пространственная группа  $Ia\bar{3}$ ).

В кристаллическом состоянии соединение  $Gd_3Co$  является антиферромагнетиком с температурой Нееля  $T_N = 130$  К, которая соответствует полученным ранее данным  $T_N \sim (127-132)$  К [123,137-140]. Кроме того, атомы кобальта в этом соединении не обладают магнитным моментом [137]. Как показано на [рисунке 3.10](#), при увеличении магнитного поля до критического значения  $\mu_0 H_{кр} \sim 0.72$  Тл происходит резкий рост намагниченности. Согласно ранее выполненным измерениям на монокристаллическом образце [140,141] такой рост намагниченности обусловлен фазовым переходом 1-го рода вдоль  $b$  и  $c$  осей орторомбической ячейки кристалла. При увеличении магнитного поля выше 2 Тл намагниченность  $Gd_3Co$  достигает насыщения.



**Рисунок 3.10** - Полевые зависимости намагниченности быстрозакаленного и кристаллического  $Gd_3Co$  при температуре  $T = 4$  К в расчете на формульную единицу. На вставке показана полевая зависимость дифференциальной восприимчивости.

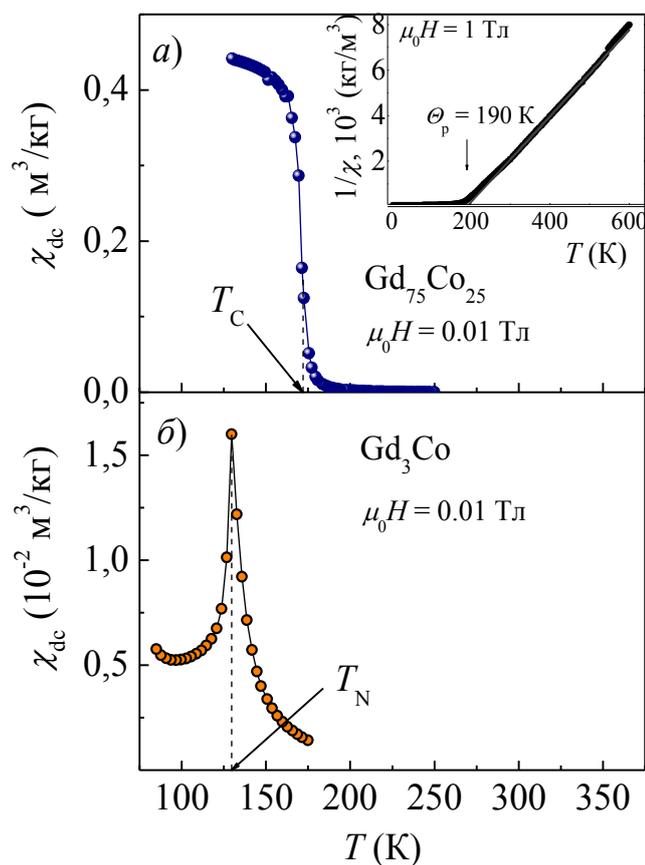
Для того, чтобы охарактеризовать магнитное состояние быстрозакаленного сплава  $Gd_3Co$ , сначала мы провели измерения температурной зависимости  $ac$ -восприимчивости (показана на [рисунке 3.11](#)). Резкое падение реальной части  $ac$ -восприимчивости в окрестности  $T = 172$  К при нагревании указывает на температуру Кюри сплава. Мы не наблюдали каких-либо аномалий в районе  $T = 130$  К, связанных с температурой Нееля кристаллического соединения  $Gd_3Co$ . Ферромагнитное поведение  $ac$ -восприимчивости с температурой, резкое увеличение намагниченности в малых полях, а также увеличенное (приблизительно на 30 %) значение температуры магнитного упорядочения свидетельствуют о кардинальных изменениях магнитного состояния  $Gd_3Co$  после аморфизации.



**Рисунок 3.11** – Температурная зависимость действительной части *ac*-восприимчивости для быстрозакаленного сплава  $Gd_3Co$ .

На [рисунке 3.12](#) приведены температурные зависимости восприимчивости для быстрозакаленного (*a*) и кристаллического (*б*)  $Gd_3Co$  в магнитном поле 0.01 Тл. Увеличенное значение температуры упорядочения для аморфного сплава, по сравнению с кристаллическим аналогом, говорит об усилении обменного взаимодействия в образце, полученном быстрой закалкой. Следует отметить, что более высокие значения температуры магнитного упорядочения были также получены ранее для аморфной пленки такого же состава  $Gd_{75}Co_{25}$ , полученной высокоскоростным распылением ( $T_c = 145$  К [142]), а также для быстрозакаленного на диск сплава  $Gd_{71}Co_{29}$  ( $T_c = 166$  К [50]). В то же время, для других быстрозакаленных сплавов  $R_3Co$  ( $R = Nd, Tb, Dy$ ) [52,143] получены значения температуры Кюри, близкие к температурам магнитного упорядочения их поликристаллических аналогов [144-147]. Можно предположить, что увеличение температуры Кюри в аморфном сплаве  $Gd_3Co$  обусловлено появлением магнитного момента на атомах кобальта и, как следствие, увеличением энергии обменного взаимодействия. Подтверждением этого предположения служат представленные на [рисунке 3.10](#) результаты наших измерений намагниченности аморфного и кристаллического образцов. Как следует из наших данных, в состоянии магнитного насыщения магнитный момент, рассчитанный на атом гадолиния, для быстрозакаленного сплава 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

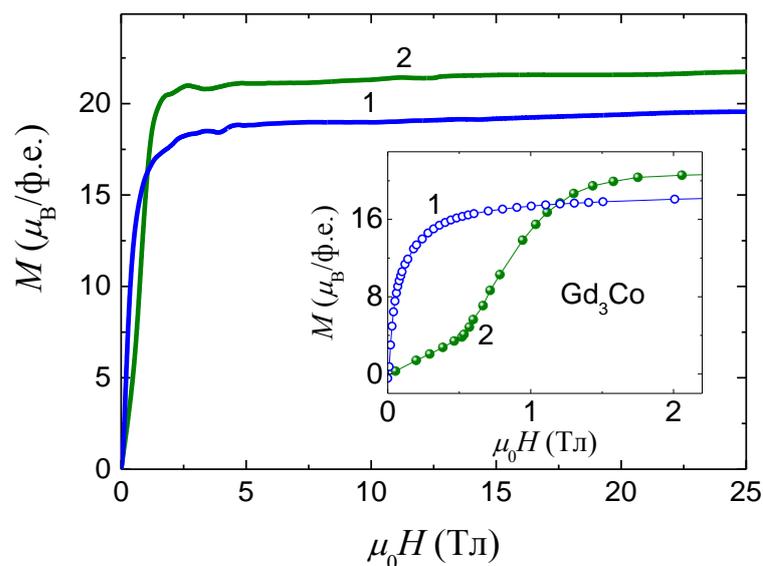
теоретическим значением  $gJ\mu_B = 7 \mu_B$ . Как и в рассмотренном выше случае  $Gd_3Ni$ , меньшее значение магнитного момента Gd, полученное в аморфном сплаве, может быть связано с возникновением магнитного момента на атомах  $3d$  металла, в данном случае кобальта, под действием эффективного поля со стороны подсистемы гадолиния. Оценка величины индуцированного момента на атомах Co из данных по намагниченности быстрозакаленного сплава  $Gd_{75}Co_{25}$  дала значение около  $1.62 \mu_B$  без учета возможного вклада от поляризации электронов проводимости. Это предположение подтверждается результатами измерения магнитной восприимчивости в парамагнитной области (см. вставку на рисунке 3.12а), согласно которым величина эффективного магнитного момента в расчете на атом Gd составляет  $8.66 \mu_B$ , что заметно превышает значение  $\mu_{эфф} = 7.94 \mu_B$  для свободного иона  $Gd^{3+}$ .



**Рисунок 3.12** – Температурные зависимости восприимчивости для аморфного сплава  $Gd_{75}Co_{25}$  (а) и кристаллического соединения  $Gd_3Co$  (б). На вставке показана температурная зависимость обратной восприимчивости для аморфного образца

Вместе с повышением температуры магнитного упорядочения, аморфизация приводит к росту парамагнитной температуры Кюри от  $\theta_p = (151-166.5)$  К для кристаллического соединения [137,148] до  $\theta_p = 190$  К (см. вставку на рисунке 3.12a) для быстрозакаленного сплава Gd<sub>3</sub>Co. Принимая во внимание, что парамагнитная температура Кюри характеризует среднее алгебраической суммы энергий обменных взаимодействий между локализованными моментами [149], наблюдаемое повышенное значение  $\theta_p$  в Gd<sub>3</sub>Co после аморфизации указывает на увеличение положительных обменных взаимодействий.

Для того, чтобы проверить предположение о том, что аморфизация Gd<sub>3</sub>Co приводит к снижению суммарной намагниченности, мы измерили кривые намагничивания для быстрозакаленного и кристаллического образцов Gd<sub>3</sub>Co в импульсных магнитных полях до 25 Тл (представлены на рисунке 3.13). Увеличение магнитного поля до столь больших значений показывает, что намагниченность обоих образцов достигает насыщения, в то время как очевидная разница в намагниченности аморфного и кристаллического образцов сохраняется. Для кристаллического Gd<sub>3</sub>Co магнитный момент, рассчитанный на формульную единицу (ф.е.), в насыщении достигает 21.7  $\mu_B$ /ф.е., откуда магнитный момент на один атом гадолиния  $\mu_{Gd} = 7.23 \mu_B$ , предполагая нулевой магнитный момент на атомах Co. Значение  $\mu_{Gd}$  немного превышает теоретическое значение  $gJ\mu_B = 7 \mu_B$  для свободного иона Gd<sup>3+</sup>, но лежит в пределах  $\mu_{Gd} = 6.95-7.30 \mu_B$ , известных из литературы для Gd<sub>3</sub>Co [128,140,141]. В отличие от кристаллического образца, магнитный момент насыщения на формульную единицу для быстрозакаленного образца оказывается 19.4  $\mu_B$ /ф.е., т.е. заметно ниже ожидаемого значения  $3gJ\mu_B = 21 \mu_B$ /ф.е. Заниженное значение магнитного момента, отнесенного на формульную единицу, по-видимому, связано с наличием магнитного момента атомов Co ( $\mu_{Co} \sim 1.6 \mu_B$ ), ориентированного в противоположном направлении по отношению к магнитному моменту Gd, как и в других интерметаллидах типа R-T с тяжелыми редкоземельными элементами R. Поэтому магнитное состояние аморфного сплава Gd<sub>3</sub>Co можно охарактеризовать как ферримагнитное. Стоит отметить, что в работе [40] сообщалось о существовании магнитного момента  $\mu_{Co} = 0.85 \mu_B$  на атомах Co в аморфном сплаве Gd<sub>65</sub>Co<sub>35</sub>.



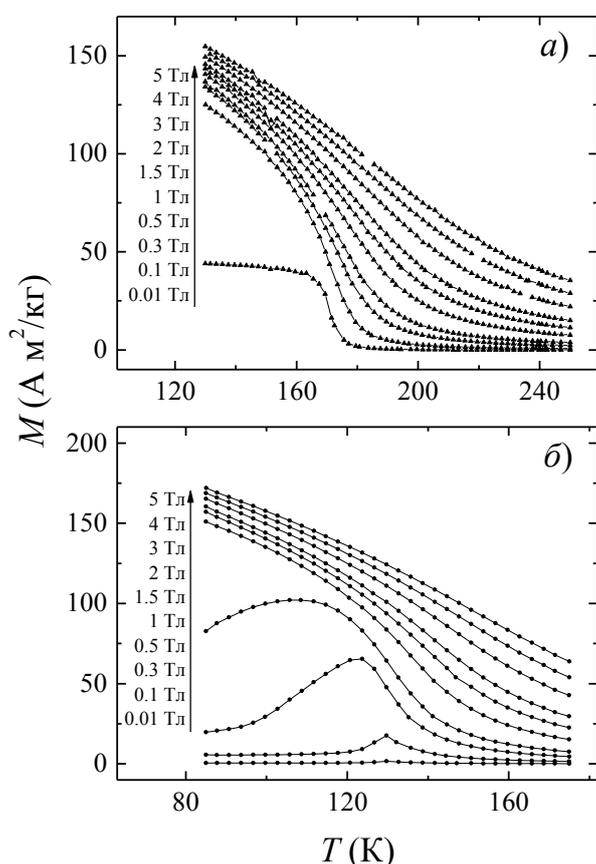
**Рисунок 3.13** - Кривые намагничивания для аморфного (кривая 1) и поликристаллического (кривая 2) образцов  $Gd_3Co$ , измеренных в импульсных магнитных полях при  $T = 4.2$  К. На врезке показаны зависимости  $M(H)$ , полученные в постоянных полях с использованием SQUID-магнитометра при  $T = 2$  К.

К появлению магнитного момента на атомах Co после перестройки локальной атомной структуры в быстрозакаленном сплаве  $Gd_3Co$  может привести сочетание нескольких причин: а) снижение переноса электронной плотности с атомов Gd на атомы кобальта, которое происходит из-за различий в электроотрицательности; б) изменение в плотности электронных состояний (DOS) на уровне Ферми в связи с локальным разупорядочением атомов [150]; в) уменьшение длины свободного пробега электронов проводимости (локализация носителей); г) возможные эффекты кластеризации. Наличие магнитного момента на атомах Co дает дополнительный вклад в обменную энергию благодаря вовлечению  $3d$ -электронов Co в обменные взаимодействия и  $3d$ - $5d$  гибридизации. По-видимому, как и в кристаллических соединениях R-Co, магнитное упорядочение в быстрозакаленном  $Gd_3Co$  является следствием обменного взаимодействия типа  $4f$ - $5d$ - $3d$ - $5d$ - $4f$  и гибридизации  $3d$  электронов кобальта и  $5d$  электронов гадолиния [131]. Как показано в работе [151], величина обменного взаимодействия Gd-Co в аморфных сплавах возрастает с увеличением концентрации Gd. Из-за высокого значения спинового магнитного момента Gd ( $S = 7/2$ ) магнитный момент на атомах Co появляется в результате влияния обменного поля, действующего со стороны  $4f$ -электронов гадолиния. Отсутствие разницы в температурах магнитного упорядочения для других

интерметаллидов  $R_3Co$  может быть связано с их более низкими значениями спинового магнитного момента.

### 3.3.2 Магнитокалорический эффект, теплоемкость и электрическое сопротивление сплава $Gd_3Co$ после аморфизации

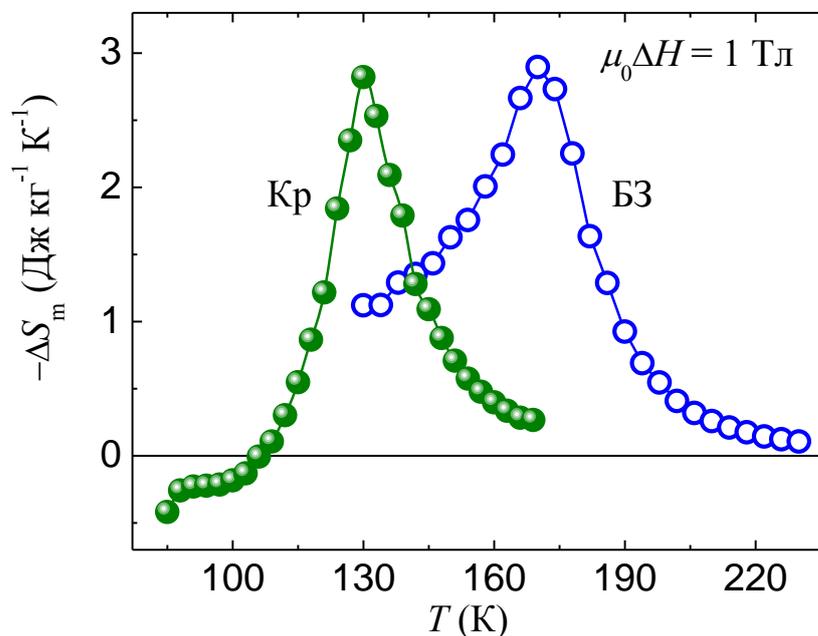
Для исследования влияния быстрой закалки на магнитотепловые свойства были проведены измерения намагниченности и теплоемкости поликристаллического образца соединения  $Gd_3Co$ , а затем быстрозакаленного образца того же состава. С помощью СКВИД магнитометра нами были проведены измерения температурных зависимостей намагниченности вблизи их температур Кюри, которые представлены на [рисунке 3.14](#).



**Рисунок 3.14** - Температурные зависимости намагниченности (а) быстрозакаленного сплава  $Gd_{75}Co_{25}$  и (б) поликристаллического образца  $Gd_3Co$ , измеренные в различных магнитных полях.

Результаты расчета изотермического изменения магнитной энтропии  $-\Delta S_m$  при изменении индукции магнитного поля от 0 до 1 Тл представлены на [рисунке 3.15](#). Как видно, максимальные значения  $-\Delta S_m$  близки для быстрозакаленного и кристаллического образца  $Gd_3Co$ . Однако для быстрозакаленного образца получено в два раза большее значение хладопроизводительности ( $q$ ), которая является мерой удельной охлаждающей способности материала ( $q = 110$  Дж/кг для аморфного

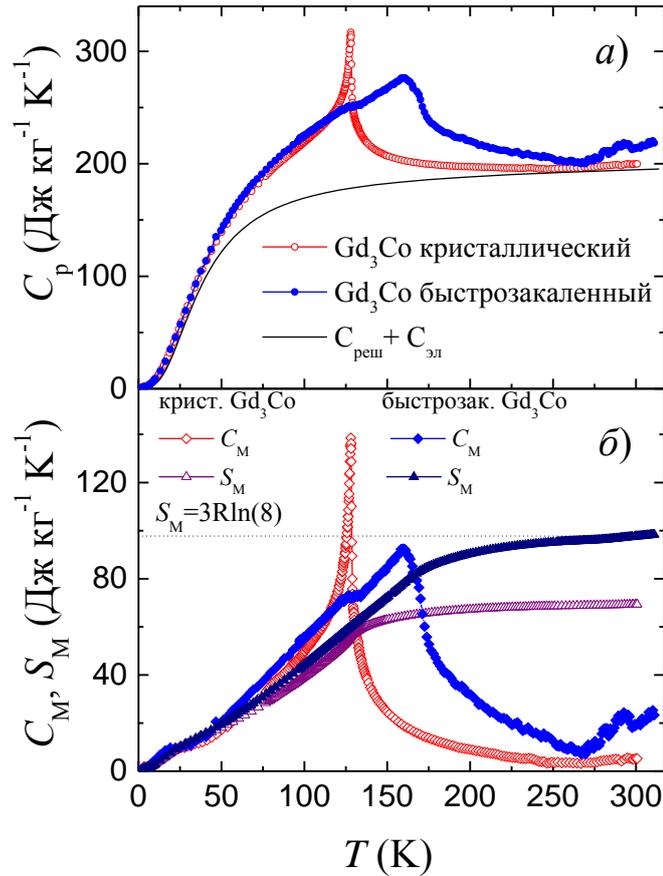
сплава по сравнению с  $q = 55$  Дж/кг для кристаллического). Ниже  $T = 106$  К в кристаллическом соединении  $Gd_3Co$  наблюдаются положительные значения  $\Delta S_m$ , что характерно для антиферромагнетиков.



**Рисунок 3.15** – Температурные зависимости изменения магнитной энтропии для аморфного и кристаллического  $Gd_3Co$  при изменении магнитного поля 0 – 1 Тл.

Впервые нами были проведены измерения теплоемкости быстрозакаленного сплава  $Gd_{75}Co_{25}$  в диапазоне температур 1.8-300 К. На [рисунке 3.16a](#) показаны результаты измерений теплоемкости в единицах Дж кг<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup>. Удельная теплоемкость и энтропия, отнесенные на единицу массы, используются для более корректного сравнения результатов, поскольку в быстрозакаленном образце, хотя и в небольшом количестве, но присутствует оксид гадолиния, а основная аморфная фаза из-за этого обеднена гадолинием. 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. На зависимости  $C_p(T)$  для быстрозакаленного сплава  $Gd_{75}Co_{25}$  также наблюдаются небольшие аномалии вблизи  $T \sim 130$  К и  $T \sim 295$  К. Первая такая особенность при 130 К указывает на сохранение небольшого количества кристаллической фазы

$Gd_3Co$  в быстрозакаленном образце, вторая может быть связана с появлением небольших включений (кластеров) чистого  $Gd$  в процессе кристаллизации. При измерении температурных зависимостей намагниченности в постоянном поле и  $ac$ -восприимчивости следов чистого  $Gd$  и  $Gd_3Co$  не было обнаружено (см. выше). По-видимому, различие связано с тем, что при измерении температурной зависимости удельной теплоемкости с помощью адиабатического калориметра образец имел довольно большую массу  $\sim 500$  мг, поэтому в измерительную ячейку (капсулу) могли попасть неоднородные по составу ленты быстрозакаленного образца. Для магнитных измерений отбирались тонкие «ворсинки» общей массой не более 10 мг. Следует отметить, что кристаллические фазы из-за их небольшого количества не были обнаружены в быстрозакаленном образце с использованием рентгеновской дифракции. Стоит упомянуть, что растянутый магнитный переход был обнаружен также при исследовании быстрозакаленного сплава  $Gd_{65}Co_{35}$  [36]. Авторы этой работы указывают на то, что, несмотря на кажущуюся простую магнитную структуру, данные теплоемкости свидетельствуют о том, что магнитный фазовый переход в аморфных сплавах отличается от магнитного фазового превращения в кристаллическом состоянии, а причины уширения магнитного перехода выходят за пределы простой модели случайной локальной магнитной анизотропии.



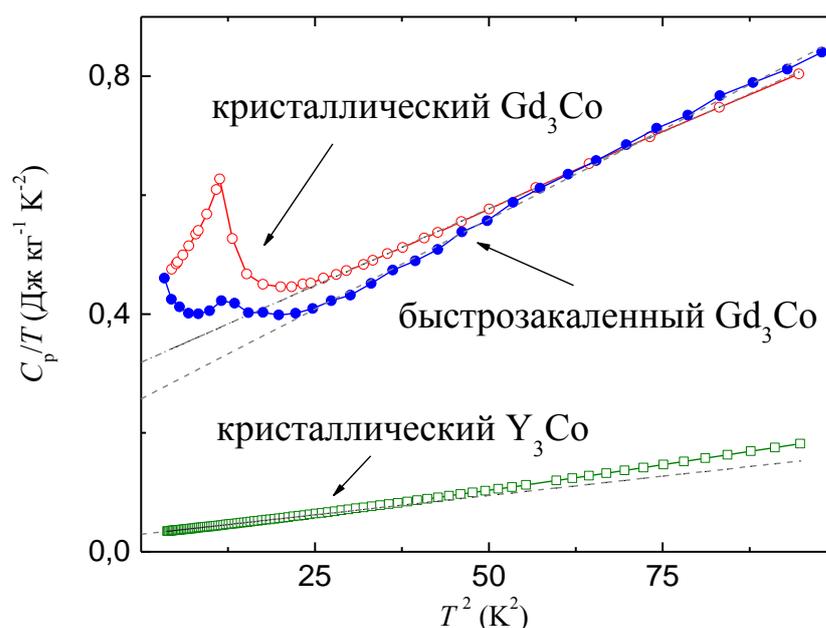
кристаллического образцов  $Gd_3Co$ . Сплошная линия соответствует расчетному значению суммы решеточного и электронного вкладов; (б) температурные зависимости магнитных вкладов в теплоемкость и магнитной энтропии для  $Gd_3Co$  в быстрозакаленном и кристаллическом состояниях, штриховой линией показана теоретическая максимальная величина  $S_{\text{маг}}^{\text{теор}}$ .

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

$$C_p(T) = C_{\text{эл}} + C_{\text{реш}} + C_{\text{маг}} = \gamma T + 9Rn \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx + C_{\text{маг}}(T), \quad (3.1)$$

где  $R = 8.3144598(48)$  Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная,  $n$  представляет собой число атомов в формульной единице (в нашем случае  $n = 4$ ) и  $\Theta_D$  – температура Дебая. Аппроксимируя к  $T = 0$  прямолинейные части зависимостей на графике  $C_p/T$  от  $T^2$ , представленного на рисунке 3.17, 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  $Gd_3Co$ . Для сравнения, на этом же графике добавлены низкотемпературные данные для изоструктурного парамагнитного соединения  $Y_3Co$ , заимствованные из

работ [152,153]. Существенно завышенное значение  $\gamma$  (примерно на порядок) для кристаллического соединения  $Gd_3Co$ , по сравнению с  $Y_3Co$  ( $\gamma = 29.7$  мДж кг<sup>-1</sup> К<sup>-2</sup>), является результатом спиновых флуктуаций, индуцированных в подсистеме  $d$ -электронов со стороны обменного  $f-d$  взаимодействия [153]. Поэтому уменьшенное значение коэффициента  $\gamma$ , полученное нами для аморфного сплава  $Gd_3Co$ , указывает на снижение вклада от спиновых флуктуаций из-за появления магнитного момента на атомах кобальта. Как видно из рисунка 3.17, на графиках зависимостей  $C_p/T$  от  $T^2$  для обоих образцов  $Gd_3Co$  обнаружены аномалии при  $T \sim 3-4$  К. Эти аномалии обусловлены присутствием в образцах оксида гадолиния  $Gd_2O_3$  моноклинной сингонии, обладающего ниже  $T \sim 3.7$  К антиферромагнитным упорядочением [154]. Кроме того, увеличение величины  $C_p/T$  для быстрозакаленного образца при дальнейшем понижении температуры, по-видимому, связано с присутствием оксида гадолиния  $Gd_2O_3$  кубической сингонии, проявляющего пик на зависимости  $C_p(T)$  около 2 К [155].



**Рисунок 3.17** - Зависимости  $C_p/T$  от  $T^2$  для поликристаллического и быстрозакаленного образцов  $Gd_3Co$ , а также для парамагнитного соединения  $Y_3Co$ .

Для расчета решеточной части  $C_{реш}$  использовалось значение характеристической температуры Дебая  $\theta_D = 157$  К, полученное из данных измерений скорости звука и термического расширения в кристаллическом соединении  $Gd_3Co$  [139]. Электронный вклад  $C_{эл} = \gamma T$  вычислен с использованием значения  $\gamma = 15$  мДж моль<sup>-1</sup> К<sup>-2</sup> или  $29.7$  мДж кг<sup>-1</sup> К<sup>-2</sup>, полученного из

низкотемпературного участка зависимости  $C_p/T$  ( $T^2$ ) для парамагнетика  $Y_3Co$  [153]. Немагнитный вклад [ $C_{эл}(T) + C_{реш}(T)$ ] представлен на **Рис. 3.16а** сплошной линией.

После вычитания из полной теплоемкости  $C_p(T)$  решеточного и электронного вкладов мы получили магнитный вклад в теплоемкость. Температурные зависимости  $C_{маг}(T)$ , а также магнитного вклада в энтропию  $S_{маг}$  для быстрозакаленного и кристаллического  $Gd_3Co$  представлены на **рисунке 3.16б**.

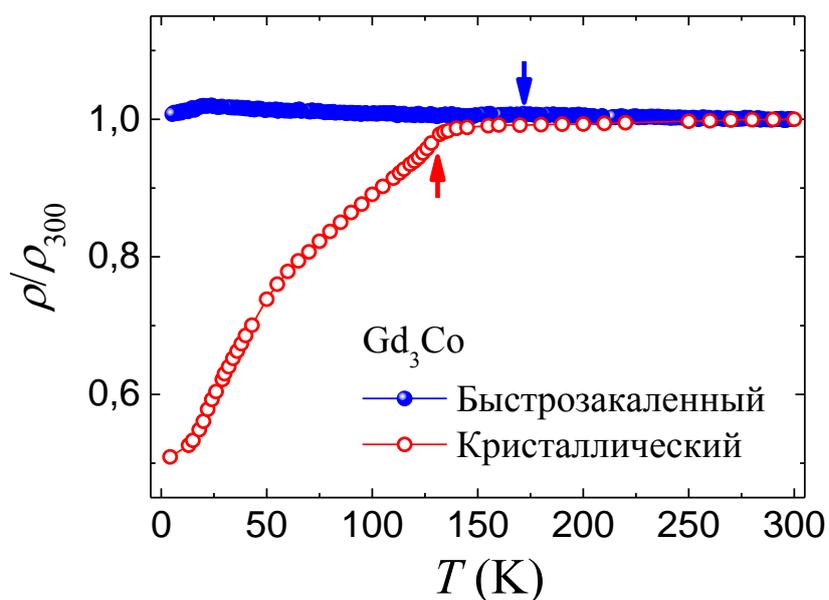
Существенный магнитный вклад в теплоемкость наблюдается выше температур магнитного упорядочения в обоих образцах, что связано с сохранением ближнего магнитного порядка в парамагнитном состоянии. Стоит отметить, что, по данным измерений нейтронной дифракции [129] для кристаллических соединений  $Tb_3Co$  и  $Tb_3Ni$ , короткодействующие магнитные корреляции сохраняются до температур, превышающих температуру Нееля более чем в 5-6 раз. Причиной этого, по мнению авторов работы [129], являются особенности кристаллической структуры и обменных взаимодействий. Было сделано предположение, что энергия обменного взаимодействия типа  $4f-5d-5d-4f$  в гофрированных слоях, расположенных перпендикулярно оси  $a$  орторомбической ячейки, выше, чем взаимодействие между слоями  $4f-5d-3d-5d-4f$  типа, которое осуществляется с участием  $3d$ -электронов переходного металла. Величина пика  $\Delta C_{маг}(T_N) = 138.5 \text{ Дж кг}^{-1} \text{ К}^{-1}$  для кристаллического соединения оказалась завышена, по сравнению со

значением  $\Delta C_{маг}(T_N) = 3\nu N_A \cdot 5 \frac{J(J+1)}{J^2 + (J+1)^2} k_B = 113.9 \text{ Дж кг}^{-1} \text{ К}^{-1}$ , рассчитанным

согласно теории среднего поля при  $T = T_N$  [156] и в предположении, что магнитным моментом обладают только атомы гадолиния. Интегрирование  $C_{маг}(T)/T$  дает магнитный вклад  $S_{маг}$  в общую энтропию. Величина  $S_{маг}(T) = 56.1$  и  $84.0 \text{ Дж кг}^{-1} \text{ К}^{-1}$  для кристаллического и быстрозакаленного  $Gd_3Co$ , соответственно. Для обоих образцов магнитная энтропия при соответствующих температурах упорядочения оказалась существенно ниже максимального теоретического значения  $S_{маг}^{теор} = 3R \ln(2J+1) = 97.7 \text{ Дж кг}^{-1} \text{ К}^{-1}$  для полностью разупорядоченного состояния и также при условии, что магнитным моментом обладают только атомы гадолиния (отмечено на **рисунке 3.16б** пунктирной линией). Заниженное значение  $S_{маг}(T)$  при  $T = T_C$ , полученное для быстрозакаленного сплава, как и для кристаллического аналога, обусловлено сохранением ближнего порядка выше температуры упорядочения. Однако более высокое значение  $S_{маг}$  для быстрозакаленного образца,

по-видимому, связано с изменениями локальной атомной структуры и с появлением индуцированного магнитного момента кобальта в аморфном сплаве, который отсутствует в кристаллическом соединении.

Температурные зависимости относительного электрического сопротивления  $\rho(T)/\rho_{300}$  для быстрозакаленного и кристаллического образцов  $Gd_3Co$ , измеренные в отсутствие магнитного поля, представлены на [рисунке 3.18](#). Абсолютное значение удельного электрического сопротивления для быстрозакаленного сплава при комнатной температуре оказывается примерно в три раза выше, чем для кристаллического образца (приблизительно 480 мкОм·см и 150 мкОм·см, соответственно), что обычно наблюдается после аморфизации [157,158]. 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 ( $TKC \equiv \alpha \equiv \rho^{-1} d\rho/dT$ ) и отсутствие изменений, связанных с магнитным упорядочением, по-видимому, являются следствием локализации носителей заряда и 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 [159], которое гласит о наличии корреляции между знаком ТКС и величиной удельного электрического сопротивления при комнатной температуре. Согласно этому правилу, металлические сплавы, удельное сопротивление которых превосходит значение 150 мкОм·см, обладают отрицательными значениями ТКС, а сплавы с меньшим сопротивлением имеют положительный знак ТКС. Как следует из [рисунка 3.18](#), при охлаждении образца быстрозакаленного сплава  $Gd_3Co$  ниже температуры 20 К удельное сопротивление демонстрирует положительное значение ТКС. Такое изменение знака в ТКС может быть связано с конкуренцией между упругим и неупругим рассеянием при изменении температуры [157].

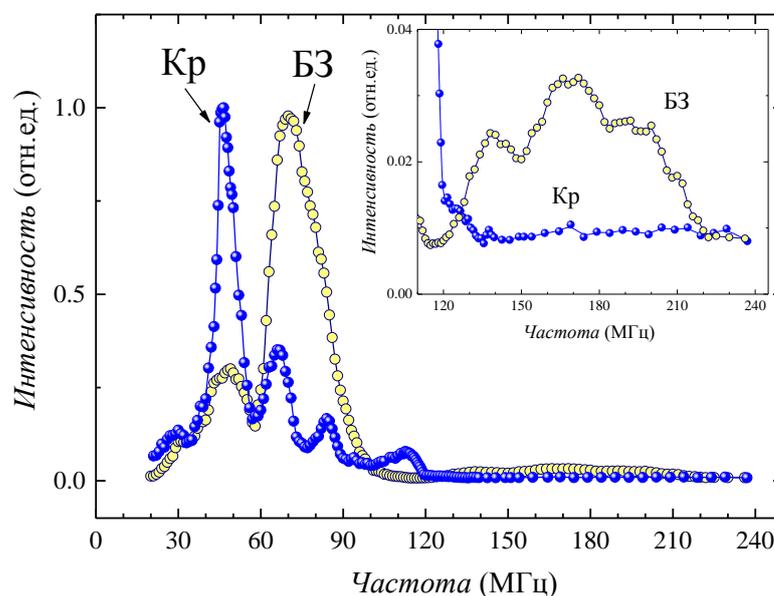


**Рисунок 3.18** – Температурные зависимости электропроводности для аморфного и кристаллического  $Gd_3Co$ . Стрелками показаны температуры магнитного упорядочения.

### 3.3.3 Исследование влияния аморфизации $Gd_3Co$ с помощью ЯМР спектроскопии

Из-за сильного поглощения нейтронов гадолинием и его большой концентрации в исследуемых сплавах определить магнитную структуру соединения  $Gd_3Co$  нейтронографическими методами оказывается очень трудноразрешимой задачей. С целью установления различий в магнитном состоянии атомов  $Co$  в быстрозакаленном сплаве  $Gd_{75}Co_{25}$  и кристаллическом соединении  $Gd_3Co$  нами 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 3.19](#). Наличие пиков в спектре ЯМР при частотах около 46 МГц и 66 МГц, обнаруженное нами для поликристаллического образца  $Gd_3Co$ , хорошо согласуется с более ранними данными, полученными для этого соединения [160]. В указанной работе авторы наблюдали два пика: основной сигнал около 47 МГц и сателлитный сигнал с центром вблизи 60 МГц. Однако пики интенсивности при частотах 30, 84 и 112 МГц в работе [160] выявлены не были, вероятно, из-за ограниченного интервала частот, в котором проводились измерения. Происхождение этих ЯМР сигналов пока

не ясно; выяснить это можно после дополнительных исследований. Как видно из **Рис. 3.19**, аморфизация  $Gd_3Co$  резко изменяет спектр ЯМР, в частности, приводит к уменьшению интенсивности сигнала спинового эха при 46 МГц и приводит к появлению достаточно широкого сигнала высокой интенсивности (полуширина 21 МГц) с максимальной интенсивностью при 70 МГц. Такое различие в спектре ЯМР мы рассматриваем как свидетельство изменения магнитного состояния  $Gd_3Co$  после быстрой закалки. Для выяснения причин обнаруженных изменений необходимо тщательное изучение спектра ЯМР во внешнем магнитном поле, при котором как кристаллический, так и быстрозакаленный образцы находятся в «насыщении».



**Рисунок 3.19** – Частотные спектры на ядрах  $^{59}Co$  в быстрозакаленном и кристаллическом  $Gd_3Co$ . Вставка показывает интенсивность сигнала в высокочастотном диапазоне.

На вставке на **рисунке 3.19** 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 как 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 можно оценить, используя простое выражение для сверхтонкого поля, действующего на ядра Co со стороны магнитных ионов [160]:

$$H_{hf} = \alpha\mu_{Co} + H', \quad (3.2)$$

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 ( $H_{ТНГ}$ ) полей на позиции Co от соседних атомов. Поле  $H_{ТНГ}$  связано с «переносом» электронной поляризации от соседних магнитных ионов на s-электроны резонансного атома или иона. Величина дипольного поля  $H'$  принимается равной 22 кЭ, как было получено для Tb<sub>3</sub>Co и Dy<sub>3</sub>Co в работе [160]. Это значение представляется вполне разумным, поскольку, как было показано нейтронографическими исследованиями (см. выше), в соединении Tb<sub>3</sub>Co атомы кобальта не обладают магнитным моментом. К сожалению, в литературе отсутствуют данные о величине сдвига Найта для R<sub>3</sub>Co. Поэтому мы использовали значение константы связи  $\alpha = -130$  кЭ/ $\mu_B$  для YCo<sub>2</sub> [161]. Это значение близко к значению  $\alpha$  для чистого металлического кобальта ( $\alpha = -121 \pm 7$  кЭ/ $\mu_B$ ) и теоретическому значению для свободного иона кобальта (-125 кЭ/ $\mu_B$ ) [162]. Затем, используя значение гиромагнитного отношения для ядер <sup>59</sup>Co  $\gamma/2\pi = 1.0054$  кГц/Гс [163], была оценена величина индуцированного магнитного момента на атомах Co для быстрозакаленного сплава Gd<sub>75</sub>Co<sub>25</sub>, который оказался равен  $\mu_{Co} = 1.12 \mu_B$ .

### 3.4 Заключение к главе 3

Методом спиннингования расплава получены быстрозакаленные сплавы Gd<sub>75</sub>M<sub>25</sub> (M = Fe, Co, Ni). Установлено, что железосодержащий сплав Gd<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub> обладает меньшей способностью к аморфизации по сравнению со сплавами с кобальтом и никелем. На примере соединения Gd<sub>3</sub>Ni показано, что его аморфизация может быть произведена путем механоактивации. Впервые показано, что аморфизация интерметаллических соединений Gd<sub>3</sub>Co и Gd<sub>3</sub>Ni приводит к кардинальному изменению их магнитного состояния и магнитотепловых свойств. В кристаллических соединениях Gd<sub>3</sub>Co и Gd<sub>3</sub>Ni атомы кобальта и никеля, согласно опубликованным ранее данным, не обладают магнитным моментом, а магнитные моменты атомов гадолиния упорядочены антиферромагнитно. В отличие от кристаллических соединений, аморфные образцы с тем же составом демонстрируют поведение, характерное для магнитомягких ферромагнетиков. С помощью измерений намагниченности в статических (до 7 Тл) и импульсных (до 34 Тл)

магнитных полях получены данные, указывающие на появление в  $Gd_3Co$  и  $Gd_3Ni$  после аморфизации магнитного момента на атомах кобальта до  $1.6 \mu B$  и на атомах никеля до  $1.2 \mu B$ . Изменение магнитного состояния атомов  $Co$  в результате аморфизации подтверждено измерениями ЯМР спектров на кристаллическом и аморфном образцах  $Gd_3Co$ . Появление магнитного момента на атомах  $Co$  и  $Ni$  после аморфизации, по-видимому, является следствием перестройки локальной атомной структуры и электронной структуры сплавов. Подобные изменения наблюдались не только в сплавах с гадолинием, но и, например, в бинарных системах  $Y-Co$  [150].

Получены данные по намагниченности быстрозакаленного сплава  $Gd_{75}Fe_{25}$ , не имеющего кристаллического аналога, которые также свидетельствуют о существовании магнитного момента на атомах  $Fe$  и о ферромагнитном упорядочении. Кроме того, установлено, что аморфные сплавы  $Gd_{75}Co_{25}$  и  $Gd_{75}Ni_{25}$ , по сравнению с соответствующими кристаллическими соединениями  $Gd_3Co$  и  $Gd_3Ni$ , обладают более высокой температурой магнитного упорядочения, что свидетельствует об увеличении энергии обменного взаимодействия из-за появления магнитного момента на атомах переходного металла. Влияние аморфизации на магнитотепловые свойства наиболее существенно в сплаве  $Gd_{75}Ni_{25}$ . Обнаружено, что из-за перехода от антиферромагнитного к ферромагнитному порядку после аморфизации изотермическое изменение магнитной части энтропии увеличивается в этом сплаве в 9 раз, а относительная мощность охлаждения возрастает приблизительно в 20 раз при относительно небольшом изменении внешнего магнитного поля до 2 Тл. Аморфизация  $Gd_3Co$  также привела к повышению хладоемкости примерно в 2 раза, по сравнению со значением для кристаллического соединения. Полученные данные показывают, что аморфизация кристаллических антиферромагнетиков дает новые возможности для получения материалов с повышенными магнитотепловыми свойствами, и что антиферромагнетики также могут быть внесены в круг объектов, которые после аморфизации являются перспективными для применения в качестве рабочих тел для магнитных рефрижераторов.

Впервые проведены исследования изменений теплоемкости и удельного электрического сопротивления в результате аморфизации  $Gd_3Co$ . Установлено, что аморфизация  $Gd_3Co$  приводит к уменьшению коэффициента электронной теплоемкости и повышает магнитный вклад в полную энтропию при температуре магнитного упорядочения, по сравнению с кристаллическим соединением. Эти

изменения, по-видимому, связаны с появлением магнитного момента на атомах кобальта из-за перестройки локальной атомной структуры в результате аморфизации. Обнаружено, что быстрая закалка расплава вызывает значительные изменения электрических свойств. Быстрозакаленный сплав  $Gd_3Co$  в отличие от кристаллического соединения при комнатной температуре обладает примерно в три раза большим удельным сопротивлением, а также проявляет отрицательный температурный коэффициент сопротивления при температурах выше 20 К, в то время как для кристаллического соединения характерно «металлическое» поведение сопротивления с температурой. В целом, такие изменения электрических свойств после аморфизации согласуются со сложившимися в литературе представлениями.

Основные результаты, изложенные в Главе 3 опубликованы в следующих работах:

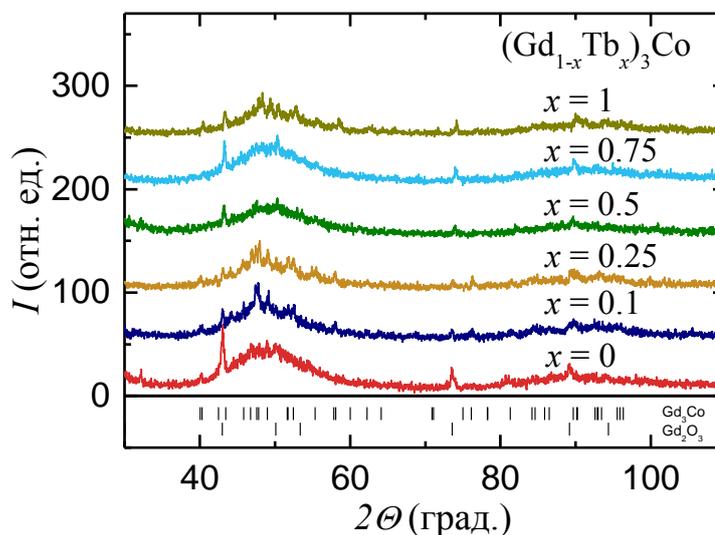
- Магнитное состояние и магнитотепловые свойства быстрозакаленных сплавов  $Gd_{75}M_{25}$  ( $M = Co, Ni$ ) / Д.А. Шишкин, А.С. Волегов, С.В. Андреев, Н.В. Баранов // Физика металлов и металловедение. – 2012. – Т. 113. – С. 485-491.
- Magnetic properties and magnetocaloric effect of  $Gd_3Ni$  in crystalline 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.
- 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.
- 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.

#### 4 Влияние замещений на магнитные и магнитотепловые свойства аморфных квазибинарных сплавов (R,R')<sub>3</sub>T (R=Gd, Tb, Y; T= Co, Ni) с большим содержанием РЗМ

Появление в Gd<sub>75</sub>Co<sub>25</sub> на атомах Co магнитного момента после аморфизации и значительное увеличение температуры магнитного перехода – само по себе интересное явление, однако при аморфизации соединения Tb<sub>3</sub>Co такого увеличения температуры не наблюдается. Для выяснения причин таких различий представляло интерес провести исследование влияния замещения атомов гадолиния тербием на магнитные и магнитотепловые свойства быстрозакаленных сплавов.

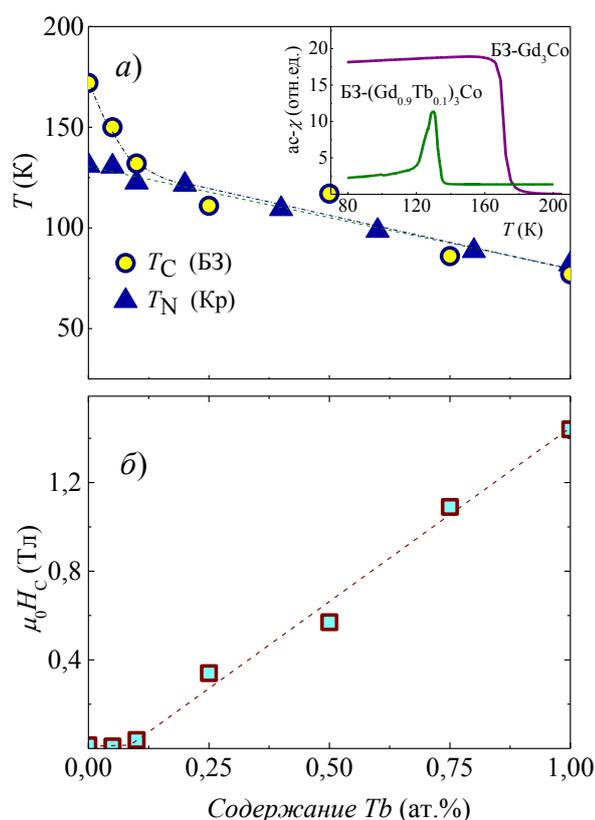
##### 4.1 Особенности поведения магнитных и магнитотепловых свойств быстрозакаленных сплавов (Gd<sub>1-x</sub>Tb<sub>x</sub>)<sub>75</sub>Co<sub>25</sub> и (Gd<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>)<sub>75</sub>Co<sub>25</sub>

Из дифрактограмм, показанных на [рисунке 4.1](#), видно, что быстрозакаленные сплавы (Gd<sub>1-x</sub>Tb<sub>x</sub>)<sub>75</sub>Co<sub>25</sub> имеют широкий максимум в диапазоне углов  $40^\circ < 2\theta < 55^\circ$ , что говорит об аморфном состоянии образцов. Однако на дифрактограммах для всех образцов в большей или меньшей степени просматриваются рефлексy, соответствующие оксиду Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Следы незначительного количества кристаллических фаз (Gd,Tb)<sub>3</sub>Co также были обнаружены.



**Рисунок 4.1** – Дифрактограммы для быстрозакаленных сплавов (Gd<sub>1-x</sub>Tb<sub>x</sub>)<sub>75</sub>Co<sub>25</sub>. Вертикальные линии указывают положения брэгговских рефлексy соединения Gd<sub>3</sub>Co, описываемого пространственной группой *Rnma*, и положения рефлексy, соответствующих кубической фазе Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (пространственная группа *Ia $\bar{3}$* ).

На [рисунке 4.2a](#) 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 малых магнитных полях ( $\mu_0 H = 0.01$  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 4.2a](#), 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 4.2** - а) 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  $(\text{Gd}_{0.9}\text{Tb}_{0.1})_{75}\text{Co}_{25}$ . б) Концентрационные зависимости коэрцитивной силы быстрозакаленных сплавов  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x)_{75}\text{Co}_{25}$  при  $T = 4$  К.

В парамагнитном состоянии магнитная восприимчивость образцов следует согласно закону Кюри-Вейсса при увеличении температуры. Как мы уже отмечали в Главе 3, для быстрозакаленного сплава  $Gd_{75}Co_{25}$  эффективный магнитный момент в расчете на атом Gd равен  $\mu_{Gd}^{эфф} = 8.66 \mu_B$ , который на  $0.72 \mu_B$  превосходит значение  $\mu_{эфф} = 7.94 \mu_B$  для свободного иона  $Gd^{3+}$ . В случае быстрозакаленного сплава  $Tb_{75}Co_{25}$  эффективный магнитный момент на тербии оценен как  $\mu_{Tb}^{эфф} = 9.98 \mu_B$ , величина которого очень близка к значению  $\mu_{эфф} = 9.72 \mu_B$  для свободного иона  $Tb^{3+}$ . Дополнительный вклад в эффективный магнитный момент на формульную единицу также был обнаружен для кристаллических соединений  $R_3T$  [164,124]. Усиление эффективного магнитного момента в  $R_3T$  было приписано наличию дополнительного вклада, вызванного спиновыми флуктуациями, индуцированные  $f-d$  обменом в  $3d$ -электронной подсистеме атомов переходных металлов (в нашем случае Co). Температура Кюри, а также величина парамагнитной температуры Кюри, определенные по данным восприимчивости для быстрозакаленных образцов  $(Gd_{1-x}Tb_x)_{75}Co_{25}$ , представлены в **таблице 4.1**.

На **рисунке 4.3** показаны полевые зависимости намагниченности для быстрозакаленных сплавов  $(Gd_{1-x}Tb_x)_{75}Co_{25}$  при  $T = 4$  К, крайние составы  $Gd_{75}Co_{25}$  и  $Tb_{75}Co_{25}$  для сравнения показаны вместе с ходом кривых намагничивания в соответствующих монокристаллах для каждой оси. Зависимости  $M(H)$  для монокристаллических образцов  $Gd_3Co$  и  $Tb_3Co$  использованы из работ [145,153]. Согласно нейтронографическим измерениям [145], магнитные моменты Tb в кристаллическом соединении  $Tb_3Co$  образуют несоизмеримую магнитную структуру с сильной ферромагнитной составляющей компонентой вдоль оси  $c$ , а атомы Co не имеют магнитного момента. Быстрая закалка, как и в случае  $Gd_3Co$ , описанном выше, изменяет магнитное состояние  $Tb_3Co$ . Быстрозакаленный сплав  $Tb_{75}Co_{25}$  не проявляет следов метамагнитных переходов, которые наблюдаются в монокристаллическом образце (как показано на **рисунке 3.22e** штриховой линией). Следует отметить, что в импульсных полях индуцируемые полем переходы были выявлены и на поликристаллических образцах  $Tb_3Co$  [122]. При увеличении содержания тербии в сплавах  $(Gd_{1-x}Tb_x)_{75}Co_{25}$  коэрцитивная сила незначительно изменяется до  $x \approx 0.1$ , затем наблюдается линейное увеличение величины  $H_c$  (см. **рисунок 4.2б**). Обращает на себя внимание тот факт, что быстрозакаленный сплав  $Tb_{75}Co_{25}$  при  $T = 4$  К обладает коэрцитивной силой  $H_c$  около 15 кЭ, что практически

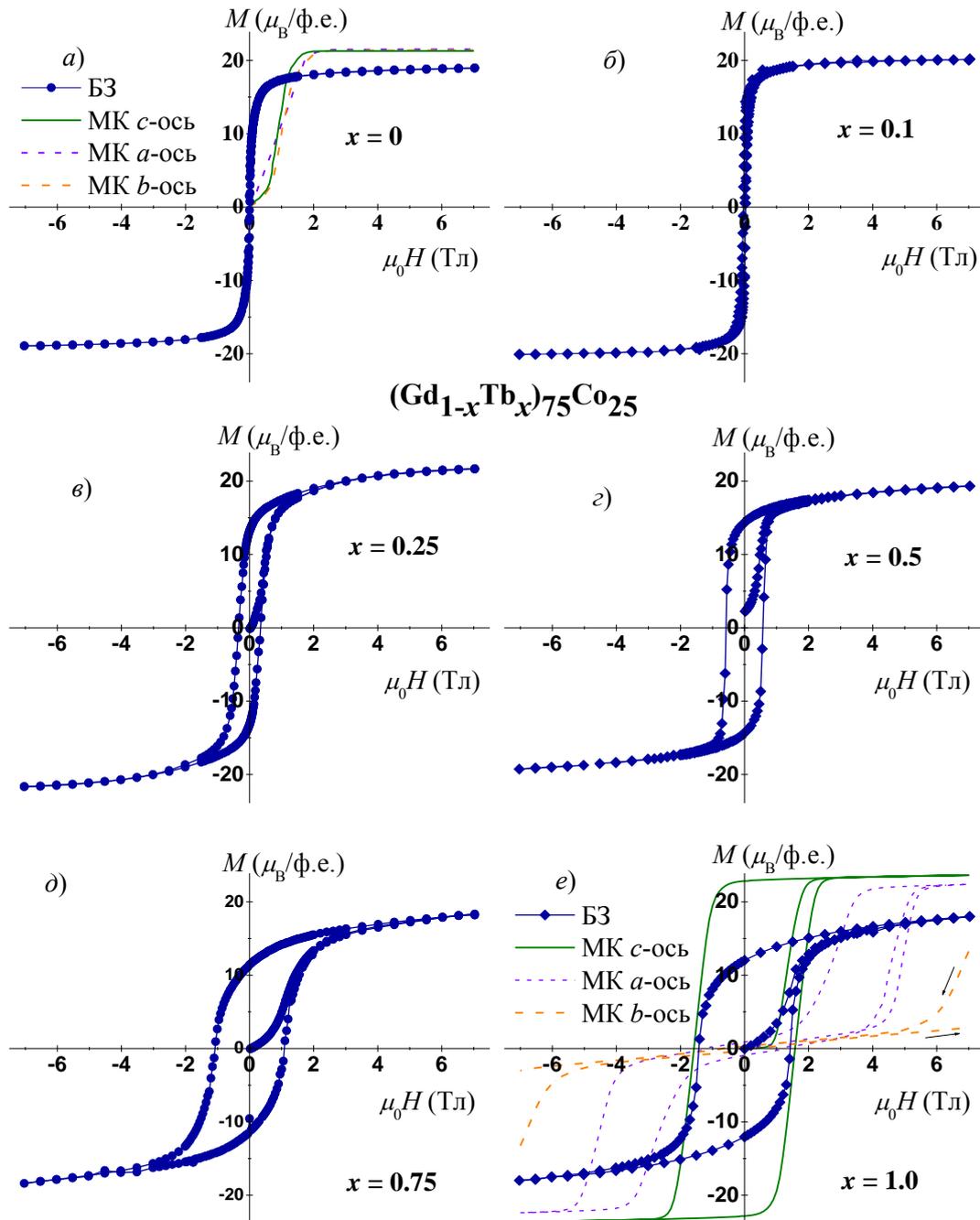
совпадает с величиной  $H_c$ , наблюдаемой вдоль оси  $c$  монокристалла. Эти данные свидетельствуют в пользу предположения, что локальное расположение атомов в Tb<sub>3</sub>Co после аморфизации близко к тому, которое реализуется в кристаллическом состоянии.

Соотношение между остаточной намагниченностью для быстрозакаленного и монокристаллического образцов Tb<sub>3</sub>Co (вдоль легкой оси  $c$ ) равно 0.53. Согласно CLC-модели [165] такое значение может свидетельствовать о высокой величине энергии анизотропии по отношению к обменной энергии. Увеличение коэрцитивной силы с увеличением содержания Tb в быстрозакаленных сплавах (Gd<sub>1-x</sub>Tb<sub>x</sub>)<sub>75</sub>Co<sub>25</sub> выше  $x = 0.1$  может быть связано с ростом отношения случайной локальной магнитной анизотропии ( $D$ ) к обменному взаимодействию ( $J$ )  $\alpha = D/J$  [165]. Для того, чтобы оценить значения  $\alpha$ , мы использовали модель Harris-Plischke-Zuckermann (HPZ) [166]. Эта модель объясняет влияние локального кристаллического поля в аморфных редкоземельных сплавах как результат действия одноионной анизотропии, однако HPZ-модель учитывает только локализованную часть намагниченности. Поэтому из полной восприимчивости в высоких магнитных полях необходимо исключить магнитную восприимчивость  $\chi_c$ , связанную с поляризацией зоны проводимости. Мы определили  $\chi_c$  из наклона намагниченности высокого поля для аморфного сплава Gd<sub>3</sub>Co на основе гадолиния, полагая что в высоких полях в этом соединении восприимчивость подсистемы локализованных моментов Gd близка к нулю. Полученное значение  $\chi_c = 4.22 \cdot 10^{-3} \mu_B/\text{кЭ}$  в аморфном Gd<sub>3</sub>Co близко к  $\chi_c = 4.82 \cdot 10^{-3} \mu_B/\text{кЭ}$ , определенному для кристаллического соединения Gd<sub>3</sub>Co. Намагниченность  $M(H)$ , измеренная для аморфных сплавов (Gd<sub>1-x</sub>Tb<sub>x</sub>)<sub>75</sub>Co<sub>25</sub>, была скорректирована в соответствии с полученным значением восприимчивости от поляризации электронов проводимости  $\chi_c = 4.22 \cdot 10^{-3} \mu_B/\text{кЭ}$ . Спонтанная намагниченность определялась экстраполяцией из области высоких полей кривой  $M(H)$ . Уменьшение спонтанной намагниченности с ростом концентрации Tb, очевидно, связано с ростом отношения случайной магнитной анизотропии и обменного взаимодействия  $\alpha = D/J$ . Как следует из работы Callen и др. [160], нормализованная спонтанная намагниченность  $m(H = 0) = M/M_s$  при нулевой температуре уменьшается с  $\alpha$  как:

$$m(0) = 1 - 4\alpha^2/15 \quad \text{при } \alpha \ll 1, \quad (4.1a)$$

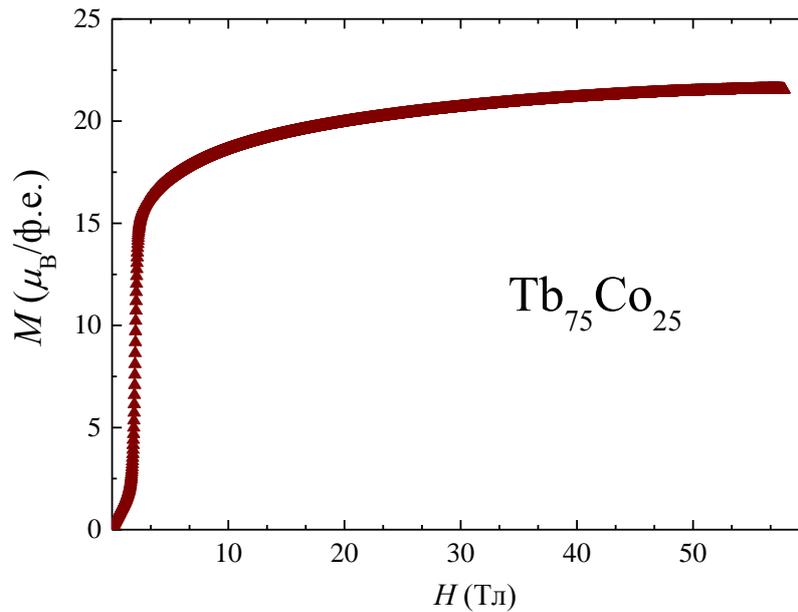
$$m(0) = \frac{1}{2}(1 + 1/3\alpha) \quad \text{при } \alpha \gg 1. \quad (4.1б)$$

Из сравнения измеренного значения  $m(0)$  при  $T = 4$  К для каждого сплава с теоретической кривой были определены значения  $\alpha$ . Как и ожидалось, отношение  $D/J$  возрастает с увеличением содержания тербия, что приводит к неколлинеарности магнитных моментов Tb, Gd и Co. Значения  $\alpha$  в зависимости от концентрации тербия приведены в [таблице 4.1](#).



**Рисунок 4.3** – Полевые зависимости магнитного момента в расчете на формульную единицу для быстрозакаленных (БЗ) сплавов  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x)_{75}\text{Co}_{25}$  с различным содержанием тербия при температуре 4 К. Для сравнения представлены полевые зависимости магнитного момента, измеренные вдоль главных кристаллографических осей монокристаллических (МК) образцов а)  $\text{Gd}_3\text{Co}$  и е)  $\text{Tb}_3\text{Co}$ : штрих-пунктирная линия – вдоль оси  $a$ , пунктирная линия – вдоль оси  $b$ , сплошная линия – вдоль оси  $c$ .

В быстрозакаленном сплаве  $Gd_{75}Co_{25}$  снижение намагниченности насыщения по сравнению с кристаллическим аналогом рассматривается как следствие появления магнитного момента на атомах кобальта ( $\mu_{Co} \sim 1.6 \mu_B$ ). Из [рисунка 4.3е](#) видно, что в отличие от  $Gd_{75}Co_{25}$  быстрозакаленный образец  $Tb_{75}Co_{25}$  не достигает магнитного насыщения в поле 7 Тл. Вероятно, это связано с большой анизотропией из-за ненулевого орбитального момента и влияния кристаллического поля. Поэтому были проведены измерения намагниченности в импульсных магнитных полях до 58 Тл при температуре 1.8 К. Кривая намагничивания для  $Tb_{75}Co_{25}$  представлена на [рисунке 4.4](#). Для быстрозакаленного сплава  $Tb_{75}Co_{25}$  магнитный момент в насыщении, рассчитанный на формульную единицу, достигает  $21.57 \mu_B/\text{ф.е.}$  при  $H = 57$  Тл, откуда магнитный момент на один атом тербия  $\mu_{Tb} = 7.19 \mu_B$ , предполагая нулевой магнитный момент на атомах Co. Значение  $\mu_{Tb}$  существенно занижено по сравнению с теоретически рассчитанным значением  $gJ\mu_B = 9 \mu_B$  для свободного иона  $Tb^{3+}$ , соответствующего полному выравниванию магнитных моментов вдоль направления поля. Тем не менее, магнитный момент  $\mu_{Tb} = 7.19 \mu_B$  близок к величинам проекций магнитного момента 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  $6.3-7.6 \mu_B$  [145]. Таким образом, можно предположить, что быстрозакаленный сплав  $Tb_3Co$  обладает скошенной магнитной структурой, для которой направление легкого намагничивания каждого магнитного момента Tb определяется электрическим полем его локального окружения, в то время как средний угол между магнитными моментами почти такой же, как в монокристаллическом образце.

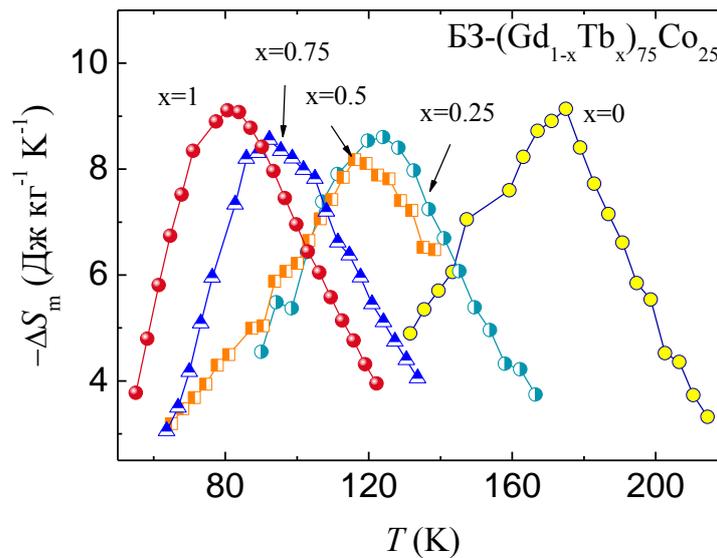


**Рисунок 4.4** – Кривая намагничивания быстроокаленного образца  $Tb_{75}Co_{25}$ , измеренная в импульсных магнитных полях при  $T = 1.8$  К.

Тщательное изучение спектров ЯМР показал, что широкий интенсивный сигнал ЯМР в диапазоне частот от 120 МГц до 240 МГц, который наблюдался для сплава  $Gd_{75}Co_{25}$  после аморфизации, отсутствует в спектре ЯМР сплава  $(Gd_{0.9}Tb_{0.1})_{75}Co_{25}$ . Это является дополнительным подтверждением изменения магнитного состояния атомов кобальта при замещении гадолиния тербием. Следует отметить, что в аморфных сплавах  $Y_{100-x}Co_x$ , в которых атомы иттрия не обладают собственным магнитным моментом, магнитный момент на атомах Co не наблюдается при концентрации кобальта менее 50 ат.%. Тот факт, что нами обнаружено наличие магнитного момента на атомах Co в аморфных сплавах  $Gd_{75}Co_{25}$ , то есть при значительно меньшей концентрации, означает, что его появление вызвано действием обменного поля  $H_{eff}$  со стороны окружающих его атомов гадолиния, обладающих максимальным спиновым моментом. Тот факт, что замещение всего лишь 10 % атомов Gd в  $Gd_{75}Co_{25}$  атомами тербия приводит к исчезновению магнитного момента на атомах Co позволяет предположить существование очень резкой зависимости  $\mu_{Co}(H_{eff})$  вблизи некоторого критического значения, при котором происходит изменение магнитного состояния Co.

На **рисунке 4.5** представлены температурные зависимости изменения магнитной части энтропии для быстроокаленных сплавов системы  $(Gd_{1-x}Tb_x)_{75}Co_{25}$ . Величина изотермического изменения магнитной энтропии  $-\Delta S_m$  сопоставима с

величинами для чистого Gd и соответствующих соединений с редкоземельными элементами. Рассчитанная величина максимума изотермического изменения магнитной части энтропии для сплава  $Gd_{75}Co_{25}$   $\Delta S_m = -9.14$  Дж кг<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup> при изменении индукции магнитного поля  $\mu_0\Delta H = 5$  Тл и температуре максимума  $T(-\Delta S_{max}) = 175$  К. Это значение меньше, чем для поликристаллического антиферромагнитного соединения  $Gd_3Co$  ( $\Delta S_m = -11$  Дж кг<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup>) при  $\mu_0\Delta H = 5$  Тл и  $T(-\Delta S_{max}) \sim 135$  К [128]. Однако бóльшая ширина пика  $-\Delta S_m$  для быстрозакаленного образца определяет бóльшую хладопроизводительность, которая характеризует охлаждающую эффективность данного материала. Таким образом, хладопроизводительность для быстрозакаленного образца  $Gd_{75}Co_{25}$  оценена около 686 Дж/кг против 594 Дж/кг для кристаллического  $Gd_3Co$ . Для быстрозакаленного образца  $Tb_{75}Co_{25}$  получено значение хладопроизводительности около 546 Дж/кг, которое более чем в два раза выше, чем для поликристаллического  $Tb_3Co$  (216 Дж/кг [167]).

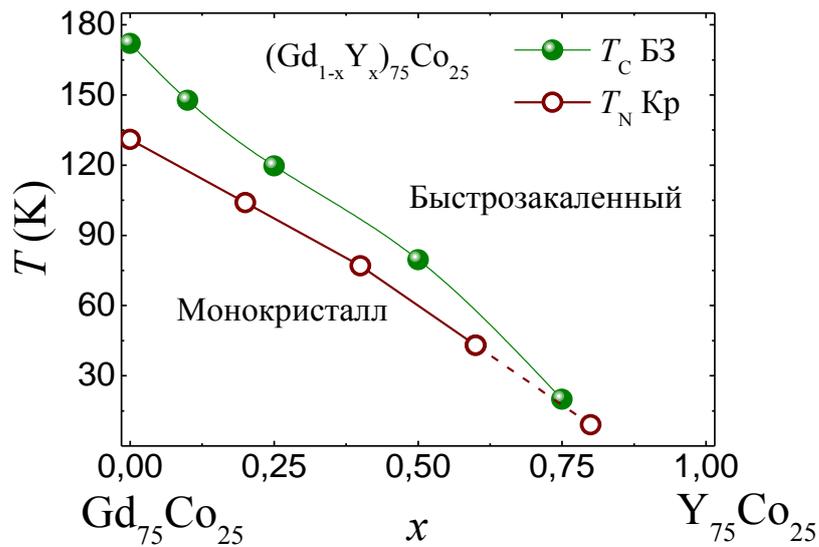


**Рисунок 4.5** – Температурные зависимости изменения магнитной энтропии  $-\Delta S_m$  для системы быстрозакаленных сплавов  $(Gd_{1-x}Tb_x)_{75}Co_{25}$  при изменении индукции магнитного поля 0 - 5 Тл.

**Таблица 4.1** – Температура Кюри ( $T_c$ ), начальная восприимчивость ( $\chi_0$ ), парамагнитная температура Кюри ( $\theta_p$ ), постоянная Кюри ( $C$ ), эффективный магнитный момент, рассчитанный на формульную единицу ( $\mu_{эфф}$ ) и максимальное значение изменения магнитной энтропии ( $-\Delta S_m^{max}$ ) при  $\mu_0\Delta H = 5$  Тл для быстрозакаленных сплавов ( $Gd_{1-x}Tb_x$ ) $_{75}Co_{25}$ .

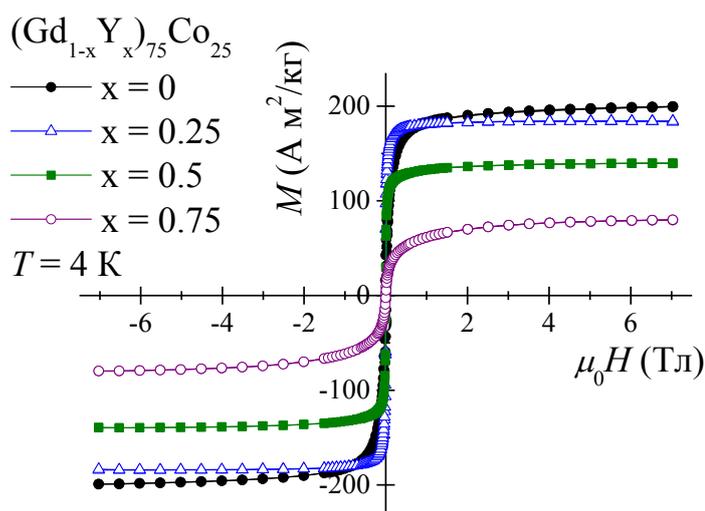
x	$T_c$ (К)	$\chi_0$ (м <sup>3</sup> кг <sup>-1</sup> )	$\theta_p$ (К)	$C$ (м <sup>3</sup> кг <sup>-1</sup> К)	$\mu_{эфф}$ ( $\mu_B/\phi.e.$ )	$H_c$ (Тл)	$\alpha = D/J$	$-\Delta S_m^{max}$ (Дж кг <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup> )	$q$ (Дж кг <sup>-1</sup> )
0	172	$-2.04086 \cdot 10^{-7}$	190	0.05301	15.00	0.015	0	9.1	526
0.1	132	$2.737 \cdot 10^{-6}$	161	0.04997	14.57	0.038	0.28	-	-
0.25	111	$4.789 \cdot 10^{-6}$	144	0.05178	14.84	0.340	0.59	8.6	420
0.5	117	$-5.92616 \cdot 10^{-6}$	128	0.05830	15.76	0.570	0.75	8.2	512
0.75	86	$-7.26833 \cdot 10^{-8}$	104	0.06413	16.45	1.090	1.03	8.6	503
1	77	$8.62162 \cdot 10^{-6}$	91	0.06980	17.29	1.440	0.96	9.1	433

При замещении гадолиния «немагнитными» атомами иттрия в системе быстрозакаленных сплавов ( $Gd_{1-x}Y_x$ ) $_{75}Co_{25}$  наблюдается постепенное уменьшение температуры Кюри без резких изменений в области малых концентраций ( $0 < x < 0.1$ ), как это наблюдалось при замещении гадолиния тербием (см. рисунок 4.6). Такое поведение согласуется с предположением (см. 3.2 и 3.3) о том, что увеличение температуры магнитного упорядочения в аморфных сплавах  $Gd_{75}M_{25}$ , по сравнению с кристаллическими аналогами, связано с появлением магнитного момента на атомах Со или Ni под действием эффективного обменного поля со стороны Gd, обладающего максимальным спином. Замещение атомов гадолиния иттрием в ближайшем окружении атомов Со сопровождается уменьшением такого поля и величины индуцированного момента и приводит к уменьшению различия в температурах магнитного упорядочения быстрозакаленных и кристаллических образцов. Температура Кюри сплавов ( $Gd_{1-x}Y_x$ ) $_{75}Co_{25}$  определялась из температурных зависимостей  $dc$ -восприимчивости в магнитном поле  $\mu_0\Delta H = 0.01$  Тл. Для монокристаллических соединений ( $Gd_{1-x}Y_x$ ) $_{75}Co_{25}$  также наблюдалось монотонное уменьшение температуры Нееля с увеличением содержания иттрия [153].



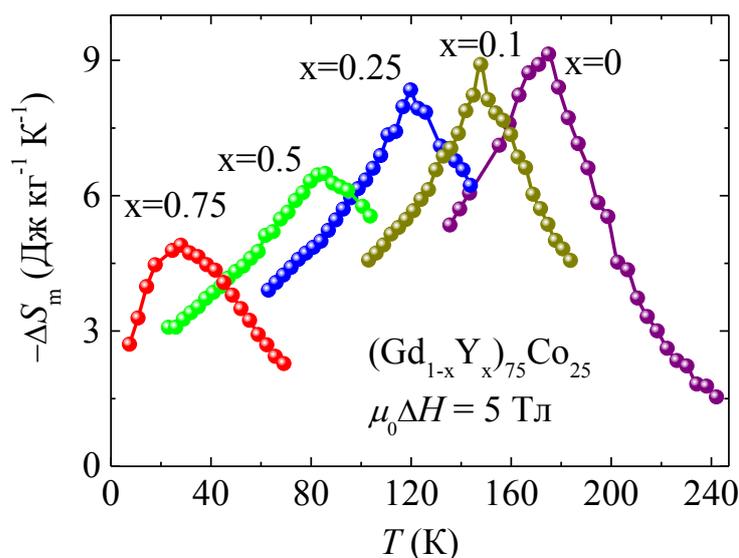
**Рисунок 4.6** – Концентрационная зависимость температур магнитного упорядочения для системы быстрозакаленных сплавов и монокристаллических соединений  $(Gd_{1-x}Y_x)_{75}Co_{25}$

На **рисунке 4.7** показаны предельные петли гистерезиса для быстрозакаленных сплавов  $(Gd_{1-x}Y_x)_{75}Co_{25}$  при  $T = 4$  К. Из величины намагниченности насыщения были определены значения магнитного момента на формульную единицу. Магнитный момент насыщения, рассчитанный на атом кобальта  $\mu_s$  (Co), резко изменяется со значения  $1.6 \mu_B$  для быстрозакаленного сплава  $Gd_{75}Co_{25}$  практически до нуля уже при концентрации иттрия  $x = 0.1$ , и далее слабо увеличивается с увеличением содержания Y. Коэрцитивная сила быстрозакаленных сплавов  $(Gd_{1-x}Y_x)_{75}Co_{25}$  быстро падает с  $H_c = 145.5$  Э для  $x = 0$  до значений  $H_c \approx 36 \pm 6$  Э для  $0.1 \leq x \leq 1$ .



**Рисунок 4.7** – Кривые перемagnичивания для системы быстрозакаленных сплавов и монокристаллических соединений  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x)_{75}\text{Co}_{25}$ .

На [рисунке 4.8](#) представлены температурные зависимости изменения магнитной части энтропии для системы быстрозакаленных сплавов  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x)_{75}\text{Co}_{25}$ . При увеличении содержания Y величина максимума температурных зависимостей  $-\Delta S_m(T)$ , представленных на [рисунке 4.8](#), снижается и смещается в сторону низких температур. Замещение 75 % атомов гадолиния иттрием приводит к снижению максимума  $-\Delta S_m$  на 44 %. Экспериментальные данные приведены в [таблице 4.2](#).



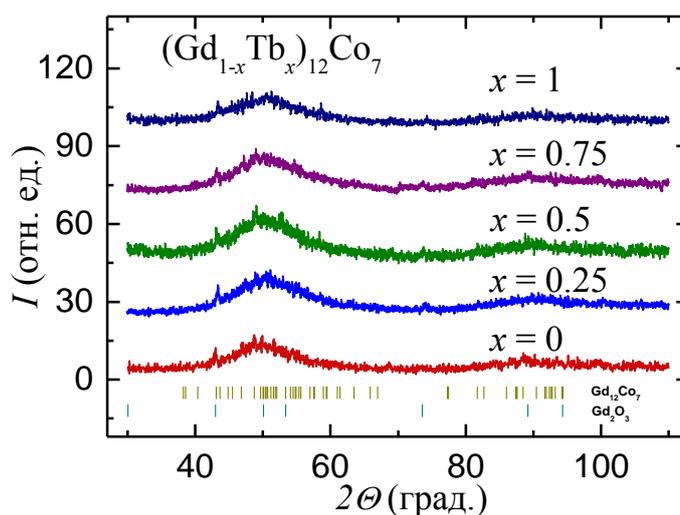
**Рисунок 4.8** – Температурные зависимости изменения магнитной энтропии  $-\Delta S_m$  для системы быстрозакаленных сплавов  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x)_{75}\text{Co}_{25}$  при изменении индукции магнитного поля 0 - 5 Тл.

x	$T_C$ (К)	$\theta_p$ (К)	$-\Delta S_{\max}$ (Дж кг <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup> )
0	172	190	9.1
0.1	148	164	8.9
0.25	120	138	8.3
0.5	80	107	6.5
0.75	20	55	5.1
1	-	-10	-

**Таблица 4.2** – Температура Кюри ( $T_C$ ), парамагнитная температура Кюри ( $\theta_p$ ) и максимальное значение изменения магнитной энтропии ( $-\Delta S_{\max}$ ) для быстрозакаленных сплавов  $(Gd_{1-x}Y_x)_{75}Co_{25}$  при  $\mu_0\Delta H = 5$  Тл.

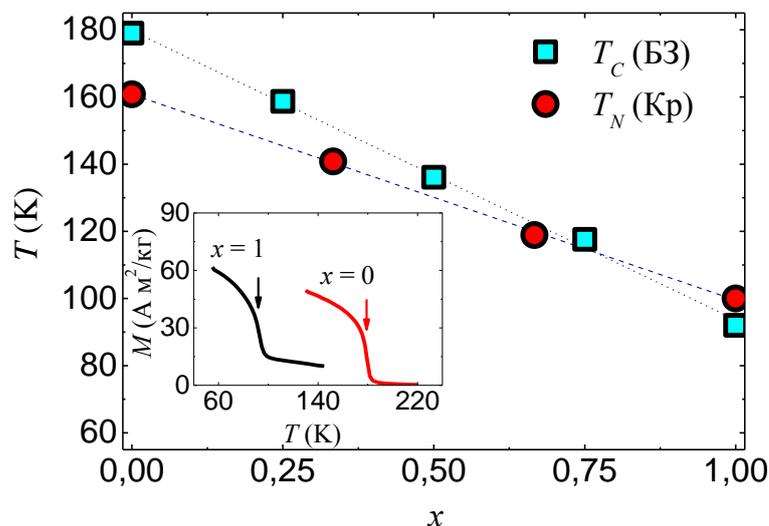
#### 4.2 Влияние замещения в редкоземельной подсистеме быстрозакаленных сплавов $(Gd_{1-x}Tb_x)_{12}Co_7$ на магнитокалорический эффект

Дифрактограммы быстрозакаленных лент  $(Gd_{1-x}Tb_x)_{12}Co_7$  представлены на рисунке 4.9. У всех образцов наблюдаются два уширенных пика вблизи  $2\theta \approx 50^\circ$  и  $90^\circ$ , указывающие на то, что образцы находятся в аморфном состоянии. Наличие брэгговских пиков в интервале  $40^\circ < 2\theta < 60^\circ$  свидетельствует о наличии небольшого количества фазы  $R_{12}Co_7$ , кристаллизующейся в процессе получения образцов. Кроме того, образцы содержат оксиды редкоземельных металлов  $Gd_2O_3$  и  $Tb_2O_3$ . Вертикальные линии указывают позиции брэгговских пиков, соответствующие моноклинной фазе  $Gd_{12}Co_7$  с пространственной группой  $P2_1/c$  и кубической фазе  $Gd_2O_3$  с пространственной группой  $Ia\bar{3}$ .



**Рисунок 4.9** – Дифрактограммы для быстрозакаленных сплавов  $(Gd_{1-x}Tb_x)_{12}Co_7$ . Вертикальные линии указывают положения брэгговских рефлексов соединения  $Gd_{12}Co_7$ , описываемого пространственной группой  $Pnma$ , и положения рефлексов, соответствующих кубической фазе  $Gd_2O_3$  (пространственная группа  $Ia\bar{3}$ ).

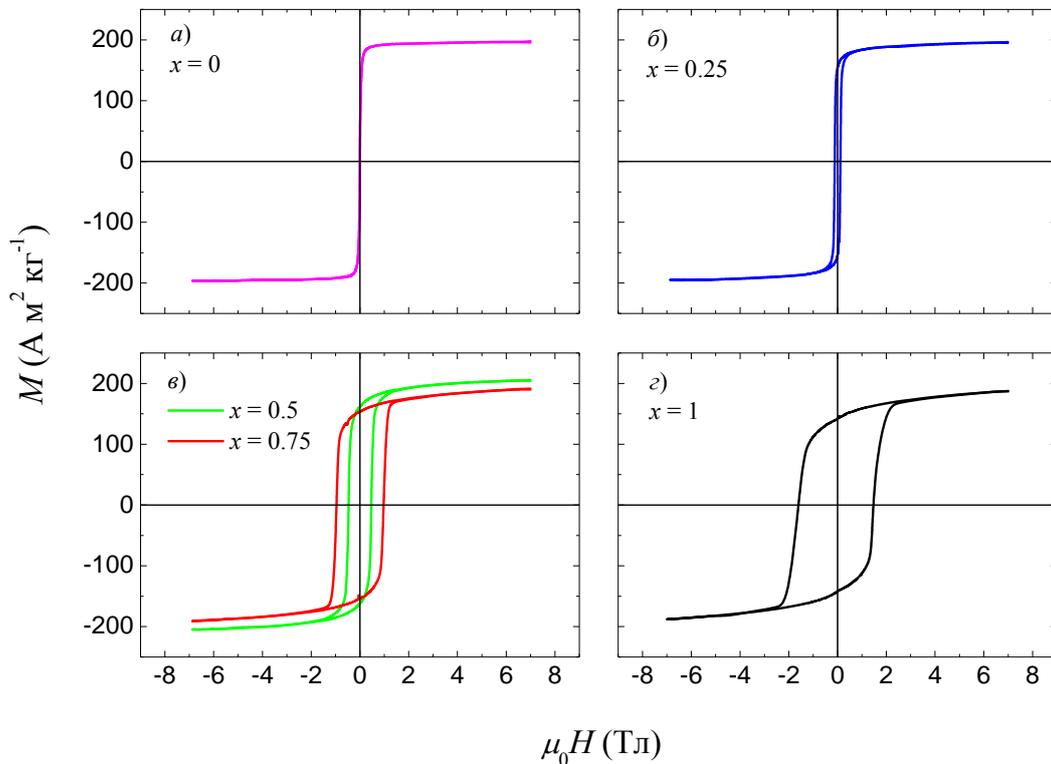
Все исследуемые сплавы проявляют ферромагнитное поведение ниже температуры Кюри, полученной из зависимостей  $M(T)$  при  $\mu_0 H = 0.01$  Тл (как показано на вставке на [рисунке 4.10](#)). Для быстрозакаленного образца  $Gd_{12}Co_7$  мы получили  $T_C = 179$  К, значение которой превышает примерно на 10 % температуру Кюри для соответствующего кристаллического соединения  $T_C = 163$  К [168]. Что касается быстрозакаленного сплава  $Tb_{12}Co_7$ , то его температура Кюри оказывается несколько ниже ( $\sim 92$  К), по сравнению с кристаллическим соединением  $Tb_{12}Co_7$  (100 К [169]). По аналогии с системой быстрозакаленных сплавов  $(Gd_{1-x}Tb_x)_{75}Co_{25}$ , в которой аморфизация  $Gd_3Co$  с более высоким содержанием редкоземельного элемента приводит не только к изменению магнитного состояния от антиферромагнитного к ферримагнитному, но и к увеличению температуры магнитного упорядочения почти на 30 %, рост критической температуры до 10 % после аморфизации  $Gd_{12}Co_7$  связан с усилением обменных взаимодействий между  $4f$ -электронами редкоземельного элемента и  $3d$ -электронами переходного металла. Можно предположить, что такой рост связан с индуцированием магнитного момента кобальта. Уменьшение отличия в температурах магнитного упорядочения для  $(Gd_{1-x}Tb_x)_{12}Co_7$ , вероятно, связано с меньшей величиной спинового магнитного момента ионов Tb, а наблюдаемое снижение  $T_C$  после аморфизации  $Tb_{12}Co_7$  является результатом увеличения среднего межатомного расстояния.



**Рисунок 4.10** – Концентрационная зависимость температур магнитного упорядочения для быстрозакаленных сплавов и кристаллических соединений  $(Gd_{1-x}Tb_x)_{12}Co_7$ . Вставка показывает температурные зависимости намагниченности, измеренные в магнитном поле  $\mu_0 H = 0.01$  Тл, для быстрозакаленных сплавов  $Gd_{12}Co_7$  и  $Tb_{12}Co_7$ .

Замещение гадолиния тербием в системе быстрозакаленных сплавов  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x)_{12}\text{Co}_7$  влияет на поведение намагниченности при наложении внешнего магнитного поля. Это видно из [рисунка 4.11](#), который показывает полевые зависимости намагниченности для быстрозакаленных образцов  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x)_{12}\text{Co}_7$ , измеренные при  $T = 4$  К. Увеличение концентрации Tb приводит к существенному росту коэрцитивной силы. Такое изменение  $H_c$ , очевидно, является результатом различия между орбитальными моментами ионов Gd ( $L = 0$ ) и Tb ( $L = 3$ ). Как видно из [рисунка 4.11z](#), намагниченность быстрозакаленного образца  $\text{Tb}_{12}\text{Co}_7$  не достигает насыщения даже в магнитном поле 70 кЭ, в отличие от быстрозакаленного сплава  $\text{Gd}_{12}\text{Co}_7$ , намагниченность которого достигает насыщения в магнитном поле  $H \sim 20$  кЭ. Магнитный момент быстрозакаленного образца  $\text{Gd}_{12}\text{Co}_7$ , рассчитанный на атом Gd, в магнитном поле  $H = 70$  кЭ равен  $\mu_{\text{Gd}} = 6.77 \mu_B$ , что меньше, чем теоретически рассчитанное значение  $gJ\mu_B = 7 \mu_B$  для свободного иона  $\text{Gd}^{3+}$ . Если предположить, что все моменты Gd выровнены строго параллельно друг другу и пренебречь вкладом в намагниченность от электронов проводимости, тогда атомы Co имеют магнитный момент  $\mu_{\text{Co}} = 0.4 \mu_B$ , ориентированный в противоположном направлении относительно магнитных моментов Gd. Таким образом, магнитное состояние быстрозакаленного сплава  $\text{Gd}_{12}\text{Co}_7$  можно охарактеризовать как ферримагнитное, так же, как и в случае с быстрозакаленным сплавом  $\text{Gd}_{75}\text{Co}_{25}$ . Что касается Tb-содержащих быстрозакаленных сплавов  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x)_{12}\text{Co}_7$ , то отсутствие насыщения на кривых  $M(H)$  указывает на то, что из-за влияния локального кристаллического поля магнитные моменты ионов тербия не коллинеарны магнитным моментам ионов гадолиния, выстроенных вдоль внешнего магнитного поля, даже при высоких магнитных полях. Как было показано для многих аморфных магнитных материалов [170,171], случайная магнитная анизотропия существует во всех аморфных магнитных материалах и может существенно влиять на магнитное поведение, особенно в том случае, когда магнитная анизотропия ( $D$ ) сравнима или превышает энергию обменных взаимодействий ( $J$ ). Как и в случае быстрозакаленных сплавов  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x)_{75}\text{Co}_{25}$ , для описания поведения таких материалов широко используется простая NZP-модель для ферромагнетика со случайной одноосной анизотропией [166]. Локальные кристаллические поля, вызванные случайным распределением позиций атомов, существенно влияют на редкоземельные ионы, обладающие орбитальным магнитным моментом (в нашем случае ионы Tb), и практически не влияют на ионы Gd, которые находятся в S-

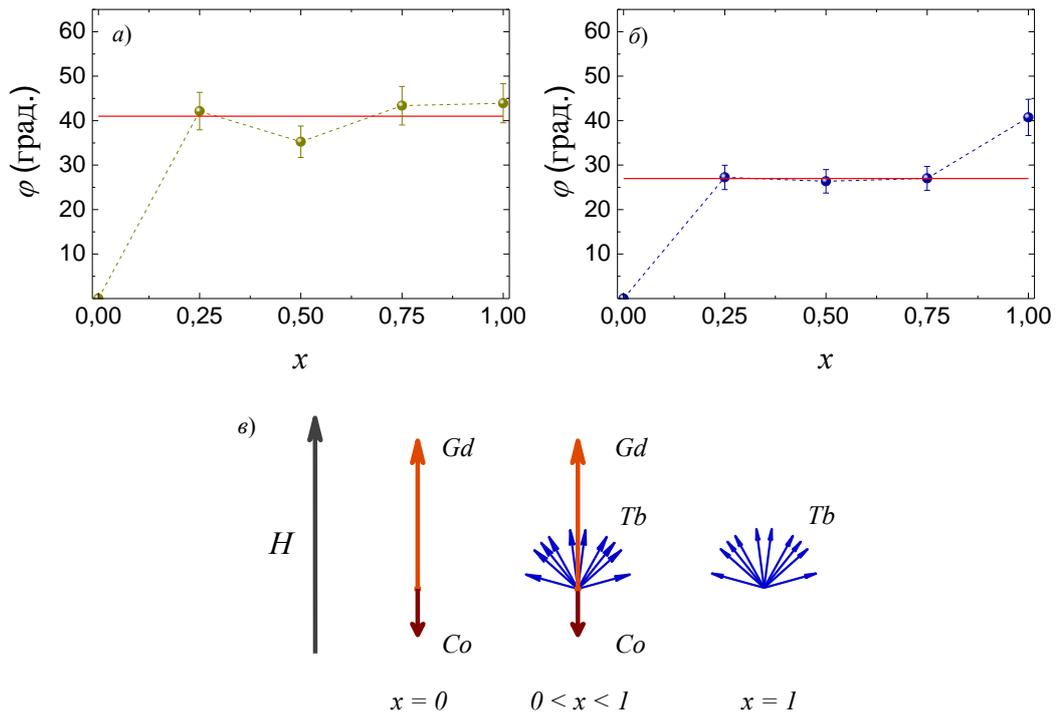
состоянии. Таким образом, из-за случайной локальной анизотропии магнитные моменты атомов Tb и Co некопланарны с вектором напряженности приложенного поля. Для сплавов «редкоземельный элемент – переходный металл», NZP-модель со случайной анизотропией была расширена для того, чтобы принять во внимание коллективизированный характер  $3d$ -электронов переходных металлов [172]. Увеличение коэрцитивной силы быстрозакаленных сплавов  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x)_{12}\text{Co}_7$  с увеличением концентрации Tb (рисунок 4.11), очевидно, связано с ростом соотношения  $D/J$  [165].



**Рисунок 4.11** – Петли гистерезиса быстрозакаленных образцов  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x)_{12}\text{Co}_7$  при  $T = 4 \text{ К}$ .

Для того, чтобы представить, как магнитные моменты располагаются относительно друг друга, были проанализированы концентрационные зависимости намагниченности в магнитном поле  $\mu_0 H = 7 \text{ Тл}$ . Как оказалось, значение магнитного момента, рассчитанного на формульную единицу, немонотонно изменяется с увеличением концентрации Tb: сначала возрастает, достигая максимума при  $x = 0.5$ , затем дальнейшее увеличение содержания Tb приводит к уменьшению  $\mu_{\text{ф.е.}}^{70}$ .

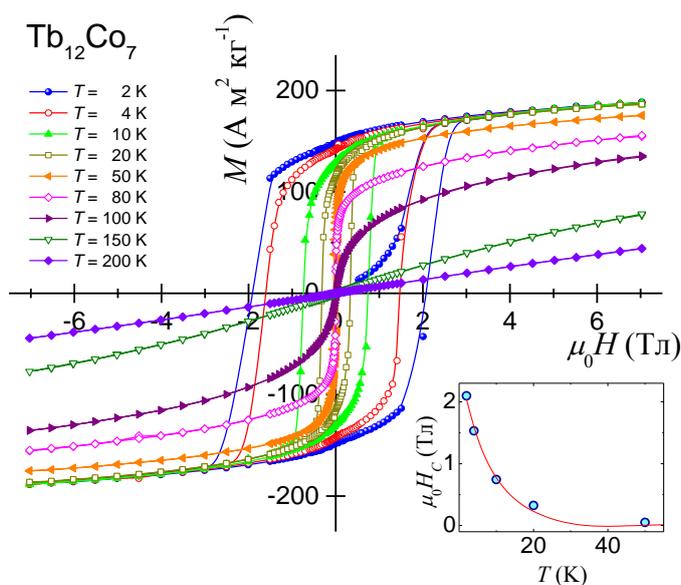
Принимая во внимание, что разница между значениями  $T_c$  для быстрозакаленных сплавов  $(Gd_{1-x}Tb_x)_{12}Co_7$  уменьшается при замещении атомов гадолиния тербием (см. Рис. 4.10), можно предположить, что магнитный момент на атомах кобальта, индуцированный  $f-d$  обменным взаимодействием, зависит от концентрации Tb, и это замещение приводит к снижению значения  $\mu_{Co}$ . В этом случае, мы можем записать следующее выражение для описания изменения  $\mu_{\phi.e.}^{70}$  с концентрацией тербия:  $12[(1-x)\mu_{Gd} + x\cos\bar{\phi}\mu_{Tb}] - 7(1-x)\mu_{Co} = \mu_{\phi.e.}^{70}$ , где  $\bar{\phi}$  определяет средний угол между внешним магнитным полем и локальными направлениями магнитных моментов тербия. Это выражение позволяет оценить значения  $\bar{\phi}$  в магнитном поле  $\mu_0H = 7$  Тл при различных концентрациях Tb (рисунок 4.12а). Видно, что в Tb-содержащих быстрозакаленных сплавах  $(Gd_{1-x}Tb_x)_{12}Co_7$  магнитные моменты тербия образуют средний угол  $\bar{\phi}$  около  $41^\circ$  по отношению к направлению магнитного поля, в то время как моменты Gd выровнены параллельно приложенному полю. Поскольку величины магнитного поля  $\mu_0H = 7$  Тл недостаточно, чтобы достигнуть намагниченности насыщения в Tb-содержащих сплавах, была также оценена намагниченность насыщения  $M_s$ , используя закон приближения к насыщению [117]. После замены  $\mu_{\phi.e.}^{70}$  на магнитный момент в насыщении в приведенном выше выражении, значение  $\bar{\phi}$  снизилось до  $27^\circ$  в диапазоне концентрации тербия  $0.25 \leq x \leq 0.75$ , при этом для быстрозакаленного сплава  $Tb_{12}Co_7$  средний угол  $\bar{\phi}$  остается близким к  $41^\circ$  (см. рисунок 4.12б). Меньшее значение среднего угла  $\bar{\phi}$  между магнитными моментами тербия и направлением внешнего приложенного поля в этом диапазоне концентраций возникает в результате действия обменных взаимодействий между гадолинием и тербием. Схема на рисунке 4.12в иллюстрирует предполагаемое расположение магнитных моментов Gd, Tb и Co в системе быстрозакаленных сплавов  $(Gd_{1-x}Tb_x)_{12}Co_7$  при различных концентрациях тербия. В соответствии с классификацией, предложенной Хардом [173], магнитное состояние быстрозакаленных сплавов  $(Gd_{1-x}Tb_x)_{12}Co_7$  можно трактовать как ферримагнитное при  $x = 0$ , асперимагнитное в диапазоне  $0 < x < 1$  и асперомагнитное при  $x = 1$ .



**Рисунок 4.12** – 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  $(Gd_{1-x}Tb_x)_{12}Co_7$ .

Кривые перемагничивания, измеренные для быстрозакаленного сплава  $Tb_{12}Co_7$  при различных температурах, приведены на [рисунке 4.13](#). Коэрцитивная сила  $H_c$  при низкой температуре ( $T = 4$  К) значительно превышает (примерно на порядок) значение  $H_c$  для соответствующего кристаллического соединения [169]. Большое значение  $H_c$  при низких температурах появляется, когда энергия случайной одноионной анизотропии сопоставима с обменной энергией [174]. Коэрцитивная сила быстрозакаленного сплава  $Tb_{12}Co_7$  экспоненциально уменьшается с ростом температуры (см. вставку на [рисунке 4.13](#)). Экспоненциальное уменьшение  $H_c$  с температурой определяется локальными обменными взаимодействиями, поскольку ионы Tb имеют Изинговский характер, в то время как в случае термоактивационного смещения доменной стенки коэрцитивная сила должна следовать степенному закону [173,175]. Как показано в работе [52], для аморфного  $Tb_3Co$  изменение коэрцитивной силы с температурой также хорошо описывается экспоненциальной зависимостью. В этом случае процесс перемагничивания происходит путем переворота магнитных моментов ионов тербия в малых областях

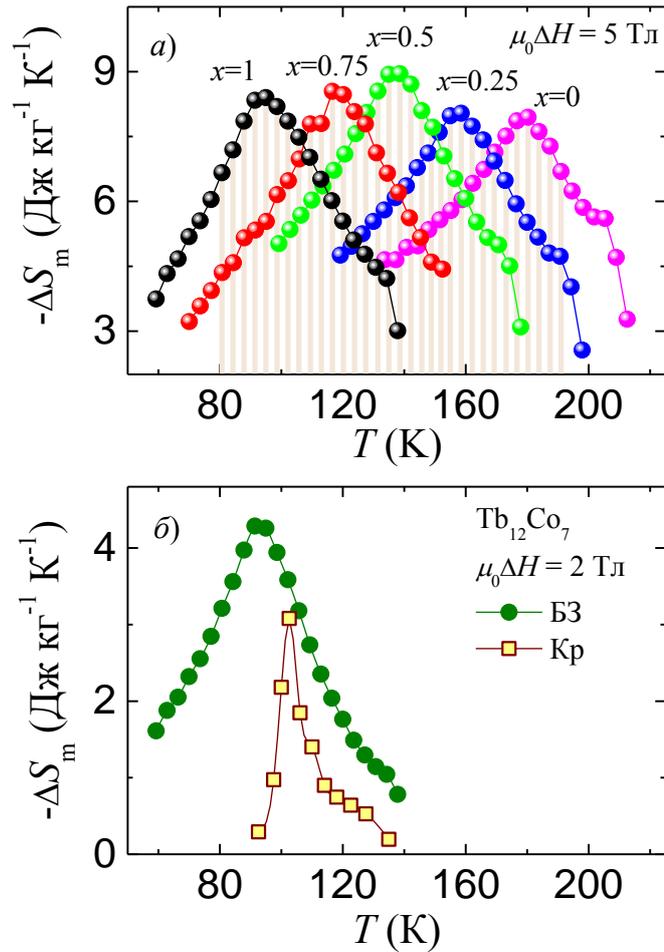
образца (кластерах). Согласно [176], величина  $H_c$  пропорциональна энергии обменного взаимодействия. Если в кристаллическом и быстрозакаленном  $Tb_3Co$  величина коэрцитивной силы приблизительно совпадали, и это объяснялось схожими температурами магнитного упорядочения [52], то в случае с  $Tb_{12}Co_7$  наблюдается неоднозначная картина. С одной стороны, коэрцитивная сила в быстрозакаленном сплаве  $Tb_{12}Co_7$  определяется величиной обменного взаимодействия, а не взаимодействием  $4f$ -оболочки ионов  $Tb^{3+}$  с кристаллическим полем. С другой стороны, быстрозакаленный сплав, обладающий меньшей температурой магнитного перехода, по сравнению с соответствующим кристаллическим соединением, и, следовательно, меньшей энергией обменного взаимодействия, показывает коэрцитивную силу, на порядок превосходящую  $H_c$  в кристаллическом аналоге. Стоит отметить, что экспоненциальное поведение  $H_c$  наблюдается для некоторых других редкоземельных аморфных сплавов [45,143] и оксидных материалов [177,178].



**Рисунок 4.13** – Изотермические петли гистерезиса для быстрозакаленного образца  $Tb_{12}Co_7$  при различных температурах. Вставка показывает температурную зависимость коэрцитивной силы  $H_c$ . Сплошная линия является приближением  $H_c(T)$  к зависимости  $A \cdot \exp(-\alpha T)$ .

Для того, чтобы определить влияние быстрой закалки на магнитокалорические свойства, были измерены температурные зависимости намагниченности вблизи температуры Кюри быстрозакаленных сплавов  $(Gd_{1-x}Tb_x)_{12}Co_7$ , а затем вычислены значения изменения магнитной части энтропии. Максимальные значения  $-\Delta S_m$

оказались близки для всех исследуемых образцов и лежат в интервале (7.9 – 9.0) Дж кг<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup> при изменении магнитного поля от 0 до 5 Тл. Зависимости  $-\Delta S_m(T)$  показаны на [рисунке 4.14а](#). В соответствии с работой [179], замещение гадолиния тербием приводит к уменьшению величины  $-\Delta S_m$ , однако аморфизация соединений  $(Gd_{1-x}Tb_x)_{12}Co_7$  с высоким содержанием тербия приводит к улучшению их магнитокалорических характеристик. Для быстрозакаленного сплава  $Tb_{12}Co_7$  изменение магнитной энтропии достигает максимального значения  $-\Delta S_m = 4.3$  Дж кг<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup>, а величина хладоемкость равна  $q = 154$  Дж/кг при изменении магнитного поля  $\mu_0\Delta H = 2$  Тл. Влияние аморфизации хорошо просматривается на [рисунке 4.14б](#), на котором изображены зависимости  $-\Delta S_m(T)$  для быстрозакаленного сплава  $Tb_{12}Co_7$  вместе с данными для его кристаллического аналога [169]. Величина хладоемкости коррелирует с максимальными значениями  $-\Delta S_m(T)$ , вследствие равной полуширины пиков  $-\Delta S_m(T)$  для исследуемых образцов. Основные магнитные и магнитотепловые характеристики системы быстрозакаленных сплавов  $(Gd_{1-x}Tb_x)_{12}Co_7$  представлены в [таблице 4.3](#). Геометрия быстрозакаленных лент позволяет скомпоновать ленты различных составов друг с другом. Это обеспечивает возможность создания композиционного материала на основе редкоземельных магнитных материалов для эффективного охлаждения в широком диапазоне температур, например, как показано заштрихованной областью на [рисунке 4.14а](#).



**Рисунок 4.14** – Температурные зависимости изменения магнитной энтропии  $-\Delta S_m$  для (а) системы быстрозакаленных сплавов  $(Gd_{1-x}Tb_x)_{12}Co_7$  при  $\mu_0\Delta H = 5$  Тл и (б) быстрозакаленного сплава  $Tb_{12}Co_7$  в сравнении с кристаллическим аналогом при  $\mu_0\Delta H = 2$  Тл. Значения  $-\Delta S_m$  для кристаллического соединения  $Tb_{12}Co_7$  взяты из работы [169].

**Таблица 4.3** – Температура Кюри ( $T_C$ ), парамагнитная температура Кюри ( $\theta_p$ ), намагниченность насыщения ( $M_s$ ), постоянная Кюри ( $C$ ), эффективный магнитный момент, рассчитанный на формульную единицу ( $\mu_{eff}$ ), максимальное значение изменения магнитной энтропии ( $-\Delta S_m^{max}$ ) и хладоемкость ( $q$ ) при  $\mu_0\Delta H = 5$  Тл для быстрозакаленных сплавов  $(Gd_{1-x}Tb_x)_{12}Co_7$ .

x	$T_C$ К	$\theta_p$ К	$M_s$ А м <sup>2</sup> кг <sup>-1</sup>	$\mu_0 H_C$ Тл	$-\Delta S_m^{max}$ Дж кг <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	$q$ Дж кг <sup>-1</sup>
0	179	187	197.2	0.00195	7.9	511
0.25	159	168	205.7	0.115	8.0	522
0.5	136	145	215.1	0.462	9.0	540
0.75	118	127	223.1	0.969	8.5	462
1	92	156	197.0	1.577	8.4	456

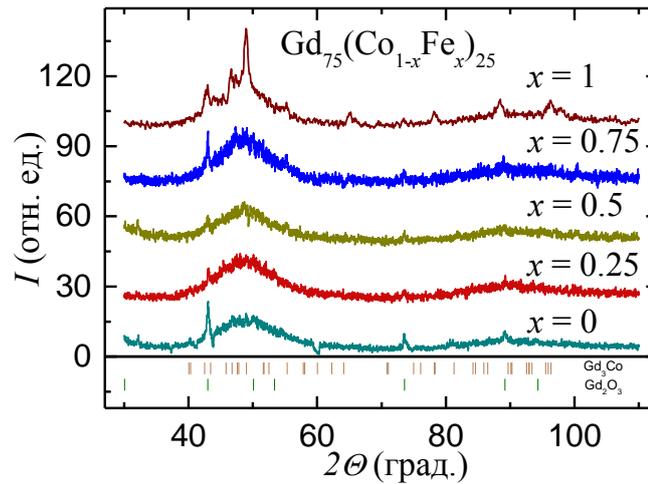
### 4.3 Магнитные и магнитотепловые свойства быстрозакаленных сплавов типа $Gd_{75}M_{25}$ с замещением по подрешетке переходного металла

Согласно фазовой диаграмме системы Gd-Fe, кристаллических соединений с содержанием Gd более 33.3 ат. % не существует. Однако наблюдается частичное замещение атомов кобальта атомами железа (до 10 ат. %) в кристаллическом соединении  $Gd_3Co$ , снижающее критическое поле метамагнитного перехода до нуля [138]. Следует также отметить, что значения температур Кюри сплавов, обогащенных Gd в аморфном состоянии, полученных разными авторами, сильно разнятся. В работах [44,119,180] была обнаружена концентрационная зависимость  $T_C$  для быстрозакаленных сплавов  $Fe_{100-x}Gd_x$  с максимальным значением  $T_C(x)$  при  $x = 40$ . Для  $Gd_{70}Fe_{30}$  было получено значение  $T_C = 395$  К, при этом в работе [48] для сплава с тем же составом указывается  $T_C = 297$  К. В обоих случаях  $T_C$  превышает температуры магнитного упорядочения, полученные в работах [41,181]. Принимая во внимание наличие в литературе противоречивых данных относительно магнитных характеристик аморфных сплавов на основе Gd, в настоящей работе были получены быстрозакаленные сплавы  $Gd_{75}(Co_{1-x}Fe_x)_{25}$  и  $Gd_{75}(Ni_{1-x}Fe_x)_{25}$ , изучены их магнитные свойства для того, чтобы глубже понять, как замещение кобальта (никеля) атомами железа влияет на магнитные характеристики и магнитокалорический эффект быстрозакаленных сплавов.

#### 4.3.1 Быстрозакаленные сплавы системы $Gd_{75}(Co,Fe)_{25}$

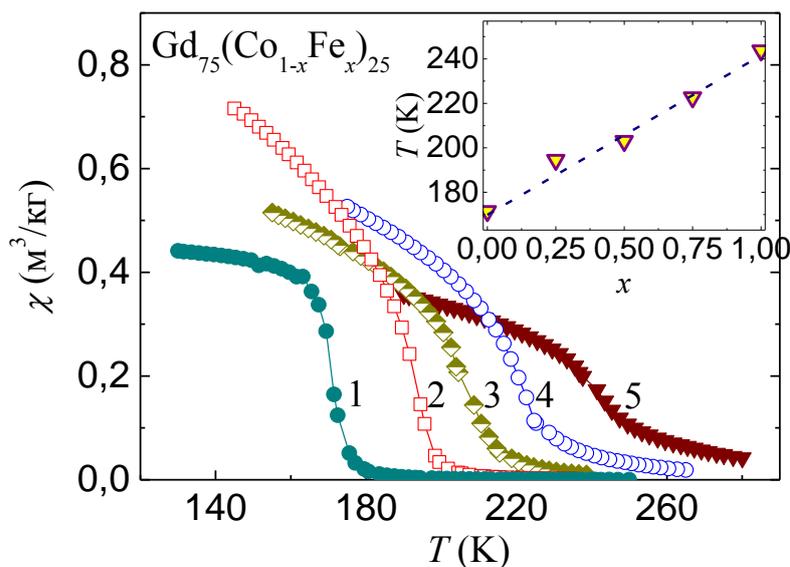
Дифрактограммы для образцов  $Gd_{75}(Co_{1-x}Fe_x)_{25}$ , полученные методом быстрой закалки из расплава, представлены на [рисунке 4.15](#). Два расширенных максимума наблюдаются для всех исследованных образцов в окрестности  $2\theta \approx 50^\circ$  и  $90^\circ$ , что указывает на то, что образцы имеют, в основном, аморфную структуру. Однако брэгговские рефлексы от кристаллической фазы типа  $Gd_3Co$  сохраняются после быстрого затвердевания. Как видно из [рисунка 4.15](#), брэгговские пики от кристаллических фаз стали более заметными на дифрактограмме для сплава  $Gd_{75}Fe_{25}$ . Более того, некоторое количество кристаллической фазы  $Gd_2O_3$  также было обнаружено в образцах. Вертикальные линии под дифрактограммами на [рисунке 4.15](#) показывают основные положения рефлексов, соответствующих орторомбической фазе  $Gd_3Co$  (пространственная группа  $Pnma$ ) и кубической фазе

$Gd_2O_3$  (пространственная группа  $Ia\bar{3}$ ). Вследствие образования оксида гадолиния можно предположить, что состав основной аморфной фазы несколько отличается от номинального состава в сторону уменьшения гадолиния. Это свидетельствует о том, что сплав  $Gd_{75}Fe_{25}$  в полностью аморфном состоянии трудно получить из расплава, предположительно, из-за недостаточно быстрой скорости охлаждения. Результаты показывают, что способность к стеклообразованию сплавов уменьшается с увеличением содержания железа в  $Gd_{75}(Co_{1-x}Fe_x)_{25}$ .



**Рисунок 4.15** – Дифрактограмма быстрозакаленного сплава  $Gd_{75}Co_{25}$ . Вертикальные линии указывают положения брэгговских рефлексов, соответствующие кубической фазе  $Gd_2O_3$  (пространственная группа  $Ia\bar{3}$ ).

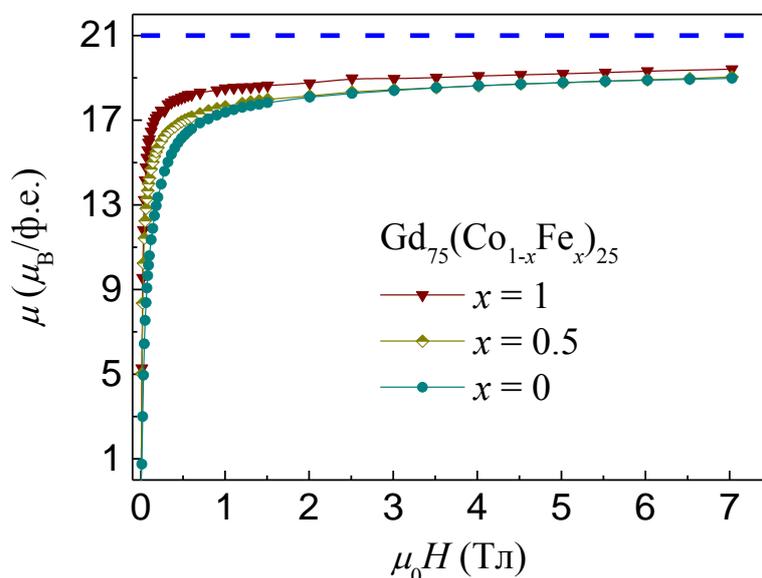
Температуры Кюри быстрозакаленных сплавов  $Gd_{75}(Co_{1-x}Fe_x)_{25}$  были определены из температурных зависимостей магнитной восприимчивости при  $\mu_0\Delta H = 0.01$  Тл (показаны на [рисунке 4.16](#)). Температура Кюри образцов линейно увеличивается от 172 К для  $Gd_{75}Co_{25}$  до 244 К для  $Gd_{75}Fe_{25}$  (см. вставку на [рисунке 4.16](#)), а увеличение содержания Fe приводит к размытию магнитного фазового перехода по температурной шкале.



**Рисунок 4.16** - Температурные зависимости магнитной восприимчивости для быстрозакаленных сплавов  $\text{Gd}_{75}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{25}$ , где 1 - 5 соответствуют  $x = 0, 0,25, 0,5, 0,75$  и 1, соответственно. Вставка: концентрационная зависимость температуры Кюри для быстрозакаленных сплавов  $\text{Gd}_{75}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{25}$ .

Как уже отмечалось ранее, кристаллическое антиферромагнитное соединение  $\text{Gd}_3\text{Co}$  при приложении магнитного поля показывает резкий рост намагниченности при критическом поле  $\mu_0 H_{\text{кр}} \sim 0.75$  Тл, связанный с индуцированным полем фазовым переходом из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние, в то время как быстрозакаленный сплав  $\text{Gd}_{75}\text{Co}_{25}$  проявляет зависимость  $M(H)$  ферромагнитного вида с насыщением в малых магнитных полях. Зависимости  $M(H)$  некоторых быстрозакаленных образцов  $\text{Gd}_{75}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{25}$  показаны на рисунке 4.17, где намагниченность была рассчитана на формульную единицу. Для определения намагниченности насыщения использовалось выражение [117]:  $\sigma = \sigma_s (1 - A/H - B/H^2)$ , где  $A$  и  $B$  - коэффициенты, связанные с наличием структурного беспорядка и локальной магнитной анизотропией. Умножая обе части на  $H^2$  и, аппроксимируя зависимости  $\sigma H^2(H)$ , получали намагниченность насыщения  $\sigma_s$  в виде коэффициента, стоящего перед  $H^2$ . Рассчитанные значения  $\sigma_s$  при  $T = 2$  К для серии быстрозакаленных сплавов  $\text{Gd}_{75}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{25}$  приведены в таблице 4.4. При замещении Co на Fe намагниченность насыщения возрастает с  $203.8 \text{ A}\cdot\text{m}^2\text{kg}^{-1}$  для  $\text{Gd}_{75}\text{Co}_{25}$  до  $211.0 \text{ A}\cdot\text{m}^2\text{kg}^{-1}$  для сплава  $\text{Gd}_{75}\text{Fe}_{25}$ , что соответствует небольшому уменьшению магнитного момента на атом переходного металла от  $1.6 \mu_B$  до  $1.5 \mu_B$ , если мы предположим антипараллельное расположение атомов Gd и 3d-переходного

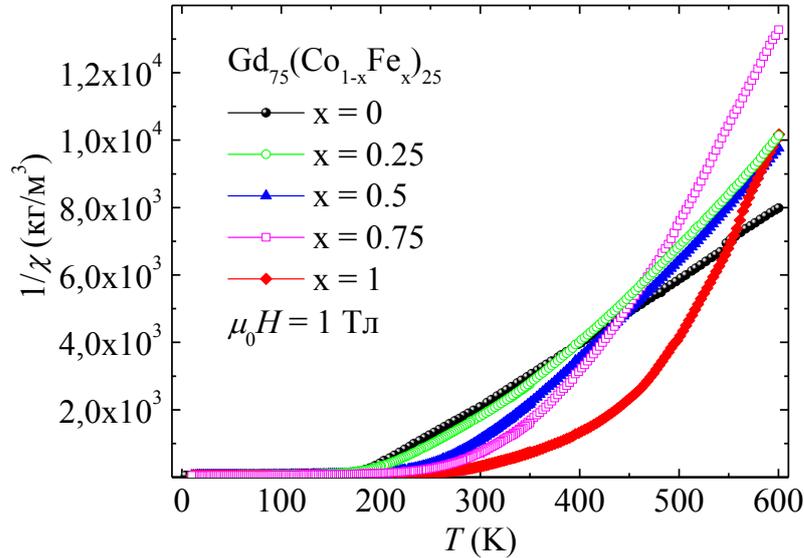
металла и учтем, что в образце  $Gd_{75}Fe_{25}$  согласно рентгеновским данным (см. [рисунке 3.1](#)) присутствует около 20 % чистого гадолиния. Согласно результатам исследования спонтанной объемной магнитострикции в аморфном сплаве  $Gd_{65}Co_{35}$ , магнитный момент  $\mu_{Co}$  на атомах Co при  $T = 0$  К приблизительно составляет около  $0.85 \mu_B$ , если предположить, что только  $3d$ -переходные металлы вносят вклад в магнитообъемный эффект [40]. Указанное значение  $\mu_{Co}$  почти в два раза меньше, чем величина, полученная из измерений намагниченности в нашем случае. С другой стороны, магнитный момент на атомах железа  $\mu_{Fe} = 1.1 \mu_B$ , полученный из наших измерений для образца  $Gd_{75}Fe_{25}$ , меньше  $\mu_{Fe} \approx 2 \mu_B$  [44,180], вычисленный из намагниченности образца в магнитном поле 1 Тл при  $T = 4.2$  К.



**Рисунок 4.17** – Зависимости намагниченности от приложенного внешнего магнитного поля для быстрозакаленных сплавов  $Gd_{75}(Co_{1-x}Fe_x)_{25}$  при температуре  $T = 2$  К. Горизонтальная пунктирная линия соответствует значению намагниченности в расчете на формульную единицу для случая, когда магнитным моментом ( $7 \mu_B$ ) обладают только атомы гадолиния.

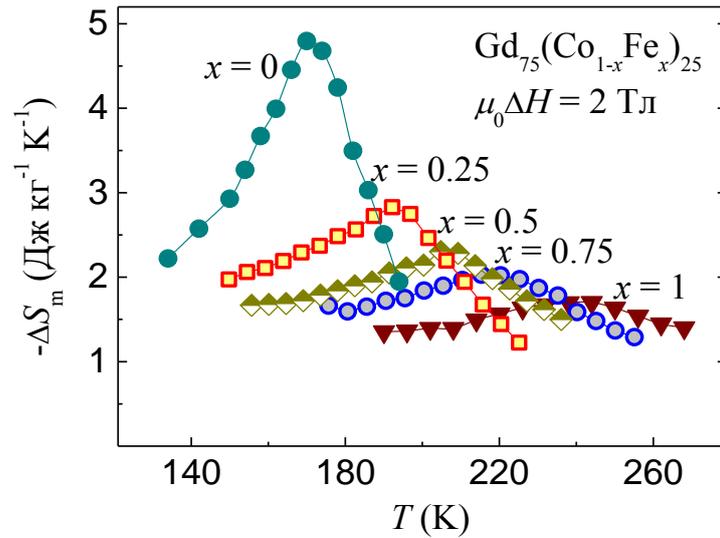
Зависимости обратной восприимчивости  $1/\chi$  от температуры  $T$  показаны на [рисунке 4.18](#). Как можно увидеть, с увеличением процентного содержания  $Fe$  в сплаве увеличивается наклон прямого участка зависимости в парамагнитной области. Изменение наклона кривых влечет за собой понижение постоянной Кюри  $C$ , что приводит к значительному снижению значения эффективного магнитного момента, по сравнению с теоретически рассчитанным значением  $g\sqrt{J(J+1)}\mu_B \approx 7.94\mu_B$ . Применение обобщенного закона Кюри – Вейсса, куда входит температурно-независимый член  $\chi_0$ , включающий в себя диамагнитный вклад  $\chi_{\text{диа}}$  от

заполненных электронных оболочек атомов и электронный парамагнитный вклад  $\chi_{\text{пара}}$ , отражающий изменение плотности состояний на уровне Ферми, приводит к отрицательному значению  $\chi_{\text{пара}}$ . Это показывает некорректность такого анализа температурных зависимостей восприимчивости железосодержащих сплавов.



**Рисунок 4.18** – Зависимости обратной восприимчивости  $1/\chi$  от температуры для быстрозакаленных сплавов  $\text{Gd}_{75}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{25}$  в магнитном поле  $H = 10$  кЭ.

Величины изотермического изменения магнитной энтропии для быстрозакаленных сплавов  $\text{Gd}_{75}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{25}$  были рассчитаны на основе температурных зависимостей намагниченности, измеренных при различных магнитных полях вблизи их температур Кюри. Зависимости  $-\Delta S_m(T)$  при изменении магнитного поля от 0 до 2 Тл показаны на [рисунке 4.19](#). Замещение Co на Fe сдвигает пик  $-\Delta S_m(T)$  в сторону более высоких температур и уменьшает максимальные значения  $-\Delta S_m^{\text{max}}$  от 4.9 Дж/(кг К) при  $x = 0$  до 1.7 Дж/(кг К) при  $x = 1$ . Пик  $-\Delta S_m(T)$  становится более широким с увеличением содержания Fe, по-видимому, из-за увеличения неоднородности образцов. Магнитные характеристики и значения при  $\Delta H = 20$  и 50 кЭ для серии быстрозакаленных сплавов  $\text{Gd}_{75}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{25}$  приведены в [таблице 4.4](#). Величина  $q$  остается почти постоянной с уменьшением максимума пика  $-\Delta S_m(T)$ , так как увеличивается его полуширина. Значения хладоемкости лежат в диапазоне 187 – 233 Дж/кг (при  $\mu_0\Delta H = 2$  Тл). Стоит отметить, что значения  $-\Delta S_m^{\text{max}}$  при  $\mu_0\Delta H = 1$  Тл (0.9 Дж кг<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup> для  $\text{Gd}_{75}\text{Fe}_{25}$  и 2.9 Дж кг<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup> для  $\text{Gd}_{75}\text{Co}_{25}$ ) несколько ниже, чем у аморфных сплавов  $\text{Gd}_{70}\text{Fe}_{30}$  [48] и  $\text{Gd}_{71}\text{Co}_{29}$  [50].



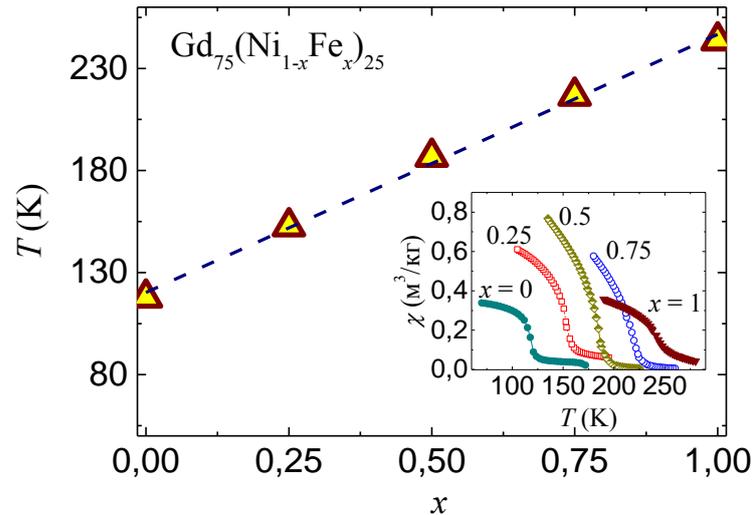
**Рисунок 4.19** – Температурные зависимости изменения магнитной энтропии для быстрозакаленных сплавов  $Gd_{75}(Co_{1-x}Fe_x)_{25}$  при изменении магнитного поля  $\mu_0\Delta H = 2$  Тл.

**Таблица 4.4** – Температура Кюри ( $T_C$ ), намагниченность насыщения ( $\sigma_s$ ), максимальное изменение энтропии ( $-\Delta S_m^{\max}$ ) быстрозакаленных сплавов  $Gd_{75}(Co_{1-x}Fe_x)_{25}$ .

Сплав	$T_C$ К	$\sigma_s$ А·м <sup>2</sup> /кг	$-\Delta S_m^{\max}$ Дж/кг К	
			$\mu_0\Delta H = 2$ Тл	$\mu_0\Delta H = 5$ Тл
$Gd_{75}Co_{25}$	172	203.8	4.8	9.1
$Gd_{75}(Co_{0.75}Fe_{0.25})_{25}$	192	200.6	3.0	6.5
$Gd_{75}(Co_{0.5}Fe_{0.5})_{25}$	203	207.8	2.3	4.7
$Gd_{75}(Co_{0.25}Fe_{0.75})_{25}$	223	207.2	2.0	4.3
$Gd_{75}Fe_{25}$	244	211.0	1.7	3.9

#### 4.3.2 Быстрозакаленные сплавы системы $Gd_{75}(Ni,Fe)_{25}$

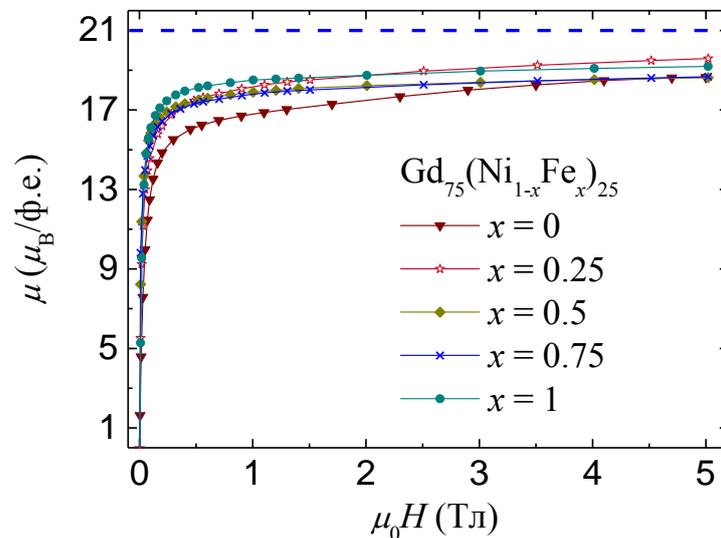
На [рисунке 4.20](#) показана зависимость температуры Кюри от состава быстрозакаленных сплавов  $Gd_{75}(Ni_{1-x}Fe_x)_{25}$ . Температуры Кюри определялись по температурным зависимостям восприимчивости, измеренным в магнитном поле  $\mu_0\Delta H = 0.01$  Тл, представленном на вставке на [рисунке 4.20](#). Как и в случае с кобальтом, температура Кюри линейно возрастает с содержанием Fe от 118 К для  $Gd_{75}Ni_{25}$  до 244 К для  $Gd_{75}Fe_{25}$ .



**Рисунок 4.20** – Концентрационная зависимость температуры Кюри для быстрозакаленных сплавов  $Gd_{75}(Ni_{1-x}Fe_x)_{25}$ . Вставка: температурные зависимости магнитной восприимчивости для быстрозакаленных сплавов  $Gd_{75}(Ni_{1-x}Fe_x)_{25}$ .

Зависимости  $M(H)$  для образцов  $Gd_{75}(Ni_{1-x}Fe_x)_{25}$  показаны на [рисунке 4.21](#). Поскольку значение магнитного момента, рассчитанного на атом гадолиния, при насыщении меньше величины магнитного момента в чистом металлическом гадолинии ( $7.55 \pm 0.02 \mu_B$  [182,183]), который включает в себя вклад от поляризации электронов проводимости и  $7.0 \mu_B$  для свободного иона  $Gd^{3+}$ , то можно предположить, что магнитные моменты Ni и Fe противоположно направлены относительно магнитного момента Gd. Магнитный момент, рассчитанный на атом переходного металла из намагниченности насыщения, практически не изменяется при замене никеля на железо. Для крайних составов были получены значения  $\mu_{Ni} = 1.6 \mu_B$  и  $\mu_{Fe} = 1.5 \mu_B$  для быстрозакаленных сплавов  $Gd_{75}Ni_{25}$  и  $Gd_{75}Fe_{25}$ , соответственно. Однако ранее в п. 3.2 из измерений намагниченности образца  $Gd_{75}Ni_{25}$  в импульсных магнитных полях был обнаружен магнитный момент никеля  $\mu_{Ni} = 1.2 \mu_B$ , что подразумевает более правильный расчет магнитного момента из данных намагниченности. В литературе слишком мало данных о величине магнитного момента Ni в обогащенных гадолинием аморфных сплавах Gd-Ni. Сообщалось о величине магнитного момента на атомах Ni в аморфном  $Gd_{67}Ni_{33}$   $\mu_{Ni} = 0.61 \mu_B$ , при этом предполагая, что магнитообъемный эффект ниже  $T_c$  связан только с магнитным моментом Ni [40]. Из магнитных измерений комптоновского профиля для аморфного сплава  $Gd_{50}Ni_{50}$  был обнаружен магнитный момент на атомах никеля  $\mu_{Ni} = 0.55 \mu_B$  [62]. Значительное увеличение значения  $\mu_{Ni}$  для аморфного сплава  $Gd_{75}Ni_{25}$ , по-видимому, связано с влиянием молекулярного поля

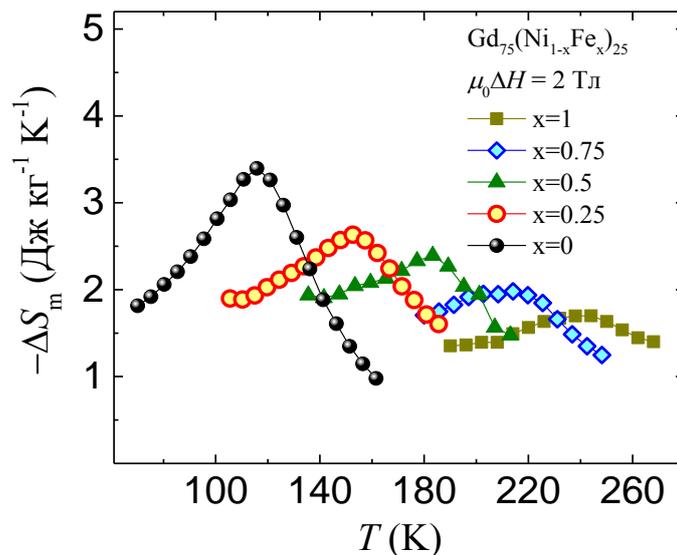
ближайших атомов Gd, как это наблюдается для быстрозакаленного сплава  $Gd_{75}Co_{25}$ . Тут необходимо отметить следующее противоречие. Ранее мы предполагали, что увеличение температуры магнитного упорядочения сплавов  $Gd_{75}Co_{25}$  и  $Gd_{75}Ni_{25}$  после аморфизации является признаком появления магнитного момента на атомах Co и Ni. Однако, как показывают наши данные, 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 при довольно существенном увеличении температуры магнитного упорядочения сплавов. Это можно объяснить в предположении, что средний магнитный момент  $3d$  атомов в этих сплавах также увеличивается с увеличением концентрации Fe, но магнитные моменты  $3d$ -переходных металлов ориентированы не параллельно по отношению друг к другу, и такая неколлинеарность (некомпланарность) возрастает с увеличением содержания Fe. Возможность неколлинеарного ферромагнитного упорядочения была предложена ранее для аморфных сплавов Y-Fe [184] и Gd-Fe [185,186] с более высокими концентрациями Fe.



**Рисунок 4.21** – Зависимости намагниченности от приложенного внешнего магнитного поля для быстрозакаленных сплавов  $Gd_{75}(Ni_{1-x}Fe_x)_{25}$  при температуре  $T=2$  К. Горизонтальная пунктирная линия соответствует значению намагниченности в расчете на формульную единицу для случая, когда магнитным моментом ( $7 \mu_B$ ) обладают только атомы гадолиния.

Результаты измерений изменения изотермической магнитной энтропии для быстрозакаленных сплавов  $Gd_{75}(Ni_{1-x}Fe_x)_{25}$  были рассчитаны по температурным зависимостям намагниченности вблизи температур Кюри при приложении

различного магнитного поля. Зависимости  $-\Delta S_m(T)$  при изменении магнитного поля от 0 до 2 Тл показаны на **рисунке 4.22**. При замещении Ni на Fe, как и в случае с кобальтом, пик  $-\Delta S_m(T)$  сдвигается в сторону более высоких температур, сопровождающийся уменьшением максимального значения  $-\Delta S_m^{\max}$  от 3.4 Дж/(кг К) при  $x = 0$  до 1.7 Дж/(кг К) при  $x = 1$ . Полуширина пика  $-\Delta S_m(T)$  при этом значительно увеличивается. Для сравнения, значение  $-\Delta S_m$  для аморфного сплава  $Gd_{70}Fe_{12}Ni_{18}$  было получено равным 7.71 Дж/(кг К) при  $\mu_0\Delta H = 7$  Тл [66]. Принимая во внимание, что  $-\Delta S_m^{\max} \sim H^n$ , а для большинства сплавов  $n = 0.75$ , было определено значение  $-\Delta S_m \approx 3.0$  Дж/(кг К) для  $\mu_0\Delta H = 2$  Тл. Это значение оказалось немного выше, чем полученное нами для образцов  $Gd_{75}(Ni_{0.75}Fe_{0.25})_{25}$  и  $Gd_{75}(Ni_{0.5}Fe_{0.5})_{25}$ . Результаты магнитных измерений и расчета величины  $-\Delta S_m$  для серии быстрозакаленных сплавов  $Gd_{75}(Ni_{1-x}Fe_x)_{25}$  отражены в **таблице 4.5**.



**Рисунок 4.22** – Температурные зависимости изменения магнитной энтропии для быстрозакаленных сплавов  $Gd_{75}(Ni_{1-x}Fe_x)_{25}$  при изменении магнитного поля  $\mu_0\Delta H = 2$  Тл.

**Таблица 4.5** – Температура Кюри ( $T_C$ ), намагниченность насыщения ( $\sigma_s$ ), максимальное изменение энтропии ( $-\Delta S_m^{\max}$ ) быстрозакаленных сплавов  $Gd_{75}(Ni_{1-x}Fe_x)_{25}$ .

Сплав	$T_C$ К	$\sigma_s$ А·м <sup>2</sup> /кг	$-\Delta S_m^{\max}$ Дж/кг К	
			$\mu_0\Delta H = 2$ Тл	$\mu_0\Delta H = 5$ Тл
$Gd_{75}Ni_{25}$	118	204.0	3.4	7.0
$Gd_{75}(Ni_{0.75}Fe_{0.25})_{25}$	153	216.0	2.6	5.5
$Gd_{75}(Ni_{0.5}Fe_{0.5})_{25}$	187	201.8	2.4	4.9
$Gd_{75}(Ni_{0.25}Fe_{0.75})_{25}$	217	204.0	2.0	4.2
$Gd_{75}Fe_{25}$	244	211.0	1.7	3.9

#### 4.4 Заключение к главе 4

Установлено, что частичное замещение гадолиния тербием (10 ат. %) в аморфных сплавах  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x)_{75}\text{Co}_{25}$  приводит к исчезновению различия в температурах магнитного упорядочения быстрозакаленных и кристаллических образцов, по-видимому, из-за резкого уменьшения магнитного момента, индуцируемого на атомах Co. Такое поведение свидетельствует о том, что зависимость магнитного момента Co от эффективного обменного поля, создаваемого окружающими атомами Gd, может носить пороговый характер. Аморфизация сплавов  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x)_{75}\text{Co}_{25}$  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  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x)_3\text{Co}$ , в которых замещение гадолиния тербием сопровождается уменьшением величины  $-\Delta S_m$ . Кроме того, аморфизация приводит к повышению хладопроизводительности материала, что важно с точки зрения практического применения. Так, для быстрозакаленного сплава  $\text{Tb}_{75}\text{Co}_{25}$  получено значение относительной мощности охлаждения в 2 раза выше, чем для соответствующего кристаллического соединения.

Получены быстрозакаленные сплавы  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x)_{12}\text{Co}_7$  и показано, 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  $\text{Gd}_{12}\text{Co}_7$  после аморфизации указывает на появление небольшого магнитного момента ( $\sim 0.4 \mu_B$ ) на атомах Co. Индуцированный (наведенный) магнитный момент Co, по-видимому, уменьшается с понижением концентрации Gd в сплавах. Как и следовало ожидать, замещение гадолиния в сплавах  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x)_{75}\text{Co}_{25}$  и  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x)_{12}\text{Co}_7$  тербием, который обладает большой величиной орбитального момента ( $L = 3$ ), приводит к значительному увеличению коэрцитивной силы. Магнитная жесткость 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  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x)_{12}\text{Co}_7$  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  $x = 1$ .

Быстрозакаленные сплавы  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x)_{12}\text{Co}_7$  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.

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 увеличением температуры Кюри сплава до 244 К и уширением магнитного фазового перехода. Величина магнитокалорического эффекта при этом резко уменьшается. 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. Тот факт, что, несмотря на незначительные изменения среднего магнитного момента, приходящегося на атом переходного металла, увеличение концентрации железа в сплавах  $\text{Gd}_{75}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{25}$  и  $\text{Gd}_{75}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_{25}$  приводит к значительному росту температур магнитного упорядочения, можно объяснить неколлинеарностью магнитных моментов  $3d$ -переходных металлов. Степень неколлинеарности, по-видимому, увеличивается с ростом содержания Fe в сплавах.

Результаты, представленные в Главе 4 опубликованы в следующих работах:

- Substitution and liquid quenching effects on magnetic and magnetocaloric properties of  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x)_{12}\text{Co}_7$  / D.A. Shishkin, N.V. Baranov, A.S. Volegov, V.S. Gaviko // Solid State Sciences. – 2016. – V. 52. – P. 92-96.
- Magnetic properties and magnetocaloric effect of melt-spun  $\text{Gd}_{75}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{25}$  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.
- Изменение магнитотепловых свойств и магнитного состояния атомов кобальта в соединении  $\text{Gd}_3\text{Co}$  при аморфизации / Д.А. Шишкин, В.В. Оглобличев, К.Н. Михалев, А.Г. Смольников, Н.В. Баранов // Сборник трудов XXII Международной конференции «Новое в магнетизме и магнитных материалах», 17 - 21 сентября 2012 г., Астрахань, с. 673-676.

## 5 Магнитотепловые свойства и термомеханическая стабильность аморфных сплавов на основе железа

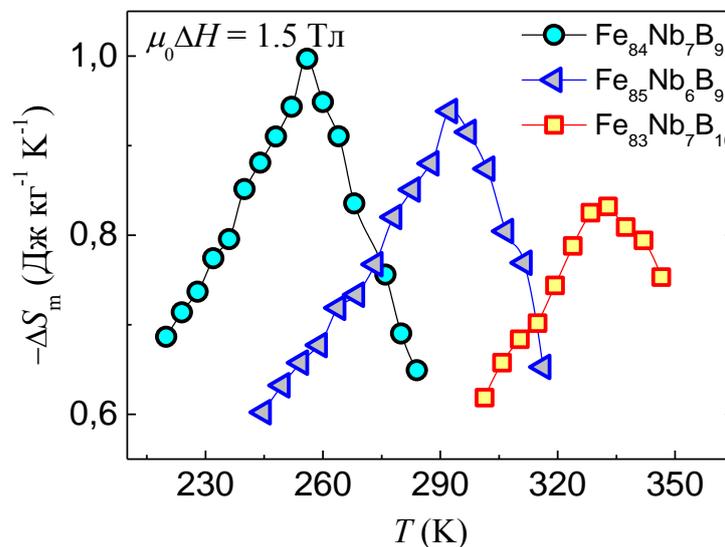
Как отмечалось в обзоре, аморфные и нанокристаллические сплавы на основе железа обладают многофункциональными характеристиками и, наряду с применением в качестве магнитомягких материалов, рассматриваются в качестве кандидатов для применения в качестве рабочего материала для магнитного охлаждения. Несмотря на невысокие значения  $|\Delta S_m|$ , такие сплавы отличаются дешевизной, высокой коррозионной стойкостью и лучшими механическими свойствами по сравнению со сплавами на основе редкоземельных металлов. В настоящей главе будут представлены результаты исследования влияния изменений состава аморфных сплавов Fe-Ni-B на их магнитотепловые характеристики, в частности, на рабочий интервал температур, в котором наблюдаются максимальные значения магнитокалорического эффекта, а также влияние термомеханических воздействий на магнитотепловые свойства. Кроме того, будут приведены данные о влиянии термомеханических обработок на магнитотепловые свойства сплавов типа Finemet.

### 5.1 Влияние замещений на рабочий диапазон температур аморфных сплавов Fe-Nb-B

Согласно литературным данным [104], температуру магнитного упорядочения сплавов Fe-Ni-B можно изменять в достаточно широких пределах путем небольших вариаций состава. Путем быстрой закалки расплава нами был получен ряд сплавов вблизи состава  $Fe_{84}Nb_7B_9$ , который испытывает магнитный фазовый переход из ферромагнитного в парамагнитное состояние вблизи температуры 255 К. Как оказалось, небольшое изменение соотношения Nb:Fe или B:Fe приводит к значительным изменениям температуры Кюри. Так, уменьшение содержания Fe на 1 ат. % в сплаве  $Fe_{84-x}Nb_7B_x$  при неизменной концентрации Nb приводит к росту  $T_c$  до  $\approx 330$  К. Такое необычное увеличение температуры магнитного упорядочения с уменьшением содержания Fe наблюдалось и в бинарных аморфных сплавах  $Fe_{100-x}B_x$  ( $12 \leq x \leq 28$ ) [187]. Природа такого увеличения  $T_c$  еще до конца не понятна. Предполагается, что к этому приводит сочетание нескольких механизмов, в первую

очередь – изменения в переносе заряда и обменных взаимодействиях, вызванные изменением локального окружения и межатомных расстояний [188].

На **рисунке 5.1** показаны полученные нами температурные зависимости изотермического изменения магнитной энтропии для быстрозакаленных образцов Fe-Nb-B при изменении магнитного поля  $\mu_0\Delta H = 1.5$  Тл. Видно, что максимальное значение  $-\Delta S_m^{\max}$  уменьшается с ростом температуры магнитного упорядочения. Можно отметить, что для быстрозакаленного сплава  $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$  нами получено меньшее значение  $-\Delta S_m^{\max} \approx 1.0$  Дж/кг К и при более низкой температуре, чем в работе [104] ( $-\Delta S_m^{\max} = 1.45$  Дж/кг К). Такое различие, по-видимому, обусловлено небольшими различиями в составе сплавов и в методике их получения.



**Рисунок 5.1** – Зависимости  $-\Delta S_m(T)$  быстрозакаленных лент Fe-Nb-B при  $\mu_0\Delta H = 1.5$  Тл.

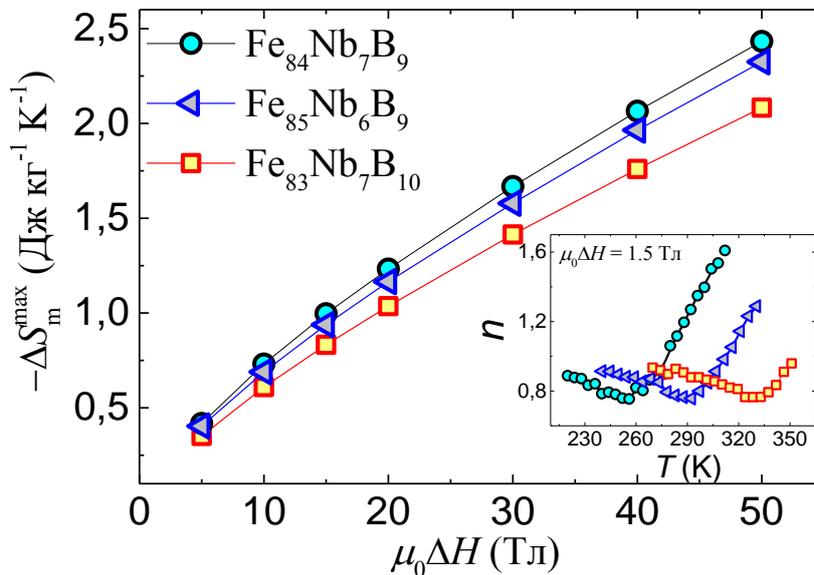
Как отмечалось в обзоре, изменение магнитной энтропии зависит не только от температуры, но и от величины приложенного магнитного поля. Значение  $|\Delta S_m(H)|$  возрастает с увеличением приложенного магнитного поля, и эта зависимость имеет степенной характер ( $|\Delta S_m(H)| \sim H^n$ ) для всех исследованных сплавов. В приближении среднего поля (MFA) в работе [189] дано следующее выражение для зависимости  $\Delta S_m$  от магнитного поля в ферромагнетике вблизи  $T_C$ :

$$\Delta S_m = -1.07 N k_B \left( \frac{g_J \mu_B J H}{k_B T_C} \right)^{2/3}. \quad (5.1)$$

Стоит отметить, что при высоких температурах в парамагнитной области  $|\Delta S_m(H)|$  демонстрирует квадратичное поведение образца. Для того, чтобы охарактеризовать полевую зависимость  $\Delta S_m(H)$  при различных температурах, показатель степени  $n$  в выражении 5.1 может быть определен следующим образом [190]:

$$n = \frac{d \ln |\Delta S|}{d \ln H}. \quad (5.2)$$

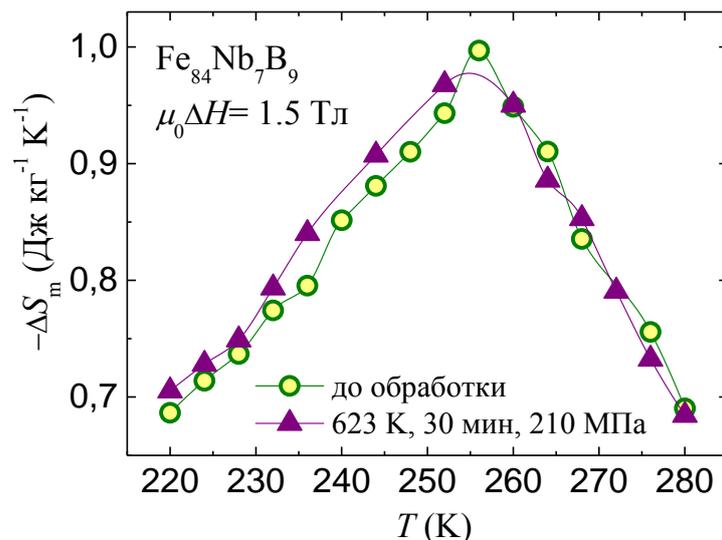
Зависимости  $\Delta S_m$  от  $(H)$  для наших образцов представлены на рисунке 5.2. Анализ этих кривых вблизи  $T_c$  показывает, что значения  $n$  равны 0.75, 0.76 и 0.77 для  $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$ ,  $\text{Fe}_{85}\text{Nb}_6\text{B}_9$  и  $\text{Fe}_{83}\text{Nb}_7\text{B}_{10}$ , соответственно. Полученные значения  $n$  несколько выше, чем  $n = 2/3$ , которое должно наблюдаться в соответствии с МФА. Температурные зависимости показателя степени  $n$  для быстрозакаленных сплавов Fe-Nb-B показаны на вставке на рисунке 5.2. В этом случае величина  $n$  была определена при  $\mu_0\Delta H = 1.5$  Тл. Точно определить показатель  $n$  при низких и высоких температурах не представлялось возможным из-за ограниченного диапазона температур определения  $\Delta S_m$ , но совершенно очевидно, что  $n(T)$  имеет тенденцию к повышению до  $n = 1$  в ферромагнитной области и до  $n = 2$  в парамагнитной области, как это наблюдалось для других материалов [191].



**Рисунок 5.2** - Зависимости максимального значения  $-\Delta S_m^{\max}$  от приложенного магнитного поля  $H$  вблизи  $T_c$  для быстрозакаленных лент Fe-Nb-B. На вставке показана температурная зависимость показателя  $n(T)$  при  $\mu_0\Delta H = 1.5$  Тл.

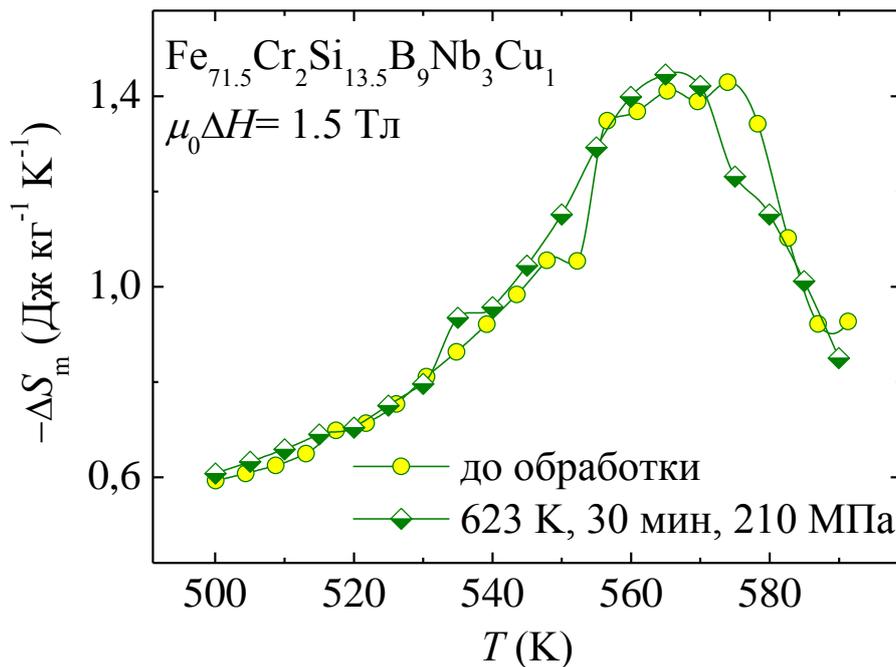
## 5.2 Термомеханическая обработка сплавов типа Finemet и Fe-Nb-B: влияние на магнитотепловые свойства

Для исследования влияния термомеханической обработки на магнитотепловые свойства был выбран сплав  $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$ , на образцах которого до и после обработки были выполнены измерения температурных зависимостей намагниченности. Эти данные были использованы для расчета изотермического изменения магнитной энтропии. На [рисунке 5.3](#) 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 сплава  $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$ , так как до и после обработки кривые  $-\Delta S_m(T)$  почти совпадают. Хотя, как следует из литературы [103], термическая обработка при температурах, близких к температуре кристаллизации, может влиять на магнитотепловые свойства сплавов на основе железа, в частности, из-за изменения соотношения объемов и состава нанокристаллической и аморфной фаз. Однако, как показывают наши данные, сплав сохраняет свои магнитотепловые свойства, если температура обработки ниже температуры кристаллизации аморфной фазы.



**Рисунок 5.3** – Зависимости  $-\Delta S_m(T)$  быстрозакаленных 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).

Подобной термомеханической обработке был подвергнут также быстрозакаленный 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. Вариации содержания хрома дают возможность изменять температуру Кюри в широком температурном диапазоне. В соответствии с [94,95,98], рост содержания хрома приводит к сдвигу температуры магнитного фазового перехода в сторону комнатной температуры. На рисунке 5.4 показаны температурные зависимости изотермического изменения магнитной энтропии быстрозакаленной  $\text{Fe}_{71.5}\text{Cr}_2\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$  ленты сразу после закалки и после отжига при температуре 623 К в течение 30 минут под действием растягивающих напряжений 210 МПа при изменении магнитного поля  $\mu_0\Delta H = 1.5$  Тл. Как и в случае  $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$ , мы не наблюдали заметного влияния термомеханической обработки на магнитотепловые свойства быстрозакаленного сплава  $\text{Fe}_{71.5}\text{Cr}_2\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ .



**Рисунок 5.4** – Зависимости  $-\Delta S_m(T)$  быстрозакаленных лент  $\text{Fe}_{71.5}\text{Cr}_2\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$  при  $\mu_0\Delta H = 1.5$  Тл (непосредственно после закалки и после термомеханической обработки).

### 5.3 Заключение к главе 5

Путем быстрой закалки из расплава получены сплавы Fe-Nb-B и Fe<sub>71,5</sub>Cr<sub>2</sub>Si<sub>13,5</sub>B<sub>9</sub>Nb<sub>3</sub>Cu<sub>1</sub>, изучены их магнитные и магнитотепловые свойства и исследовано влияние термомеханической обработки на магнитокалорические характеристики. Установлено, что замещение ниобия атомами железа или железа атомами бора в тройном сплаве Fe-Nb-B приводит к повышению температуры Кюри, что согласуется с данными, имеющимися в литературе. Для аморфных сплавов Fe<sub>84</sub>Nb<sub>7</sub>B<sub>9</sub>, Fe<sub>85</sub>Nb<sub>6</sub>B<sub>9</sub> и Fe<sub>83</sub>Nb<sub>7</sub>B<sub>10</sub> 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. Получено, что полевая зависимость абсолютного значения  $|\Delta S_m^{\max}|$  имеет степенную зависимость ( $|\Delta S_m^{\max}(H)| \sim H^n$ ) со значением степени  $n = (0.75 - 0.77)$ , которая выше, чем ожидаемое в соответствии с приближением среднего поля значение  $n = 2/3$ . Установлено, что отжиг при температуре ниже температуры кристаллизации аморфной фазы под действием растягивающих напряжений 210 МПа не оказывает влияния на магнитотепловые свойства, что свидетельствует о хорошей термомеханической стабильности магнитокалорического эффекта в сплавах на основе железа. Зависимости  $-\Delta S_m(T)$  для аморфных сплавов хорошо воспроизводятся даже после отжига на воздухе при температуре 623 К в течение получаса при наличии приложенных напряжений на растяжение. Благодаря низкому магнитному гистерезису, высокому электрическому сопротивлению, высокой коррозионной стойкости и хорошей воспроизводимости магнитотепловых свойств даже после термомеханической обработки сплавы Fe-Nb-B представляют интерес для практического использования в качестве материала для магнитного охлаждения.

Основные результаты, представленные в Главе 5 опубликованы в работе:

- 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.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование магнитных и магнитотепловых свойств синтезированных в настоящей работе быстрозакаленных сплавов редкая земля - переходный металл, а также сплавов на основе железа позволяет сделать следующие основные выводы:

1. Показано, что аморфизация антиферромагнитных интерметаллических соединений  $Gd_3Co$  и  $Gd_3Ni$  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 ферромагнитному и к увеличению температуры магнитного упорядочения. Магнитный момент на атомах  $3d$  металла в быстрозакаленных сплавах носит индуцированный характер, а его появление после аморфизации, по-видимому, является следствием перестройки локальной атомной структуры и электронной структуры.
2. Установлено, что аморфизация антиферромагнитного соединения  $Gd_3Ni$  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  $Gd_3T$  показано, что аморфизация представляет собой не только способ модификации магнитного состояния антиферромагнетиков, но и является эффективным методом улучшения их магнитокалорических характеристик.
3. Обнаружено, что аморфизация  $Gd_3Co$  вызывает значительные изменения в поведении магнитотепловых свойств и, в частности, приводит к снижению электронного вклада в теплоемкость, по-видимому, из-за уменьшения вклада от спиновых флуктуаций и появления магнитного момента на атомах кобальта, а также сопровождается увеличением магнитного вклада в полную энтропию при температуре магнитного упорядочения, по сравнению с соответствующим кристаллическим соединением.
4. 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.

- ✚ 5. 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 гадолия тербием сопровождается уменьшением величины изотермического изменения магнитной энтропии, в быстрозакаленных сплавах её величина остается почти неизменной в широком интервале температур.
- ✚ 6. Установлено, что сплавы на основе железа Fe-Nb-B и сплавы типа Finemet, модифицированных атомами Cr, обладают высокой термомеханической стабильностью магнитокалорического эффекта.

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

МКЭ	магнитокалорический эффект
АФ	антиферромагнитное упорядочение (состояние)
ОЦК	объемноцентрированный
ГЦК	гранеццентрированный
ЛАТР	лабораторный автотрансформатор
РККИ	обменное взаимодействие Рудермана-Киттеля-Касуи-Иосиды
РЗМ (РЗЭ)	<i>редкоземельный металл (редкоземельный элемент)</i>
ЯМР	ядерный магнитный резонанс
DOS	плотность электронных состояний
HREM	электронная микроскопия высокого разрешения
MFA	приближение среднего поля
SQUID	преобразователь со сверхпроводящим квантовым интерференционным датчиком
$T_c$	температура Кюри
$T_N$	температура Нееля
$\theta_p$	парамагнитная температура Кюри
$M_s$	намагниченность насыщения
$\sigma_s$	удельная намагниченность насыщения
$H_c$	коэрцитивная сила
$\rho$	электросопротивление
TCR	температурный коэффициент электросопротивления
$\theta_D$	температура Дебая
$k_B$	постоянная Больцмана
$\Delta T_{ad}$	адиабатическое изменение температуры
$\Delta S_m$	изотермическое изменение магнитной части энтропии
RCP	относительная мощность охлаждения
$q$ (RC или RCWP)	хладоемкость
$g$	фактор Ланде
$J$	квантовое число полного механического момента иона
$\mu_B$	магнетон Бора
$T_{cr}$	температура кристаллизации
$T_{ord}$	температура магнитного упорядочения
$T_{clust}$	температуры кластеризации
$T_x$	температура кристаллизации аморфного сплава
$ac$ (dc)	восприимчивости в переменном (постоянном) магнитном поле
ф.е.	формульная единица
ат. %	атомные проценты

## БЛАГОДАРНОСТИ

Благодарю научного руководителя доктора физико-математических наук Баранова Николая Викторовича за предложенную тему, совместную плодотворную работу, за большую помощь в работе над диссертацией и подготовке её к защите.

Выражаю глубокую признательность сотрудникам ИФМ УрО РАН и УрФУ:

к. ф.-м. н. Гавико В.С. и к. ф.-м. н. Сташковой Л.А. и к. ф.-м. н. Селезневой Н.В. за проведение аттестации образцов, к. ф.-м. н. Волегову А.С., к. ф.-м. н. Незнахину Д.С. и к. ф.-м. н. Губкину А.Ф. за проведение магнитных измерений к. ф.-м. н. Герасимову Е.Г. и к. ф.-м. н. Терентьеву П.Б. за проведение магнитных измерений в импульсных магнитных полях, к. ф.-м. н. В.В. Оглобличеву и д. ф.-м. н. К.Н. Михалеву за проведение экспериментов методом ядерного магнитного резонанса, к. ф.-м. н. Уймину М.А. и Житникову Н.И. за помощь в получении образцов методом механического размола.

Автор выражает благодарность к. ф.-м. н. Прошкину А.В. за проведение измерений теплоемкости и электросопротивления, а также всем, кто причастен к получению результатов, представленных в диссертации: д. ф.-м. н. Потапову А.П., д. ф.-м. н. Тиуну В.Ф., к. ф.-м. н. Андрееву С.В., к. ф.-м. н. Лукшиной В.С., к. ф.-м. н. Горбунову Д.И., Лагуновой В.И., Чирковой А.М., Ненкову К.

Всем Вам большое Спасибо!

**СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ****Статьи в ведущих рецензируемых журналах, определенных ВАК РФ:**

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.

**Публикации в сборниках тезисов семинаров и конференций:**

1. Шишкин, Д.А. Магнитотепловые свойства быстрозакаленных магнитомягких сплавов на основе железа / Д.А. Шишкин // Сборник тезисов докладов юбилейной X Всероссийской молодежной школы-семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-10), 9 - 15 ноября 2009 г., В. Сысерть, с. 49-50.
2. Шишкин, Д.А. Магнитотепловые характеристики нанокристаллических сплавов на основе железа / Д.А. Шишкин // Сборник тезисов докладов Всероссийской молодежной конференции «Нанотехнологии и инНОВАции» (НАНО-2009), 23 - 26 ноября 2009 г., Таганрог, с. 95-96.
3. Shishkin, D.A. The magnetocaloric effect in Fe-based amorphous Fe-Nb-B alloys / D.A. Shishkin, V.A. Lukshina, N.V. Baranov // Сборник трудов IV Евро-азиатского симпозиума по проблемам магнетизма: наноспинтроника (EASTMAG-2010), 28 июня - 2 июля 2010 г., Екатеринбург, с. 82.
4. Shishkin, D.A. Magnetothermal properties of rapidly quenched rare-earth-rich R-T alloys (R= Gd, Tb; T= Fe, Co) / D.A. Shishkin, A.S. Volegov, N.V. Baranov // Сборник трудов IV Евро-азиатского симпозиума по проблемам магнетизма: наноспинтроника (EASTMAG-2010), 28 июня - 2 июля 2010 г., Екатеринбург, с. 108.
5. Magnetic properties and magnetocaloric effect of Gd<sub>3</sub>Ni in crystalline and amorphous states / D.A. Shishkin, N.V. Baranov, A.V. Proshkin, S.V. Andreev, A.S. Volegov // Сборник тезисов Московского международного симпозиума по магнетизму (MISM-2011), 21 - 25 августа 2011 г., Москва, с. 654-655.
6. Изменение магнитного состояния Gd<sub>3</sub>Co при быстрой закалке расплава / Д.А. Шишкин, А.С. Волегов, А.В. Прошкин, Н.В. Баранов // Сборник трудов четырнадцатого междисциплинарного, международного симпозиума "Упорядочение в минералах и сплавах" (ОМА-14), 8-13 сентября 2011 г., Ростов-на-Дону, п. Лоо, Россия, Том II, с. 138-140.
7. Шишкин, Д.А. Магнитотепловые свойства Gd<sub>75</sub>Co<sub>25</sub> в кристаллическом и аморфном состояниях/ Д.А. Шишкин, А.В. Прошкин, Н.В. Баранов // Сборник трудов первого междисциплинарного, международного симпозиума "Физика межфазных границ и фазовые переходы" (МГФП-1), 19-23 сентября 2011 г., Ростов-на-Дону, п. Лоо, с. 195-197.

8. Magnetothermal properties of  $Gd_{75}M_{25}$  ( $M = Co, Ni$ ) alloys improved by amorphization / D. Shishkin, A. Proshkin, A. Volegov, S. Andreev, N. Baranov // Сборник трудов Объединенного Европейского магнитного симпозиума (JEMS-2012), 9 - 14 сентября 2012 г., Парма, Италия, с. 386.
9. Изменение магнитотепловых свойств и магнитного состояния атомов кобальта в соединении  $Gd_3Co$  при аморфизации / Д.А. Шишкин, В.В. Оглобличев, К.Н. Михалев, А.Г. Смольников, Н.В. Баранов // Сборник трудов XXII Международной конференции «Новое в магнетизме и магнитных материалах», 17 - 21 сентября 2012 г., Астрахань, с. 673-676.
10. Шишкин, Д.А. Влияние аморфизации на магнитное состояние и магнитотепловые характеристики сплава  $Gd_3Ni$  / Д.А. Шишкин // Сборник тезисов докладов XIII Всероссийской молодежной школы-семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-13), 7 - 14 ноября 2012 г., Екатеринбург, с. 75.
11. Изменения магнитного состояния и магнитотепловых свойств интерметаллических соединений  $Gd_3M$  ( $M = Co, Ni$ ), вызванные аморфизацией / Д.А. Шишкин, Н.В. Баранов, Е.Г. Герасимов, В.В. Оглобличев, К.Н. Михалев // Сборник тезисов докладов Научной сессии ИФМ УрО РАН по итогам 2012 г., 18 - 22 марта 2013 г., Екатеринбург. С. 110-111.
12. Magnetic and magnetothermal properties of melt-spun  $(Gd_{1-x}Tb_x)_3Co$  alloys / D.A. Shishkin, N.V. Baranov, V.V. Ogloblichev, K.N. Mikhalev, A.G. Smolnikov, A.S. Volegov // Сборник трудов V Евро-азиатского симпозиума по проблемам магнетизма: наномагнетизм (EASTMAG-2013), 15 - 21 сентября 2013, г. Владивосток. С. 163.
13. Shishkin, D.A. Magnetic and magnetothermal properties of amorphous  $(Gd_{1-x}Tb_x)_{12}Co_7$  alloys / D.A. Shishkin, A.S. Volegov, N.V. Baranov // Сборник тезисов 58-ой ежегодной конференции по магнетизму и магнитным материалам (58 th Conference on MMM), 4-8 ноября 2013, г. Денвер, США. С. 571.
14. Shishkin, D.A. Magnetic properties and magnetocaloric effect of melt-spun  $R_{75}Ni_{25}$  alloys / D.A. Shishkin, A.S. Volegov, N.V. Baranov // Сборник трудов IEEE International Magnetics Conference (INTERMAG 2014), 4-8 мая 2014, г. Дрезден, Германия, С. 1474-1475.

15. Магнитные свойства и магнитокалорический эффект быстрозакаленных сплавов  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x)_{75}\text{Co}_{25}$  и  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x)_{75}\text{Co}_{25}$  / Д.А. Шишкин, А.С. Волегов, К.Н. Михалев, В.В. Оглобличев, Н.В. Баранов // Сборник докладов Семнадцатого междисциплинарного, международного Симпозиума «Упорядочение в минералах и сплавах» (ОМА-17), 10-15 сентября 2014, г. Ростов-на-Дону, п. Южный, Россия, С. 307-310.
16. Magnetic and magnetothermal properties of the melt-spun  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x)_{75}\text{Co}_{25}$  and  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x)_{75}\text{Co}_{25}$  alloys / D.A. Shishkin, A.S. Volegov, A.M. Chirkova, K. Nenkov, N.V. Baranov // Сборник тезисов 20-ой Международной конференции по магнетизму (ICM-2015), 5-10 июля 2015, г. Барселона, Испания, Мо. L-P23.
17. Changes in the magnetic and magnetothermal properties of  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x)_{75}\text{Co}_{25}$  and  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x)_{12}\text{Co}_7$  alloys caused by the amorphization / D.A. Shishkin, A.S. Volegov, V.S. Gaviko, N.V. Baranov // Сборник тезисов 20-ой Международной конференции по твердым соединениям переходных элементов (SCTE'2016), 11-15 апреля 2016 г., Сарагоса, Испания, С. 317.
18. Шишкин, Д.А. Магнитные свойства и магнитокалорический эффект быстрозакаленных сплавов  $\text{Gd}_{75}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_{25}$  / Д.А. Шишкин, А.С. Волегов, А.И. Газизов // Материалы конференции Двадцать второй Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых учёных (ВНКСФ – 22), 21 - 28 апреля 2016, г. Ростов-на-Дону. С. 260.
19. Shishkin, D. Magnetic properties and magnetocaloric effect of the melt-spun  $\text{Gd}_{75}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{25}$  alloys / D. Shishkin, A. Gazizov, A. Volegov // Тезисы докладов VI Euro-Asian Symposium «Trends in MAGnetism» (EASTMAG-2016), 15 – 21 августа 2016, г. Красноярск. С. 88.
20. Effect of substitution on magnetocaloric properties of melt-spun  $\text{Gd}_{75}(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_{25}$  (M = Co, Ni) alloys / D.A. Shishkin, A.I. Gazizov, A.S. Volegov, V.S. Gaviko, N.V. Baranov // Сборник тезисов Московского международного симпозиума по магнетизму (MISM-2017), 1 - 5 июля 2017 г., Москва, С. 844.
21. Magnetic properties and magnetocaloric effect of amorphous  $\text{Gd}_{100-x}\text{Ni}_x$  (x = 25, 40, 50) alloys / D.A. Shishkin, A.I. Gazizov, A.S. Volegov, V.S. Gaviko, V.V. Maikov, N.V. Baranov // Сборник тезисов 24-ого Международного симпозиума по метастабильным, аморфным и наноструктурированным материалам (ISMANAM 2017), 18-23 июня 2017 г., Доносия – Сан – Себастьян, Испания, С. 307.

22. Shishkin, D.A. Magnetic and magnetocaloric properties of the Gd-rich melt-spun  $Gd_{75}M_{25}$  alloys: the role of 3d metal substitutions / D.A. Shishkin, N.V. Baranov, A.S. Volegov // Сборник тезисов 21-ой Международной конференции по твердым соединениям переходных элементов (SCTE'2018), 25-29 марта 2018 г., Вена, Австрия, С. 63.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Warburg, E. Magnetische untersuchungen / E. Warburg // Annalen der Physik. – 1881. – V. 249, № 5. – P. 141-164.
2. Langevin, P. Magnétisme et théorie des électrons / P. Langevin // Annales de Chimie et de Physique. – 1905. – V. 5. – P. 70.
3. Debye, P. Einige bemerkungen zur magnetisierung bei tiefer temperature / P. Debye // Annalen der Physik. – 1926. – V. 386, № 25. – P. 1154-1160.
4. 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.
5. 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.
6. Tishin, A.M. The magnetocaloric effect and its applications / A.M. Tishin, Y.I. Spichkin. – CRC Press, 2016.
7. Gschneidner Jr., K.A. Magnetocaloric materials / K.A. Gschneidner Jr., V.K. Pecharsky // Annual Review of Materials Science. – 2000. – V. 30, № 1. – P. 387-429.
8. Wood, M.E. General analysis of magnetic refrigeration and its optimization using a new concept: maximization of refrigerant capacity / M.E. Wood, W.H. Potter // Cryogenics. – 1985. – V. 25, № 12. – P. 667-683.
9. Akulov, N.S. Über einen neuen magnetokalorischen Effekt / N.S. Akulov, L.W. Kirensky // J. Phys. USSR. – 1940. – T. 3, № 1. – С. 31-34.
10. Ivanovskii, V.I. Anisotropy of the magnetocaloric effect in a single cobalt crystal / V.I. Ivanovskii, P.P. Denisov // Soviet physics journal. – 1966. – V. 9, № 3. – P. 88-91.
11. Пахомов, А.С. Влияние упругой деформации на магнетокалорический эффект в области полей вращения / А.С. Пахомов // Вестник Московского Университета. – 1962. – Сер. 3. Физ. Астрон., № 1. – С. 3.
12. Bredy, P. Measurement of magnetic field induced changes in the entropy of europium sulphide / P. Bredy, P. Seyfert // Cryogenics. – 1988. – V. 28, №. 9. – P. 605-606.
13. Noncontact thermoacoustic method to measure the magnetocaloric effect / B.R. Gopal, R. Chahine, M. Földeàki, T.K. Bose // Review of scientific instruments. – 1995. – V. 66, № 1. – P. 232-238.

14. AC method for measuring the magnetocaloric effect and an application in a study on  $\text{GdVO}_4$  / B. Fischer, J. Hoffmann, H.G. Kahle, W. Paul // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1991. – V. 94, № 1-2. – P. 79-84.
15. Гигантский Магнитокалорический эффект вблизи температуры кюри в  $\text{Sm}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  манганите / А.И. Абрамович, А.В. Мичурин, О.Ю. Горбенко, А.Р. Кауль // *Физика твердого тела*. – 2001. – Т. 43, № 4. – С. 687-689.
16. Indirect measurement of the magnetocaloric effect using a novel differential scanning calorimeter with magnetic field / S. Jeppesen, S. Linderoth, N. Pryds, L.T. Kuhn, J.B. Jensen // *Review of Scientific Instruments*. – 2008. – V. 79, № 8. – P. 083901.
17. Magnetic refrigeration in the temperature range from 10 K to room temperature: the ferromagnetic refrigerants / T. Hashimoto, T. Numasawa, M. Shino, T. Okada // *Cryogenics*. – 1981. – V. 21, № 11. – P. 647-653.
18. De Oliveira, N.A. Theoretical aspects of the magnetocaloric effect / N.A. De Oliveira, P.J. von Ranke // *Physics Reports*. – 2010. – V. 489, № 4. – P. 89-159.
19. Specific heat and the cooperative Jahn-Teller effect in  $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$  / A. Szewczyk, M.U. Gutowska, K. Piotrowski, M. Gutowski, M.T. Borowiec, V.P. Dyakonov, V.L. Kovarskii, H. Szymczak, L. Gładczuk // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1998. – V. 10, № 47. – P. 10539.
20. Pecharsky, V.K. Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration / V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner Jr // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1999. – V. 200. – №. 1. – P. 44-56.
21. GaoFeng, W. Magnetic and calorimetric study of the magnetocaloric effect in intermetallics exhibiting first-order magnetostructural transitions / W. GaoFeng – Universidad de Zaragoza, 2012. – V. 99. – 260 p.
22. Tishin, A.M. Mean-Field Approximation Analysis of Magnetocaloric Effect in Rare-Earth Materials / A.M. Tishin // *Advances in cryogenic engineering*. – Springer US, 1998. – P. 1549-1555.
23. Review on research of room temperature magnetic refrigeration / B.F. Yu, Q. Gao, B. Zhang, X.Z. Meng, Z. Chen // *International Journal of Refrigeration*. – 2003. – V. 26, № 6. – P. 622-636.
24. Zener, C. Interaction between the d shells in the transition metals / C. Zener // *Physical Review*. – 1951. – V. 81, № 3. – P. 440.

25. Ruderman, M.A. Indirect exchange coupling of nuclear magnetic moments by conduction electrons / M.A. Ruderman, C. Kittel // *Physical Review*. – 1954. – V. 96, № 1. – P. 99.
26. Fröhlich, H. Orientation of nuclear spins in metals / H. Fröhlich, F.R.N. Nabarro // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*. – 1940. – V. 175, № 962. – P. 382-391.
27. Kasuya, T. A theory of metallic ferro- and antiferromagnetism on Zener's model / T. Kasuya // *Progress of theoretical physics*. – 1956. – V. 16. – № 1. – P. 45-57.
28. Yosida, K. Magnetic properties of Cu-Mn alloys / K. Yosida // *Physical Review*. – 1957. – V. 106, № 5. – P. 893.
29. Ирхин, В.Ю. Электронная структура, физические свойства и корреляционные эффекты в *d*- и *f*-металлах и их соединениях / В.Ю. Ирхин, Ю.П. Ирхин – Институт физики металлов УрО РАН. - Екатеринбург, 2004. – 356 с.
30. Хёрд, К.М. Многообразие видов магнитного упорядочения в твердых телах / К.М. Хёрд // *Успехи физических наук*. – 1984. – Т. 142, № 2. – С. 331-355.
31. Ikeda, A. Ordering of the pyrochlore Ising model with the long-range RKKY interaction / A. Ikeda, H. Kawamura // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 2008. – V. 77, № 7. – P. 073707.
32. Уайт, Р.М. Квантовая теория магнетизм. Пер. с англ., 2 изд., испр. и доп. / Р.М. Уайт – М.: Мир, 1985. – 304 с.
33. Campbell, I.A. Indirect exchange for rare earths in metals / I.A. Campbell // *Journal of Physics F: Metal Physics*. – 1972. – V. 2, № 3. – P. L47.
34. Li, H.S. R-T and R-R exchange interactions in the rare-earth (R)-transition-metal (T) intermetallics: an evaluation from relativistic atomic calculations / H.S. Li, Y.P. Li, J.M.D. Coey // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1991. – V. 3, № 38. – P. 7277.
35. Lienard, A. Magnetic properties of amorphous Y-Ni alloys / A. Lienard, J.P. Rebouillat // *Journal of Applied Physics*. – 1978. – V. 49, № 3. – P. 1680-1682.
36. 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.
37. Magnetic properties and large magnetocaloric effect in Gd-Ni amorphous ribbons for magnetic refrigeration applications in intermediate temperature range /

- X.C. Zhong, P.F. Tang, Z.W. Liu, D.C. Zeng, Z.G. Zheng, H.Y. Yu, W.Q. Qiu, M. Zou // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2011. – V. 509, № 24. – P. 6889-6892.
38. Magnetic properties and invar effects of amorphous Gd-Co ribbons / K. Fukamichi, M. Kikuchi, T. Masumoto, M. Matsuura // *Physics Letters A*. – 1979. – V. 73, № 5-6. – P. 436-438.
39. Buschow, K.H.J. Magnetic properties and ferromagnetic resonance in amorphous Gd alloys / K.H.J. Buschow, H.A. Algra, R.A. Henskens // *Journal of Applied Physics*. – 1980. – V. 51, № 1. – P. 561-566.
40. The magnetovolume effect of an amorphous magnet Gd<sub>67</sub>Ni<sub>33</sub> / 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.
41. Magnetic and magneto-optical properties of rare-earth transition-metal alloys containing Gd, Tb, Fe, Co / P. Hansen, C. Clausen, G. Much, M. Rosenkranz, K. Witter // *Journal of applied physics*. – 1989. – V. 66, № 2. – P. 756-767.
42. Preparation and magnetic ordering temperatures of amorphous Gd<sub>65</sub>Co<sub>35-x</sub>Fe<sub>x</sub>, (Gd<sub>0.65</sub>Co<sub>0.35</sub>)<sub>100-x</sub>Si<sub>x</sub> alloys / P.L. Paulose, S.K. Malik, V. Nagarajan, S.K. Dhar, D. Rambabu, R. Vijayaraghavan // *Materials research bulletin*. – 1984. – V. 19, № 9. – P. 1129-1134.
43. Buschow, K.H.J. On the crystallisation behaviour of amorphous alloys of rare-earths and 3d transition metals / K.H.J. Buschow, A.G. Dirks // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 1980. – V. 13. – №. 2. – P. 251.
44. Magnetic moment and Curie temperature for amorphous Fe<sub>100-x</sub>Gd<sub>x</sub> alloys (18 ≤ X ≤ 60) / K. Yano, Y. Akiyama, K. Tokumitsu, E. Kita, H. Ino // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2000. – V. 214, № 3. – P. 217-224.
45. Buschow, K.H.J. Magnetic properties of amorphous rare-earth—Iron alloys / K.H.J. Buschow, A.M. Van der Kraan // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1981. – V. 22, № 3. – P. 220-226.
46. Poon, S.J. Critical phenomena and magnetic properties of an amorphous ferromagnet: Gadolinium-gold / S.J. Poon, J. Durand // *Physical Review B*. – 1977. – V. 16, № 1. – P. 316.
47. Rushbrooke, G.S. On the Curie points and high temperature susceptibilities of Heisenberg model ferromagnetics / G.S. Rushbrooke, P.J. Wood // *Molecular Physics*. – 1958. – V. 1, № 3. – P. 257-283.

48. Composition dependence of magnetic properties in amorphous rare-earth-metal-based alloys / M. Foldeaki, A. Giguere, B.R. Gopal, R. Chahine, T.K. Bose, X.Y. Liu, J.A. Barclay // Journal of magnetism and magnetic materials. – 1997. – V. 174, № 3. – P. 295-308.
49. Effect of sample preparation on the magnetic and magnetocaloric properties of amorphous  $Gd_{70}Ni_{30}$  / M. Foldeaki, R. Chahine, B.R. Gopal, T.K. Bose, X.Y. Liu, J.A. Barclay // Journal of applied physics. – 1998. – V. 83, № 5. – P. 2727-2734.
50. Large magnetic entropy changes in Gd-Co amorphous ribbons / C.L. Zhang, D.H. Wang, Z.D. Han, H.C. Xuan, B.X. Gu, Y.W. Du // Journal of Applied Physics. – 2009. – V. 105, № 1. – P. 013912.
51. Magneto-caloric effect of a  $Gd_{50}Co_{50}$  amorphous alloy near the freezing point of water / L. Xia, C. Wu, S.H. Chen, K.C. Chan // AIP Advances. – 2015. – V. 5, № 9. – P. 097122.
52. Баранов, Н.В. Магнитные фазовые переходы и электросопротивление интерметаллических соединений на основе *f*- и *d*-металлов: дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.11 / Баранов Николай Викторович. – Екатеринбург: УрГУ, 1997. – 382 с.
53. Algra, H.A. On the anisotropy in amorphous Gd-based alloys / H.A. Algra, K.H.J. Buschow, R.A. Henskens // Le Journal de Physique Colloques. – 1980. – V. 41, № C8. – P. C8-646-C8-649.
54. Near room temperature magneto-caloric effect of a  $Gd_{48}Co_{52}$  amorphous alloy / Z.W. Wang, P. Yu, Y.T. Cui, L. Xia // Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – V. 658. – P. 598-602.
55. Influence of hydrogenation on the magnetic properties of Gd-Co amorphous alloys / K. Fukamichi, K. Shirakawa, K. Aoki, T. Masumoto, T. Kaneko // Science reports of the Research Institutes, Tohoku University. Ser. A, Physics, chemistry and metallurgy. – 1986. – V. 33, № 1. – P. 173-182.
56. Hansen P. RE-TM alloys Re other than Y, La, Ce, Gd, Lu with primarily TM = Fe, Co, Ni / P. Hansen; in Landolt-Börnstein – Group III Condensed Matter. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. – Volume 19g. – Springer Berlin Heidelberg, 1988. – P. 182-192.
57. Gerber, J.A. Magnetic ordering in amorphous Nd-Co, Gd-Co and Er-Co alloys / J.A. Gerber, D.J. Miller, D.J. Sellmyer // Journal of Applied Physics. – 1978. – V. 49, № 3. – P. 1699-1701.

58. Nakai, I. Field Dependence of the Magnetization for an Amorphous Ferrimagnet  $Gd_{65}Co_{35}$  / I. Nakai // Journal of the Physical Society of Japan. – 1995. – V. 64, № 2. – P. 588-594.
59. Nakai, I. Temperature Dependence of the Magnetization for Amorphous  $Gd_{65}Co_{35}$  / I. Nakai, T. Fukagawa // Journal of the Physical Society of Japan. – 1994. – V. 63, № 12. – P. 4550-4555.
60. Local and bulk magnetic properties of amorphous ferromagnetic  $Gd_2Co$  obtained by splat cooling / J. Durand, K. Raj, S.J. Poon, J.I. Budnick // IEEE Transactions on Magnetics. – 1978. – V. 14, № 5. – P. 722-724.
61. Buschow, K.H.J. Magnetic properties of amorphous rare-earth-cobalt alloys / K.H.J. Buschow // Journal of Applied Physics. – 1980. – V. 51, № 5. – P. 2795-2798.
62. 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.
63. Nakai, I. Spin Wave Behavior in the Magnetization of an Amorphous Ferromagnet  $Gd_{67}Ni_{33}$  / I. Nakai, T. Fukagawa // Journal of the Physical Society of Japan. – 1993. – V. 62, № 7. – P. 2456-2461.
64. Buschow, K.H.J. Magnetic coupling of rare earth moments in amorphous alloys / K.H.J. Buschow // Solid State Communications. – 1978. – V. 27. – №. 3. – P. 275-278.
65. Buschow, K.H.J. Note on the magnetic properties of amorphous rare-earth nickel alloys / K.H.J. Buschow // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1980. – V. 21. – №. 1. – P. 97-100.
66. Magnetic Properties of Amorphous  $Gd_{70}(Fe,Ni)_{30}$  and  $Dy_{70}(Fe,Ni)_{30}$  Alloys / X.Y. Liu, J.A. Barclay, M. Földeàki, R.B. Gopal, R. Chahine, T.K. Bose // Advances in Cryogenic Engineering Materials. – Springer US, 1996. – P. 431-438.
67. Yano, K. Molecular field analysis for pseudo-binary  $Fe_{40}(Gd_{1-x}Y_x)_{60}$  ( $0 \leq x \leq 0.4$ ) amorphous alloy / K. Yano // Journal of magnetism and magnetic materials. – 2004. – V. 272. – P. 1381-1382.
68. Outstanding Magneto-Caloric Effect of a  $Gd_{60}Ni_{37}Co_3$  Amorphous Alloy / Y.F. Ma, B.Z. Tang, L. Xia, D. Ding // Chinese Physics Letters. – 2016. – V. 33, № 12. – P. 126101.
69. The Bulk Amorphous Alloy  $Tb_4Co_3$ -An Example for a System with a Transition to a “Spin-Glass-Like” State / A. Apostolov, H. Hristov, T. Midlag, M. Mikhov, V. Skumriev // Physica Status Solidi (a). – 1982. – T. 69, № 1. – P. K7.

70. Андреевко, А.С. Магнитные свойства аморфных сплавов редкоземельных металлов с переходными 3d-металлами / А.С. Андреевко, С.А. Никитин // Успехи физических наук. – 1997. – Т. 167, № 6. – С. 605-622.
71. Mechanical Properties and Thermal Stability of (Fe, Co, Ni)-M-B (M= IV, V and VI Group Transition Metals) Amorphous Alloys with Low Boron Concentration / A. Inoue, K. Kobayashi, J. Kanehira, T. Masumoto // Science reports of the Research Institutes, Tohoku University. Ser. A, Physics, chemistry and metallurgy. – 1980. – V. 29. – P. 331-342.
72. Yoshizawa, Y. New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure / Y. Yoshizawa, S. Oguma, K. Yamauchi // Journal of Applied Physics. – 1988. – V. 64, № 10. – P. 6044-6046.
73. The microstructure evolution of a Fe<sub>73.5</sub>Si<sub>13.5</sub>B<sub>9</sub>Nb<sub>3</sub>Cu<sub>1</sub> nanocrystalline soft magnetic material / K. Hono, K. Hiraga, Q. Wang, A. Inoue, T. Sakurai // Acta Metallurgica et Materialia. – 1992. – V. 40, № 9. – P. 2137-2147.
74. Hono, K. Atom Probe Characterization of Microstructures of Nanocrystalline and Nanocomposite Magnetic Materials / K. Hono // Handbook of Advanced Magnetic Materials. – Springer US, 2006. – P. 266-309.
75. Beke, D.L. Intrinsic and domain magnetism in nanomaterials / D.L. Beke, S. Szabo, M. Kis-Varga; in Gérard F. Adv. Condens. Matter Mater. Res. – V. 5. – Nova Science Publishers Inc., 2004. – P. 77.
76. Kissinger, H.E. Reaction kinetics in differential thermal analysis / H.E. Kissinger // Analytical chemistry. – 1957. – V. 29, № 11. – P. 1702-1706.
77. Augis, J.A. Calculation of the Avrami parameters for heterogeneous solid state reactions using a modification of the Kissinger method / J.A. Augis, J.E. Bennett // Journal of Thermal Analysis. – 1978. – V. 13. – P. 283-292.
78. Gao, Y.Q. On the activation energy of crystallization in metallic glasses / Y.Q. Gao, W. Wang // Journal of non-crystalline solids. – 1986. – V. 81, № 1-2. – P. 129-134.
79. Deepika. Kinetics of phase transformations and thermal stability of Se<sub>58</sub>Ge<sub>42-x</sub>Pb<sub>x</sub> (x = 15, 18 & 20) Glasses / Deepika, K.S. Rathore, N.S. Saxena // New Journal of Glass and Ceramics. – 2012. – V. 2, № 1. – P. 23-33.
80. Johnson, W.A. Reaction kinetics in process of nucleation and growth / W.A. Johnson, R.F. Mehl // Transaction of AIME. – 1939. – V. 135. – P. 416-458.
81. Avrami, M. Kinetics of phase change. I General theory / M. Avrami // The Journal of Chemical Physics. – 1939. – V. 7, № 12. – P. 1103-1112.

82. Matusita K. Kinetic study on non-isothermal crystallization of glass by thermal analysis / K. Matusita, S. Sakka // Bulletin of the Institute for Chemical Research, Kyoto University. – 1981. – V. 59, № 3. – P. 159-171.
83. High saturation magnetization and soft magnetic properties of bcc Fe–Zr–B alloys with ultrafine grain structure / K. Suzuki, N. Kataoka, A. Inoue, A. Makino, T. Masumoto // Materials Transactions, JIM. – 1990. – V. 31, № 8. – P. 743-746.
84. Makino, A. Soft magnetic properties of nanocrystalline Fe-M-B (M = Zr, Hf, Nb) alloys with high magnetization / A. Makino, A. Inoue, T. Masumoto // Nanostructured Materials. – 1995. – V. 6, № 5-8. – P. 985-988.
85. High saturation magnetization and soft magnetic properties of bcc Fe–Zr–B and Fe–Zr–B–M (M= transition metal) alloys with nanoscale grain size / K. Suzuki, A. Makino, N. Kataoka, A. Inoue, T. Masumoto // Materials Transactions, JIM. – 1991. – V. 32, № 1. – P. 93-102.
86. Nanocrystalline structural evolution in Fe<sub>90</sub>Zr<sub>7</sub>B<sub>3</sub> soft magnetic material / Y. Zhang, K. Hono, A. Inoue, A. Makino, T. Sakurai // Acta materialia. – 1996. – V. 44, № 4. – P. 1497-1510.
87. Formation of nanocrystalline structures by crystallization of amorphous Fe-M-B (M = IVa to VIa group metal) alloys / K. Suzuki, A. Makino, A. Inoue, T. Masumoto // Science reports of the Research Institutes, Tohoku University. Ser. A, Physics, chemistry and metallurgy. – 1994. – V. 39, № 2. – P. 133-140.
88. Partial substitution of Co and Ge for Fe and B in Fe–Zr–B–Cu alloys: microstructure and soft magnetic applicability at high temperature / J.S. Blázquez, S. Roth, C. Mickel, A. Conde // Acta materialia. – 2005. – V. 53, № 4. – P. 1241-1251.
89. Mechanism of heterogeneous nucleation of  $\alpha$ -Fe nanocrystals from Fe<sub>89</sub>Zr<sub>7</sub>B<sub>3</sub>Cu<sub>1</sub> amorphous alloy / T. Ohkubo, H. Kai, D.H. Ping, K. Hono, Y. Hirotsu // Scripta materialia. – 2001. – V. 44, № 6. – P. 971-976.
90. Structure and magnetic properties of (Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>)<sub>88</sub>Zr<sub>7</sub>B<sub>4</sub>Cu<sub>1</sub> nanocrystalline alloys / M.A. Willard, D.E. Laughlin, M.E. McHenry, D. Thoma, K. Sickafus, J.O. Cross, V.G. Harris // Journal of Applied Physics. – 1998. – V. 84, № 12. – P. 6773-6777.
91. Applications of nanocrystalline soft magnetic Fe-M-B (M= Zr, Nb) alloys "NANOPERM (R)" / A. Makino, T. Hatanai, Y. Naitoh, T. Bitoh, A. Inoue, T. Masumoto // IEEE Transactions on Magnetics. – 1997. – V. 33, № 5. – P. 3793-3798.
92. Alben, R. Random anisotropy in amorphous ferromagnets / R. Alben, J.J. Becker, M.C. Chi // Journal of Applied Physics. – 1978. – V. 49, № 3. – P. 1653-1658.

93. Herzer, G. Grain size dependence of coercivity and permeability in nanocrystalline ferromagnets / G. Herzer // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 1990. – V. 26, № 5. – P. 1397-1402.
94. The existence of giant magnetocaloric effect and laminar structure in  $\text{Fe}_{73.5-x}\text{Cr}_x\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$  / N. Chau, P.Q. Thanh, N.Q. Hoa, N.D. The // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2006. – V. 304, № 1. – P. 36-40.
95. The discovery of the colossal magnetocaloric effect in a series of amorphous ribbons based on Finemet / N. Chau, N.D. The, N.Q. Hoa, C.X. Huu, N.D. Tho, S.-C. Yu // *Materials Science and Engineering: A*. – 2007. – V. 449. – P. 360-363.
96. Influence of cooling rate on the properties of  $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Au}_1$  ribbons / D.T.H. Gam, N.H. Hai, L.V. Vu, N.H. Luong, N. Chau // *VNU Journal of Science, Mathematics - Physics*. – 2008. – V. 24. – P. 189-195.
97. Kováč, J. Magnetocaloric effect in amorphous and nanocrystalline FeCrNbBCu alloys / J. Kováč, P. Švec, I. Škorvánek // *Reviews on Advanced Materials Science*. – 2008. – V. 18. – P. 533-535.
98. Atalay, S. Magnetic entropy change in  $\text{Fe}_{74-x}\text{Cr}_x\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13}\text{B}_9$  ( $x = 14$  and  $17$ ) amorphous alloys / S. Atalay, H. Gencer, V.S. Kolat // *Journal of non-crystalline solids*. – 2005. – V. 351, № 30. – P. 2373-2377.
99. Influence of Co and Ni addition on the magnetocaloric effect in  $\text{Fe}_{88-2x}\text{Co}_x\text{Ni}_x\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}_1$  soft magnetic amorphous alloys / R. Caballero-Flores, V. Franco, A. Conde, K.E. Knipling, M.A. Willard // *Applied Physics Letters*. – 2010. – V. 96, № 18. – P. 182506.
100. Finemet-type alloy as a low-cost candidate for high-temperature magnetic refrigeration / V. Franco, J.S. Blázquez, C.F. Conde, A.A. Conde // *Applied Physics Letters*. – 2006. – V. 88, № 4. – P. 042505.
101. Magnetocaloric response of amorphous and nanocrystalline Cr-containing Vitroperm-type alloys / L.M. Moreno-Ramirez, J.S. Blázquez, V. Franco, A. Conde, M. Marsilius, V. Budinsky, G. Herzer // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2016. – V. 409. – P. 56-61.
102. The substitution effect of Cr about large magnetocaloric effect in amorphous Fe–Si–B–Nb–Au ribbons / S.G. Min, L.G. Ligay, K.S. Kim, S.C. Yu, N.D. Tho, N. Chau // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2006. – V. 300, № 1. – P. e385-e387.
103. Magnetocaloric effect in FeCr soft magnetic nanocrystalline alloys / C. Gómez-Polo, L.M. Socolovsky, J.C. Denardin, M. Knobel, J.I. Pérez-Landazábal, V.

- Recarte // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2007. – V. 316, № 2. – P. e876-e878.
104. The magnetization behavior and magnetocaloric effect in amorphous Fe-Nb-B ribbons / S.G. Min, K.S. Kim, S.C. Yu, K.W. Lee // Materials Science and Engineering: A. – 2007. – V. 449. – P. 423-425.
105. Influence of boron content on crystallization and magnetic properties of ternary FeNbB amorphous alloys / Z. Stokłosa, J. Rasek, P. Kwapuliński, G. Haneczok, A. Chrobak, J. Lelaćko, L. Pająk // Physica Status Solidi (a). – 2010. – V. 207, № 2. – P. 452-456
106. Torrens-Serra, J. Influence of composition in the crystallization process of Fe<sub>75-x</sub>Nb<sub>10</sub>B<sub>15+x</sub> metallic glasses / J. Torrens-Serra, J. Rodríguez-Viejo, M.T. Clavaguera-Mora // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2007. – V. 353, № 8. – P. 842-844.
107. Magnetic properties and microstructure of nanocrystalline bcc Fe-M-B (M= Zr, Hf, Nb) alloys / A. Makino, K. Suzuki, A. Inoue, Y. Hirotsu, T. Masumoto // Journal of magnetism and magnetic materials. – 1994. – V. 133, № 1-3. – P. 329-333.
108. Magnetocaloric effect in amorphous and nanocrystalline Fe<sub>81-x</sub>Cr<sub>x</sub>Nb<sub>7</sub>B<sub>12</sub> (x = 0 and 3.5) alloys / I. Škorvánek, J. Kováč, J. Marcin, P. Švec, D. Janičkovič // Materials Science and Engineering: A. – 2007. – V. 449. – P. 460-463.
109. Magneto-caloric effect in FeZrB amorphous alloys near room temperature / P. Álvarez, J.S. Marcos, P. Gorria, L.F. Barquín, J.A. Blanco // Journal of Alloys and Compounds. – 2010. – V. 504. – P. S150-S154.
110. Johnson, F.. Amorphous-FeCoCrZrB ferromagnets for use as high-temperature magnetic refrigerants / F. Johnson, R.D. Shull // Journal of Applied Physics. – 2006. – V. 99. – №. 8. – P. 08K909.
111. Franco, V. Influence of Ge addition on the magnetocaloric effect of a Co-containing Nanoperm-type alloy / V. Franco, J.S. Blázquez, A. Conde // Journal of Applied Physics. – 2008. – V. 103, № 7. – P. 07B316.
112. Потапов, А.П. Физическое обоснование и реализация методов направленного воздействия на функциональные свойства магнитомягких аморфных и нанокристаллических материалов: дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.11 / Потапов Анатолий Павлович. – Екатеринбург: Институт физики металлов УрО РАН, 2008. – 306 с.

113. Степанова Е.А. Применение СКВИД-магнитометров в прецизионной магнитометрии: учеб. – метод. пособие / Е.А. Степанова, А.С. Волегов. – Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2011. – 47 с.
114. Critical examination of heat capacity measurements made on a Quantum Design physical property measurement system / J.C. Lashley, M.F. Hundley, A. Migliori, J.L. Sarrao, P.G. Pagliuso, T.W. Darling, M. Jaime, J.C. Cooley, W.L. Hults, L. Morales, D.J. Thoma, J.L. Smith, J. Boerio-Goates, B.F. Woodfield, G.R. Stewart, R.A. Fisher, N.E. Phillips // *Cryogenics*. – 2003. – V. 43, № 6. – P. 369-378.
115. An updated evaluation of the Fe-Gd (Iron-Gadolinium) system / W. Zhang, C. Li, X. Su, K. Han // *Journal of phase equilibria*. – 1998. – V. 19, № 1. – P. 56.
116. Люборский, Ф.Е. Аморфные металлические сплавы: пер. с англ. / Ф.Е. Люборский. – М.: Металлургия, 1987. – 584с.
117. Brown Jr, W.F. Theory of the approach to magnetic saturation / W.F. Brown Jr // *Physical Review*. – 1940. – V. 58, № 8. – P. 736.
118. Conduction electron polarization of gadolinium metal / L.W. Roeland, G.J. Cock, F.A. Muller, A.C. Moleman, K.A. McEwen, R.G. Jordan, D.W. Jones // *Journal of Physics F: Metal Physics*. – 1975. – V. 5, № 12. – P. L233.
119. Crystallization Behavior and Curie Temperature for Melt-Spun Amorphous Fe<sub>100-x</sub>Gd<sub>x</sub> (18 ≤ X ≤ 70) Alloys / K. Yano, K. Tokumitsu, E. Kita, H. Ino, A. Tasaki // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 1991. – V. 30, № 3B. – P. L482.
120. Biesterbos, J.W.M. Properties of amorphous rare earth-transition metal thin films relevant to thermomagnetic recording / J.W.M. Biesterbos // *Le Journal de Physique Colloques*. – 1979. – V. 40, № C5. – P. C5-274-C5-279.
121. Cromer, D.T. The crystal structure of La<sub>3</sub>Co / D.T. Cromer, A.C. Larson // *Acta Crystallographica*. – 1961. – V. 14, № 12. – P. 1226-1228.
122. Primavesi, G.J. Magnetic transitions in the rare earth intermetallic compounds R<sub>3</sub>Ni and R<sub>3</sub>Co / G.J. Primavesi, K.N.R. Taylor // *Journal of Physics F: Metal Physics*. – 1972. – V. 2, № 4. – P. 761.
123. Poldy, C.A. Magnetic properties of some rare earth-iron-cobalt and rare earth-cobalt-nickel compounds: dissertation presented for the degree of Doctor of Philosophy. –Durham University, 1972. – 122p.
124. Talik, E. Magnetic and transport properties of the R<sub>3</sub>Ni system (R = Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er) / E. Talik // *Physica B: Condensed Matter*. – 1994. – V. 193, № 3-4. – P. 213-220.

125. Magnetization of a Gd<sub>3</sub>Ni single crystal / N.V. Tristan, S.A. Nikitin, T. Palewski, K. Skokov, J. Warchulska // Journal of Alloys and Compounds. – 2002. – V. 334, № 1. – P. 40-44.
126. Specific heat and magnetic susceptibility of intermetallic compounds R<sub>3</sub>Ni / N.V. Tristan, K. Nenkov, K. Skokov, T. Palewski // Physica B: Condensed Matter. – 2004. – V. 344, № 1. – P. 462-469.
127. Extra T-linear specific heat contribution induced by the *f-d*-exchange in Gd-Ni binary compounds / N.V. Baranov, H. Michor, G. Hilscher, A. Proshkin, A. Podlesnyak // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2008. – V. 20, № 32. – P. 325233.
128. Tripathy, S.K. A comparative study of the magnetocaloric effect in Gd<sub>3</sub>Co and Gd<sub>3</sub>Ni / S.K. Tripathy, K.G. Suresh, A.K. Nigam // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2006. – V. 306, № 1. – P. 24-29.
129. Enhanced survival of short-range magnetic correlations and frustrated interactions in R<sub>3</sub>T intermetallics / N.V. Baranov, A.V. Proshkin, A.F. Gubkin, A. Cervellino, H. Michor, G. Hilscher, E.G. Gerasimov, G. Ehlers, M. Frontzek, A. Podlesnyak // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2012. – V. 324, № 11. – P. 1907-1912.
130. Brooks, M.S.S. Rare-earth transition-metal intermetallics / M.S.S. Brooks, L. Nordström, B. Johansson // Physica B: Condensed Matter. – 1991. – V. 172, № 1-2. – P. 95-100.
131. Duc, N.H. Intersublattice exchange coupling in the lanthanide-transition metal intermetallics / N.H. Duc; in Gschneidner Jr. K.A., Eyring L. Handbook on the physics and chemistry of rare earths. – Elsevier Science B.V., 1997. – V. 24. – P. 339-398.
132. Verification of Ni magnetic moment in GdNi<sub>2</sub> Laves phase by magnetic circular dichroism measurement / M. Mizumaki, K. Yano, I. Umehara, F. Ishikawa, K. Sato, A. Koizumi, N. Sakai, T. Muro // Physical Review B. – 2003. – V. 67, № 13. – P. 132404.
133. Revelation of Ni magnetic moment in GdNi single crystal by soft X-ray magnetic circular dichroism / K. Yano, I. Umehara, K. Sato, A. Yaresko // Solid state communications. – 2005. – V. 136, № 2. – P. 67-70.

134. Buschow, K.H.J. The intermetallic compounds in the gadolinium-cobalt system / K.H.J. Buschow, A.S. van der Goot // *Journal of the Less Common Metals*. – 1969. – V. 17, № 3. – P. 249-255.
135. Okamoto, H. Co-Gd (cobalt-gadolinium) / H. Okamoto // *Journal of Phase Equilibria (USA)*. – 1997. – V. 18, № 3. – P. 314.
136. Predel, B. Co-Gd (Cobalt-Gadolinium) / B. Predel; in: Madelung O. Ca-Cd – Co-Zr. Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry (Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology). – Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1993. – V. 5c. – P. 1-5.
137. Burzo, E. Paramagnetic behavior of some rare-earth cobalt compounds / E. Burzo // *Physical Review B*. – 1972. – V. 6, № 7. – P. 2882.
138. Poldy, C.A. Magnetic and structural effects of Gd<sub>3</sub>(Fe, Co, Ni) pseudobinaries / C.A. Poldy, K.N.R. Taylor // *Journal of Physics F: Metal Physics*. – 1973. – V. 3, № 1. – P. 145.
139. Savitsky, E.M. Space solidification experiment on Gd<sub>3</sub>Co compound / E.M. Savitsky, R.S. Torchinova // *Acta Astronautica*. – 1982. – V. 9, № 8. – P. 487-492.
140. Magnetic phase transitions in Gd<sub>3</sub>Co / N.V. Baranov, A.V. Andreev, A.I. Kozlov, G.M. Kvashnin, H. Nakotte, H.A. Katori, T. Goto // *Journal of alloys and compounds*. – 1993. – V. 202, № 1-2. – P. 215-224.
141. Comparative analysis of the magnetization processes of the Gd<sub>3</sub>Ni and Gd<sub>3</sub>Co single crystals / N.V. Tristan, S.A. Nikitin, T. Palewski, K. Skokov // *Journal of magnetism and magnetic materials*. – 2002. – V. 251, № 2. – P. 148-154.
142. The Curie temperature of amorphous and crystalline Gd-Co alloys and its pressure effect / K. Shirakawa, K. Fukamichi, K. Aoki, T. Masumoto, T. Kaneko // *Journal of Physics F: Metal Physics*. – 1985. – V. 15, № 4. – P. 961.
143. Magnetic properties of liquid quenched R<sub>3</sub>Co alloys / N.V. Baranov, V.I. Pushkarski, A.E. Sviderski, H. Sassik // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1996. – V. 157. – P. 635-636.
144. Neutron diffraction study of Nd<sub>3</sub>Co / Y. Adachi, Y. Lu, I. Umehara, K. Sato, M. Ohashi, K. Ohoyama, Y. Yamaguchi // *Journal of applied physics*. – 1999. – V. 85, № 8. – P. 4750-4752.
145. High-field magnetization and magnetic structure of Tb<sub>3</sub>Co / N.V. Baranov, A.F. Gubkin, A.P. Vokhmyanin, A.N. Pirogov, A. Podlesnyak, L. Keller, N.V. Mushnikov,

- M.I. Bartashevich // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2007. – V. 19, № 32. – P. 326213.
146. Magnetocaloric effect in antiferromagnetic Dy<sub>3</sub>Co compound / J. Shen, J.L. Zhao, F.X. Hu, G.H. Rao, G.Y. Liu, J.F. Wu, Y.X. Li, J.R. Sun, B.G. Shen // Applied Physics A: Materials Science & Processing. – 2010. – V. 99, № 4. – P. 853-858.
147. Specific heat of the R<sub>3</sub>Co (R= heavy rare earth or Y) compounds / N.V. Tristan, K. Nenkov, T. Palewski, K.P. Skokov, S.A. Nikitin // Physica Status Solidi (a). – 2003. – V. 196, № 1. – P. 325-328.
148. X-ray examination, electrical and magnetic properties of R<sub>3</sub>Co single crystals (R ≡ Y, Gd, Dy and Ho) / E. Talik, J. Szade, J. Heimann, A. Winiarska, A. Winiarski, A. Chełkowski // Journal of the Less Common Metals. – 1988. – V. 138, № 1. – P. 129-136.
149. Czachor, A. Paramagnetic Curie temperature is an arithmetic average of the interspin coupling constants / A. Czachor // Journal of magnetism and magnetic materials. – 1995. – T. 139, № 3. – C. 355-358.
150. Spišák, D. Enhanced magnetism in amorphous Co-Y alloys: An ab initio approach / D. Spišák, C. Becker, J. Hafner // Physical Review B. – 1995. – V. 51, № 17. – P. 11616.
151. Duc, N.H. Exchange interactions in amorphous Gd-Co alloys / N.H. Duc, D. Givord // Journal of magnetism and magnetic materials. – 1996. – V. 157. – P. 169-170.
152. Giant enhancement of the T-linear specific heat in R<sub>3</sub>T / G. Hilscher, H. Michor, N.V. Baranov, P.E. Markin, A.A. Yermakov // Acta Physica Polonica B. – 2003. – V. 34. – P. 1205.
153. Magnetic phase transitions, short-range correlations and spin fluctuations in (Gd<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>)<sub>3</sub>Co / 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.
154. Low-Temperature Magnetic Behavior of Several Oxides of Gadolinium / A.E. Miller, F.J. Jelinek, K.A. Gschneidner Jr, B.C. Gerstein // The Journal of Chemical Physics. – 1971. – V. 55, № 6. – P. 2647-2648.
155. Stewart, G.R. The specific heat of C-phase Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / G.R. Stewart, J.A. Barclay, W.A. Steyert // Solid State Communications. – 1979. – V. 29, № 1. – P. 17-19.

156. Blanco, J.A. Specific heat in some gadolinium compounds. II. Theoretical model / J.A. Blanco, D. Gignoux, D. Schmitt // *Physical Review B*. – 1991. – V. 43, № 16. – P. 13145.
157. Howson, M.A. The electron transport properties of metallic glasses / M.A. Howson, B.L. Gallagher // *Physics reports*. – 1988. – V. 170, № 5. – P. 265-324.
158. Electronic and magnetic properties of rare-earth-transition-metal glasses / G. Hadjipanayis, S.C. Cornelison, J.A. Gerber, D.J. Sellmyer // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1980. – V. 21, № 1. – P. 101-107.
159. Mooij, J.H. Electrical conduction in concentrated disordered transition metal alloys / J.H. Mooij // *Physica Status Solidi (a)*. – 1973. – V. 17, № 2. – P. 521-530.
160.  $^{59}\text{Co}$  NMR Study of  $\text{R}_3\text{Co}$  Compounds ( $\text{R} = \text{Y, Gd, Tb, Dy}$ ) / H. Nagai, Y. Amako, T. Shimizu, H. Yasuoka // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 1991. – V. 60, № 12. – P. 4388-4389.
161. Hirosawa, S. Anomalous hyperfine field and orbital moment of cobalt in  $\text{RCo}_2$ ;  $\text{R} = \text{Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er}$  and  $\text{Tm}$  / S. Hirosawa, Y. Nakamura // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1982. – V. 25, № 3. – P. 284-294.
162. NMR study of the  $3d$  ferromagnetic metals: Critical region and paramagnetic phase / M. Shaham, J. Barak, U. El-Hanany, W.W. Warren Jr // *Physical Review B*. – 1980. – V. 22, № 11. – P. 5400.
163. Walstedt, R.E. New Determination of the Nuclear Gyromagnetic Ratio  $\gamma$  of  $\text{Co}^{59}$  / R.E. Walstedt, J.H. Wernick, V. Jaccarino // *Physical Review*. – 1967. – V. 162, № 2. – P. 301.
164. Irreversible field-induced magnetic phase transitions and properties of  $\text{Ho}_3\text{Co}$  / N.V. Baranov, T. Goto, G. Hilscher, P.E. Markin, H. Michor, N.V. Mushnikov, J.-G. Park, A.A. Yermakov // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2005. – V. 17, № 21. – P. 3445.
165. Callen, E. Initial magnetization, remanence, and coercivity of the random anisotropy amorphous ferromagnet / E. Callen, Y.J. Liu, J.R. Cullen // *Physical Review B*. – 1977. – V. 16, № 1. – P. 263.
166. Harris, R. New model for amorphous magnetism / R. Harris, M. Plischke, M.J. Zuckermann // *Physical Review Letters*. – 1973. – V. 31, № 3. – P. 160.
167. Large reversible magnetocaloric effect in  $\text{Tb}_3\text{Co}$  compound / B. Li, J. Du, W.J. Ren, W.J. Hu, Q. Zhang, D. Li, Z.D. Zhang // *Applied Physics Letters*. – 2008. – V. 92, № 24. – P. 242504.

168. Chen, X. Magnetocaloric effect of  $Gd_{12}Co_7$  / X. Chen, Y.H. Zhuang // *Solid State Communications*. – 2008. – V. 148, № 7. – P. 322-325.
169. Magnetic properties of  $Tb_{12}Co_7$  / J.Q. Deng, Y.H. Zhuang, J.Q. Li, J.L. Huang // *Physica B: Condensed Matter*. – 2007. – V. 391, № 2. – P. 331-334.
170. Coey, J.M.D. Amorphous magnetic order / J.M.D. Coey // *Journal of Applied Physics*. – 1978. – V. 49, № 3. – P. 1646-1652.
171. Hansen, P. Magnetic amorphous alloys / P. Hansen; in Buschow K.H.J. *Handbook of Magnetic Materials*. – V. 6. – Ch. 4. – Elsevier B.V., North-Holland, 1991. – P. 289-452.
172. Calculations of the magnetic entropy change in amorphous through a microscopic anisotropic model: Applications to  $Dy_{70}Zr_{30}$  and  $DyCo_{3.4}$  alloys / P.J. von Ranke, E.P. Nóbrega, A. Caldas, B.P. Alho, P.O. Ribeiro, T.S.T. Alvarenga, P.H.O. Lopes, V.S.R. de Sousa, A. Magnus, G. Carvalho, N.A. de Oliveira // *Journal of Applied Physics*. – 2014. – V. 116, № 14. – P. 143903.
173. Hurd, C.M. Varieties of magnetic order in solids / C.M. Hurd // *Contemporary Physics*. – 1982. – V. 23, № 5. – P. 469-493.
174. Chi, M.C. Hysteresis curves and magnetization processes in a model for an amorphous magnet with random uniaxial anisotropy / M.C. Chi, R. Alben // *Journal of Applied Physics*. – 1977. – V. 48, № 7. – P. 2987-2991.
175. Arnaudas, J.I. Hysteretic behaviour of amorphous  $(Gd_{1-x}Tb_x)_2Cu$  random anisotropy magnets / J.I. Arnaudas, A. Del Moral, P.A.J. De Groot // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1992. – V. 104. – P. 115-116.
176. Alperin, H.A. Magnetic properties of bulk amorphous  $Tb_xFe_{1-x}$  / H.A. Alperin, J.R. Cullen, A.E. Clark // *AIP Conference Proceedings*. – 1976. – V. 29, № 1. – P. 186-187.
177. Charilaou, M. Slow dynamics and field-induced transitions in a mixed-valence oxide solid solution / M. Charilaou, J.F. Löffler, A.U. Gehring // *Physical Review B*. – 2011. – V. 83, № 22. – P. 224414.
178. Static and dynamic response of cluster glass in  $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$  / S. Mukherjee, R. Ranganathan, P.S. Anilkumar, P.A. Joy // *Physical Review B*. – 1996. – V. 54, № 13. – P. 9267.
179. Magnetic phase transitions and magnetocaloric properties of  $(Gd_{12-x}Tb_x)Co_7$  alloys / Z.G. Zheng, X.C. Zhong, H.Y. Yu, Z.W. Liu, D.C. Zeng // *Journal of Applied Physics*. – 2011. – V. 109, № 7. – P. 07A919.

180. Ferrimagnetic ordering in melt-spun  $\text{Fe}_{100-x}\text{Gd}_x$  ( $18 \leq x \leq 70$ ) alloys / K. Yano, E. Kita, K. Tokumitsu, H. Ino, A. Tasaki // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1992. – V. 104. – P. 131-132.
181. Magnetization, Curie temperature and perpendicular magnetic anisotropy of evaporated Fe-Rare Earth amorphous alloy films / T. Miyazaki, K. Hayashi, S. Yamaguchi, M. Takahashi, A. Yoshihara, T. Shimamori, T. Wakiyama // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1988. – V. 75, № 3. – P. 243-251.
182. Nigh, H.E. Magnetization and electrical resistivity of gadolinium single crystals / H.E. Nigh, S. Legvold, F.H. Spedding // *Physical Review*. – 1963. – V. 132, № 3. – P. 1092-1097.
183. Magnetic moments of ferromagnetic gadolinium alloys / H.W. White, B.J. Beaudry, P. Burgardt, S. Legvold, B.N. Harmon // *AIP Conference Proceedings*. – 1976. – V. 29, № 1. – P. 329-330.
184. Amorphous yttrium-iron alloys. II. Mossbauer spectra / J. Chappert, J.M.D. Coey, A. Lienard, J.P. Rebouillat // *Journal of Physics F: Metal Physics*. – 1981. – V. 11, № 12. – P. 2727.
185. Buschow, K.H.J. Crystallization and magnetic properties of amorphous Gd-Fe and Er-Fe alloys / K.H.J. Buschow // *Journal of the Less Common Metals*. – 1979. – V. 66, № 1. – P. 89-97.
186. Danh, T.M. Exchange interactions in amorphous Gd-Fe alloys / T.M. Danh, N.H. Duc, N.P. Thuy // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1998. – V. 185, № 1. – P. 105-108.
187. Hasegawa, R. Iron-boron metallic glasses / R. Hasegawa, R. Ray // *Journal of Applied Physics*. – 1978. – V. 49, № 7. – P. 4174-4179.
188. Magnetocaloric (Fe-B)-based amorphous alloys / A. Waske, B. Schwarz, N. Mattern, J. Eckert // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2013. – V. 329. – P. 101-104.
189. Oesterreicher, H. Magnetic cooling near Curie temperatures above 300 K / H. Oesterreicher, F.T. Parker // *Journal of Applied Physics*. – 1984. – V. 55, № 12. – P. 4334-4338.
190. Magnetocaloric effect in bulk amorphous  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{22.5}\text{Fe}_{17.5}\text{P}_{20}$  alloy / T.D. Shen, R.B. Schwarz, J.Y. Coulter, J.D. Thompson // *Journal of Applied Physics*. – 2002. – V. 91. – № 8. – P. 5240-5245.

191. A phenomenological fitting curve for the magnetocaloric effect of materials with a second-order phase transition / Q.Y. Dong, H.W. Zhang, J.R. Sun, B.G. Shen, V. Franco // Journal of Applied Physics. – 2008. – V. 103. – P. 116101.