

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Guseva M. G., Babaev V. G., Bykov Yu. V.//Thin Solid Films. 1976. 38, N 1. P. 1. [2] Гусева М. Б.//Изв. АН СССР, сер. физ. 1986. 50, № 3. С. 459. [3] Adawi J.//Phys. Rev. 1964. A134. P. 788. [4] Klein B. M., Pickett W. E., Boyer L. L.//Phys. Rev. 1987. B35, N 11. P. 5802.

Поступила в редакцию
04.07.88

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1990. Т. 31, № 1

УДК 537.638:621.592.045

МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ СПЛАВОВ ТЕРБИИ—ДИСПРОЗИИ В ОБЛАСТИ МАГНИТНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

С. А. Никитин, А. М. Тишин, П. И. Леонтьев

(кафедра общей физики для естественных факультетов)

Изучен магнитокалорический эффект сплавов тербий—диспрозий. Показано, что область существования антиферромагнитных структур и поля, в которых они разрушаются, определяют эффективность использования редкоземельных металлов и их сплавов в магнитных холодильных машинах.

Изучение магнитокалорического эффекта (МКЭ) позволяет установить зависимость магнитной части энтропии S_M от температуры и магнитного поля [1] и вычислить параметры, определяющие эффективность магнитных холодильных машин (МХМ). К числу таких параметров относится хладоемкость, которая равна произведению величины используемого в цикле МХМ изменения ΔS_M на рабочий интервал температур цикла $\Delta T_c = T_{\text{hot}} - T_{\text{col}}$, где T_{hot} и T_{col} — верхняя и нижняя температуры цикла.

В настоящей работе исследован МКЭ в поликристаллических сплавах Tb_xDu_{1-x} , где $x=0; 0,5; 0,75; 1$, в интервале 70—300 К в полях с магнитной индукцией до $B=6$ Тл. Цель работы состояла в исследовании изменения энтропии при магнитных фазовых переходах и определении хладоемкости данных сплавов. Методика измерения МКЭ описана в работе [1]. Сплавы были изготовлены методом дуговой плавки на медном водоохлаждаемом поду в печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом. Гомогенизирующий отжиг проводился в вакууме при температуре 850°C в течение 20 ч.

На рис. 1 представлены температурные зависимости МКЭ в сплавах Tb_xDu_{1-x} в поле 1,3 Тл. В Тб вблизи температуры $\Theta_2=230$ К наблюдается максимум МКЭ. Согласно нейтронографическим данным [2], ниже этой температуры в Тб происходит переход парамагнетизм (ПМ) — геликоидальный антиферромагнетизм (ГАФМ). В сплавах с концентрацией тербия 50 ат. % и менее на температурной зависимости МКЭ в поле 1,3 Тл наблюдаются два максимума (см. рис. 1). В сплаве $Tb_{0,5}Du_{0,5}$ величина максимума при $T=207$ К значительно выше, чем при $T=175$ К. При уменьшении концентрации тербия соотношение между величинами максимумов изменяется. Сопоставление данных по МКЭ с результатами магнитных измерений позволяет сделать вывод, что высокотемпературный максимум в сплавах Тб—Ду связан с переходом ПМ—ГАФМ (температура Θ_2), а низкотемпературный — с переходом ГАФМ — ферромагнетизм (ФМ) (температура Θ_1). В интервале температур Θ_1 — Θ_2 в сплавах Тб—Ду в полях, меньших некоторого кри-

тического значения $B_{сг}$, существует геликоидальная антиферромагнитная структура. При $B=B_{сг}$ ГАФМ-структура разрушается, при этом выделяется тепло ($\Delta T > 0$), дальнейшее увеличение поля приводит к установлению ферромагнитного упорядочения. При увеличении поля значительно выше $B_{сг}$ один из максимумов на кривых температурной зависимости МКЭ исчезает, что связано с тем, что МКЭ за счет изменения внутримолекулярного обмена (парапроцесса) перекрывает положительный МКЭ за счет перехода ГАФМ—ФМ. При $x < 0,25$ в поле 1,3 Тл появляется отрицательный МКЭ, который обусловлен тем, что разрушение ГАФМ-структуры и образование ФМ-структуры происходят через промежуточную «вверную» фазу [1].

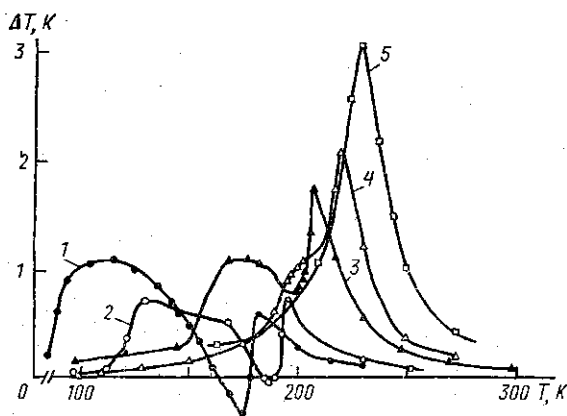


Рис. 1. Температурная зависимость магнитокалорического эффекта сплавов Tb_xDy_{1-x} в магнитном поле $B=1,3$ Тл: $x=0$ (1); 0,25 (2); 0,5 (3); 0,75 (4) и 1 (5)

На рис. 2 представлены концентрационные зависимости температур фазовых переходов Θ_1 (кривая 4) и Θ_2 (кривая 2), определенных из экспериментальных данных по МКЭ. Область существования фазы ГАФМ, которая определяется разностью температур $\Theta_2 - \Theta_1$ (кривая 5), линейно уменьшается при увеличении концентрации тербия.

Из экспериментальных данных по МКЭ были определены поля разрушения ГАФМ-структур в сплавах Tb—Dy. Найдено, что $B_{сг}$ уменьшается и стремится к нулю при $T \rightarrow \Theta_1$ и $T \rightarrow \Theta_2$. Максимальная величина $B_{сг}$ практически линейно убывает по мере увеличения в сплавах концентрации тербия (см. рис. 2, 1).

Изучение МКЭ сплавов Tb—Dy показало, что в интервале температур $\Theta_c > T > \Theta_1$ ($\partial B_{сг}/\partial T > 0$) переход ГАФМ—ФМ является фазовым переходом первого рода. При температуре Θ_c , при которой $\partial B_{сг}/\partial T = 0$, величина МКЭ при $B=B_{сг}$ равна нулю. При $\Theta_c < T < \Theta_2$ переход ГАФМ—ФМ является фазовым переходом второго рода. Таким образом, температура Θ_c является критической точкой, в которой две линии фазовых переходов первого рода на фазовой плоскости $B-T$ переходят в линию фазовых переходов второго рода, а теплота перехода обращается в нуль.

Ранее было установлено [3], что оптимальными являются циклы МХМ, в которых удельная хладоемкость имеет максимальную величину ($\Delta S_M \cdot \Delta T_{с\max}/B$). В связи с этим представляло интерес определить

хладоемкость циклов с использованием в качестве рабочих тел исследованных нами сплавов Tb—Dy. Наши вычисления показали, что зависимость удельной хладоемкости от поля в Dy и в сплавах Tb—Dy испытывает особенности вблизи $B=B_{cr}$ (см. рис. 2 и 3). Теплоемкость сплавов находилась интерполяцией между значениями теплоемкости Tb и Dy [4, 5]. Величина $\Delta S_M(H, T)$ рассчитывалась из экспериментальных данных по МКЭ по следующей формуле:

$$\Delta S_M = -\Delta T C_P / T,$$

где C_P — теплоемкость при постоянном давлении.

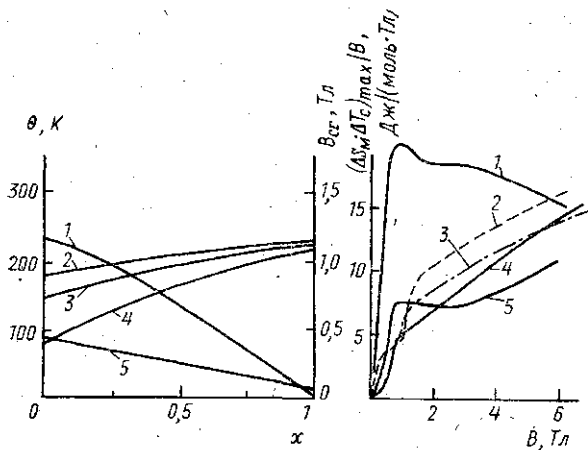


Рис. 2

Рис. 3

Рис. 2. Концентрационная зависимость критического поля B_{cr} (1), температур магнитного упорядочения θ_2 (2), θ_1 (4), их разности $\theta_2 - \theta_1$ (5) и трикритической температуры θ_c (3)

Рис. 3. Зависимость максимальной удельной хладоемкости $(\Delta S_M \cdot \Delta T_c)_{max} / B$ сплавов $\text{Tb}_x\text{Dy}_{1-x}$ от магнитного поля: $x=0$ (1); 0,5 (2); 0,25 (3); 0,75 (4) и 1 (5)

Удельная хладоемкость сплавов $\text{Tb}_{0,25}\text{Dy}_{0,75}$, $\text{Tb}_{0,5}\text{Dy}_{0,5}$ и $\text{Tb}_{0,75}\text{Dy}_{0,25}$ в сильных магнитных полях ($B > 1,3$ Тл) определялась интерполяцией между значениями хладоемкости Tb и Dy в соответствующем магнитном поле.

Максимумы и изломы на кривых зависимости удельной хладоемкости от величины поля объясняются значительным выделением тепла при переходе ГАФМ—ФМ. Рост величины аномалии удельной хладоемкости при $B=B_{cr}$ по мере замещения тербия диспрозием происходит по следующим причинам. Во-первых, при увеличении концентрации диспрозия увеличивается область существования геликоидального упорядочения (см. рис. 2). Во-вторых, в сплавах с большой концентрацией диспрозия, как было установлено нами, выделение тепла при переходе ГАФМ—ФМ увеличивается. В диспрозии величина удельной хладоемкости при $B=B_{cr}=11$ кЭ больше, чем при $B > B_{cr}$ (рис. 3).

Нами проведена оценка эффективности применения сплавов Tb—Dy в качестве одного из рабочих тел в МХМ, использующих несколько локальных циклов. В таблице приведены результаты расчета составов оптимальных хладагентов для трехступенчатых циклов, перекрывающих диапазон температур 20—300 К. Круг материалов, из которых выбирались хладагенты для каждого локального цикла, ограничивался РЗМ и их сплавами: Gd—Tb, Gd—Ho, Gd—Er, Tb—Dy и Gd—Dy. При этом для каждого цикла выбирались такие хладагенты и промежуточ-

Составы оптимальных хладагентов для трехступенчатых циклов, перекрывающих диапазон температур 20—300 К

Состав первого хладагента	T_1 , К	Состав второго хладагента	T_2 , К	$\Delta S_M \cdot \Delta T_c$, Дж/моль
Gd _{0,6} Tb _{0,4}	215	Tb _{0,5} Dy _{0,5}	135	269
Gd _{0,7} Tb _{0,3}	220	Tb _{0,5} Dy _{0,5}	115	268
Gd _{0,4} Tb _{0,6}	190	Dy	110	266
Gd _{0,7} Tb _{0,3}	250	Tb _{0,6} Dy _{0,4}	135	261

Во всех циклах третий хладагент — Ho.

ные температуры локальных циклов T_1 и T_2 , при использовании которых суммарная хладоемкость общего цикла максимальна. Рабочее поле МХМ полагалось равным 6 Тл. В вычислениях использовались данные по хладоемкости сплавов Gd—Tb, Gd—Ho, Gd—Er и Gd—Dy [6]. Методика расчета также описана в работе [6]. Максимальная хладоемкость составного цикла равна $\Delta S_M \Delta T_c = 269$ Дж/моль. В этом цикле в интервале температур 215—135 К применен сплав Tb_{0,5}Dy_{0,5}. Необходимо также отметить, что величина хладоемкости общего цикла значительно меняется при использовании ряда составов сплавов Tb—Dy и Gd—Tb. Использование других РЗМ и сплавов менее эффективно.

Можно сделать вывод, что область существования ГАФМ-структуры, а также величина B_{cr} в значительной мере определяют условия (рабочий интервал и поле, используемые в цикле МХМ) наиболее оптимального применения данных хладагентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Тишин А. М. Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. М. (МГУ), 1988.
 [2] Тейлор К., Дарби М. Физика редкоземельных соединений. М., 1974. [3] Wood M. E., Potter W. H. //Cryogenics. 1985. 25, N 12. P. 667. [4] Jennigs L. D., Stanton R. M., Spedding F. H. //J. Chem. Phys. 1957. 27, N 4. P. 909. [5] McKenna M. J., Campbell S. J., Chaplin D. H., Wilson D. V. H. //Solid State Comm. 1981. 40. P. 177. [6] Никитин С. А., Тишин А. М. Деп. ВИНТИ № 1136-B88. М., 1988.

Поступила в редакцию
04.11.88