

## ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

Магнитокалорический эффект в соединениях  $GdMn_{1-x}T_xSi$  ( $T = Ti, Fe, Co$ )С.А. Никитин,<sup>1</sup> Ю.А. Овченкова,<sup>1,а</sup> М.Е. Блинова,<sup>1</sup> И.С. Терёшина<sup>1</sup><sup>1</sup> *Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, физический факультет  
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2*

Поступила в редакцию 03.04.2022, после доработки 28.04.2022, принята к публикации 04.05.2022.

В работе проведены прямые измерения магнитокалорического эффекта (МКЭ) и расчеты изменения магнитной части энтропии большой группы соединений  $GdMn_{1-x}T_xSi$  ( $T = Ti, Fe, Co$ ) со структурой типа  $CeFeSi$ . Все исследованные соединения упорядочиваются ферро- или ферримангнитно в широком интервале температур от 120 К до 390 К. Максимальное значение МКЭ ( $\Delta T_{ad} \approx 1.1$  К при изменении внешнего магнитного поля от 0 до 12 кЭ) наблюдается для соединения  $GdFeSi$ . Полученные концентрационные зависимости температур Кюри и значений МКЭ анализируются в предположении зонного характера магнетизма  $3d$ -подрешетки.

**Ключевые слова:** интерметаллические соединения, магнитные свойства, магнитокалорический эффект, зонный магнетизм.

УДК: 537.622.6:537.624.9. PACS: 75.50.Bb, 75.30.Et, 75.50.Gg.

## ВВЕДЕНИЕ

Исследование интерметаллических соединений редкоземельных элементов и переходных металлов является актуальной задачей физики магнитных явлений в связи с тем, что ряд соединений этого семейства может быть использован в качестве постоянных магнитов, магнитокалорических материалов, устройств хранения памяти, оптических сенсорных устройств и твердотельных термоэлектрических охладителей. Отличительной чертой этих соединений является сочетание больших магнитных моментов, образованных локализованными  $4f$ -электронами, с коллективизированным магнетизмом переходных металлов, обладающих подвижными  $d$ -электронами. Хотя эти соединения были известны в течение длительного времени, в центре внимания, с точки зрения изучения магнитокалорического эффекта, они оказались только в последние годы.

Магнитное охлаждение имеет три заметных преимущества по сравнению с наиболее часто используемым охлаждением на основе компрессора: оно протекает без участия вредных газов, может быть более энергетически выгодным, магнитные рефрижераторы производят гораздо меньше шума. Материалы, обладающие большим магнитокалорическим эффектом, должны быть исследованы с целью изучения потенциала этой развивающейся технологии [1]. Кроме того, исследование МКЭ вследствие его прямой связи с изменением магнитной части энтропии может дать ценную информацию для изучения процессов, которые происходят при фазовых переходах, и для определения вкладов обменных магнитокристаллических и магнитоупругих взаимодействий в энергию магнитоупорядоченных веществ [2, 3].

В данной работе проведены исследования МКЭ и магнитотепловых свойств соединений на основе  $GdMnSi$  с различными замещениями в  $3d$ -подрешетке. МКЭ измерялся прямым методом, изменение магнитного вклада в энтропию рассчиты-

валось из кривых намагничивания, измеренных при различных температурах.

Соединения  $RMnSi$  представляют собой естественные слоистые магнетики с двумя подрешетками. И редкоземельная подрешетка (R), и подрешетка Mn обладают локализованным магнитным моментом, величина, которого не меняется от состава к составу, в то время как величина магнитного момента  $3d$ -подрешетки зависит от перекрытия  $3d$ -зоны Mn с  $4p$ -зоной Si [4, 5]. Ранее нами были проведены подробные исследования намагниченности соединений  $GdMn_{1-x}Ti_xSi$ ,  $GdMn_{1-x}Fe_xSi$ ,  $GdMn_{1-x}Co_xSi$  как на поликристаллических, так и на монокристаллических образцах [3, 6–8]. Было установлено, что для этих составов наблюдается заметная корреляция температур магнитного упорядочения с концентрацией  $d$ -электронов, и доказано, что уменьшение концентрации  $d$ -электронов приводит к увеличению плотности состояний на уровне Ферми и, следовательно, к увеличению температур магнитного упорядочения [6]. В то же время в литературе недостаточно данных о магнитотермических свойствах этих соединений. Первые попытки исследовать МКЭ с помощью расчетов по измерениям намагниченности и теплоемкости были предприняты для  $GdFeSi$  в работах [3, 9]. Позже магнитокалорический эффект был измерен в соединениях  $GdFe_{1-x}Co_xSi$  [10],  $GdLa_{1-x}MnSi$  [11] и  $GdScSi$  прямым методом [12].

Целью данной работы было проведение систематических исследований магнитотепловых свойств составов на основе  $GdMnSi$  с различными замещениями в  $3d$ -подсистеме (при этом редкоземельная подсистема остается неизменной) и исследование влияния концентрации  $3d$ -электронов на магнитокалорический эффект этих соединений. Замещения в  $3d$ -подрешетке в этих соединениях позволяют получать соединения в широком диапазоне температур магнитного упорядочения, сохраняя высокий магнитный момент в подрешетке Gd.

<sup>а</sup> E-mail: [ovtchenkova@mail.ru](mailto:ovtchenkova@mail.ru)

## 1. СИНТЕЗ ОБРАЗЦОВ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Сплавы  $\text{GdMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Si}$ ,  $\text{GdMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$  и  $\text{GdMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$  были получены дуговой или индукционной плавкой в атмосфере чистого аргона. Чистота исходных компонентов не хуже 99.9%. Методика синтеза образцов подробно описаны в работах [3, 6–8]. Полученные сплавы были аттестованы с помощью рентгеноструктурного и микроструктурного анализа. Анализ порошковых рентгенограмм однозначно показал, что все исследованные соединения кристаллизуются в тетрагональной структуре типа  $\text{CeFeSi}$  ( $P4/nmm$ ). Атомы Gd и Si занимают позицию  $2c$  ( $1/4, 1/4, z$ ), а атом Т занимает особое положение  $2a$  ( $3/4, 1/4, 0$ ). Параметры решетки, определенные при комнатной температуре, приведены в таблице.

Прямые измерения магнитокалорического эффекта вблизи температуры Кюри проводились в полях до 12 кЭ. Прямые измерения проводились путем регистрации изменения температуры образца при адиабатическом нарастании магнитного поля. Адиабатичность достигалась хорошей теплоизоляцией образца, помещением термодатчика внутрь образца и быстрым включением магнитного поля. Намагниченность измерялась прямым методом с помощью маятникового магнитометра. Температуры Кюри рассчитывались термодинамическим методом Аррота–Белова–Горяги. Изменение магнитной части энтропии вычислялось путем интегрирования полевых и температурных зависимостей намагниченности в соответствии с соотношением:

$$S_M = \int_0^H \left( \frac{\partial I}{\partial T} \right)_H dH. \quad (1)$$

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ

Температурные зависимости магнитокалорического эффекта для соединений  $\text{GdMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Si}$  в магнитном поле 12 кЭ представлены на рис. 1. Максимальное значение МКЭ, равное 0.72 К, наблюдается при  $x = 0.15$ . В соединении  $\text{GdMnSi}$  наблюдались два четких пика на температурной зависимости МКЭ. Согласно [13] взаимодействие между подрешетками Mn и Gd в этом соединении очень слабое. Моменты Gd и Mn ориентированы под углом  $90^\circ$  по отношению друг к другу при 77 К. В результате температуры магнитного упорядочения подрешеток Gd и Mn различны, и на температурной зависимости магнитокалорического эффекта мы также наблюдаем два четко разделенных пика. Вероятно, верхний пик принадлежит подрешетке Gd, а нижний — Mn, так как Gd обладает большим магнитным моментом. Замена Ti уменьшает частичное заполнение  $3d$ -зоны Mn электронами Si и увеличивает магнитный момент Mn. Поэтому переход в магнитоупорядоченное состояние для Gd и  $3d$ -подрешеток происходит для соединений  $\text{GdMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Si}$  с  $x > 0$  одновременно. Соответственно на температурной зависимости МКЭ для замещенных соединений наблюдается только один резкий максимум.

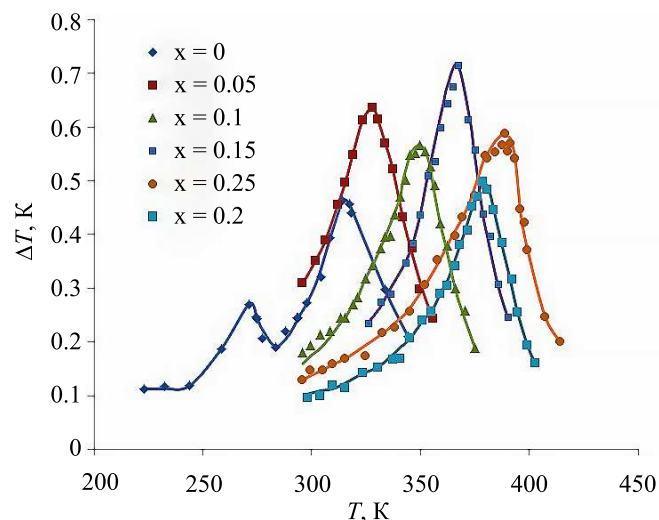


Рис. 1. Температурные зависимости МКЭ для составов  $\text{GdMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Si}$  в магнитном поле 12 кЭ

На температурной зависимости изменения магнитной части энтропии для соединения  $\text{GdMnSi}$  наблюдались два пика при тех же температурах, что и на зависимости МКЭ, измеренной прямым методом (рис. 2). Значения магнитной части энтропии  $\Delta S_m$ , рассчитанные по данным намагниченности при  $\Delta H = 10$  кЭ для исследованных соединений, приведены в таблице. Соединение  $\text{GdMn}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{Si}$  имеет максимальное значение  $\Delta S_m$ , равное 1.39 Дж/(кг×К). Концентрационная зависимость изменения магнитной части энтропии хорошо коррелирует с концентрационной зависимостью МКЭ.

В соединениях  $\text{RFeSi}$  перекрытие слоев Fe и Si приводит к заполнению  $3d$ -зоны [14, 15], поэтому подрешетка Fe не имеет локализованного магнитного момента. Ранее проведенные исследования соединений  $\text{GdMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$  показали, что введение Fe в подрешетку Mn сначала увеличивает температуру Кюри, а затем приводит к ее резкому снижению [7]. Температурные зависимости МКЭ для соединений  $\text{GdMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$  показаны на рис. 3. Наибольшие значения МКЭ наблюдаются при  $x = 0.9$  и  $x = 1$ . Максимальное значение, наблюдаемое для соединения  $\text{GdFeSi}$ , равно 1.09 К при  $\Delta H = 12$  кЭ, что хорошо коррелирует с данными, приведенными в [10].

Резкое уменьшение  $\Delta T$ -эффекта, наблюдаемое в соединении  $\text{GdCoSi}$ , связано с появлением в этом соединении отрицательных обменных взаимодействий между слоями Gd [14].

Результаты измерений МКЭ и расчетов изменения магнитной части энтропии всех исследованных соединений приведены в таблице.

## 3. ОБСУЖДЕНИЕ

Наши эксперименты показали, что:

- исследуемые соединения представляют собой группу изоструктурных соединений с высокими значениями намагниченности ( $5.5\text{--}7 \mu_B$ ) при низких температурах;

Таблица Параметры кристаллической решетки  $a$ ,  $c$ , температуры упорядочения  $T_t$ , максимальное значение МКЭ  $\Delta T_{max}$  в поле  $\Delta H = 12$  кЭ и изменения магнитной части энтропии  $-\Delta S$  при  $\Delta H = 10$  кЭ для составов  $GdMn_{1-x}Ti_xSi$ ,  $GdMn_{1-x}Fe_xSi$  и  $GdMn_{1-x}Co_xSi$

Состав	$a$ , Å	$c$ , Å	$T_t$ , К	$\Delta T_{max}$ , К	$\Delta S$ , Дж/кг×К
GdMnSi	4.016	7.160	271; 314	0.46	0.92
GdMn <sub>0.95</sub> Ti <sub>0.05</sub> Si	4.017	7.179	328	0.64	1.15
GdMn <sub>0.9</sub> Ti <sub>0.1</sub> Si	4.015	7.201	347.5	0.55	1.39
GdMn <sub>0.85</sub> Ti <sub>0.15</sub> Si	4.016	7.227	367	0.72	1.10
GdMn <sub>0.8</sub> Ti <sub>0.2</sub> Si	4.017	7.247	378.5	0.50	1.01
GdMn <sub>0.75</sub> Ti <sub>0.25</sub> Si	4.015	7.262	389	0.59	0.96
GdMn <sub>0.8</sub> Fe <sub>0.2</sub> Si	4.02	7.127	335	0.42	0.60
GdMn <sub>0.6</sub> Fe <sub>0.4</sub> Si	3.992	7.099	327	0.53	0.80
GdMn <sub>0.4</sub> Fe <sub>0.6</sub> Si	3.992	7.029	290	0.40	0.57
GdMn <sub>0.1</sub> Fe <sub>0.9</sub> Si	3.998	6.836	140	0.80	2.31
GdFeSi	3.996	6.817	120.5	1.09	
GdMn <sub>0.7</sub> Co <sub>0.3</sub> Si	4.004	7.077	250	0.25	
GdMn <sub>0.5</sub> Co <sub>0.5</sub> Si	3.968	6.916	201	0.43	
GdMn <sub>0.3</sub> Co <sub>0.7</sub> Si	3.993	6.873	165.5	0.29	
GdCoSi	3.975	6.746	157; 290	0.08	

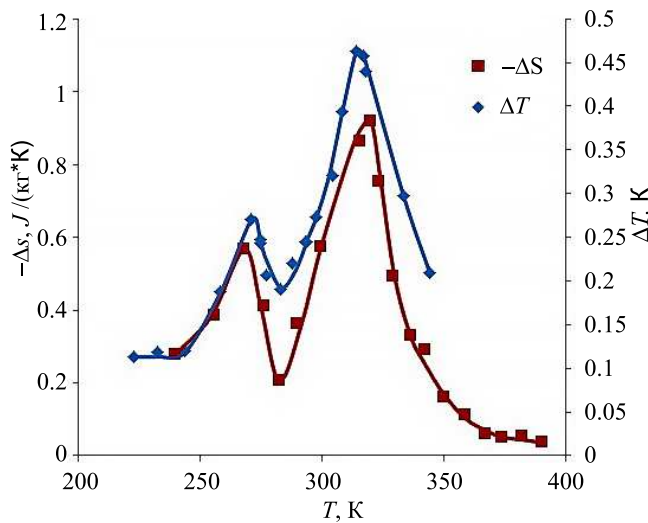


Рис. 2. Температурные зависимости МКЭ, измеренные прямым методом в магнитном поле 12 кЭ и изменения магнитной части энтропии, рассчитанные из намагниченности в поле 10 кЭ для состава GdMnSi

- температуры магнитного упорядочения находятся в широком интервале (120–380 К);
- величина МКЭ сильно меняется при замещениях в 3d-подрешетке.

Для объяснения первого и второго результата важно принять во внимание заметную корреляцию температур магнитного упорядочения с концентрацией d-электронов, наблюдаемую для тройных соединений RTSi. При рассмотрении комбинированной модели связи между локализованными редкоземельными моментами спин-поляризованными d-электронами было показано, что внедрение в эти соединения элементов с низкой концентрацией 3d-электронов может привести к существенному повышению тем-

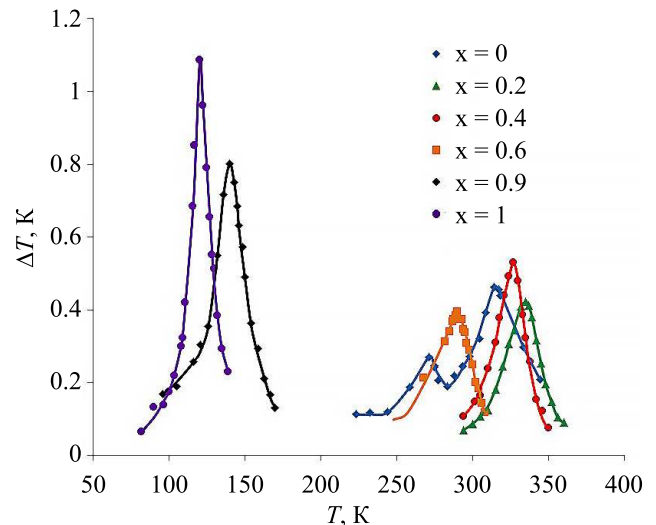


Рис. 3. Температурные зависимости МКЭ для составов  $GdMn_{1-x}Fe_xSi$  в магнитном поле 12 кЭ

ператур магнитного упорядочения за счет увеличения плотности состояний в 3d-зоне. Таким образом, обменные взаимодействия в соединениях RTSi определяются поляризацией делокализованных 3d-электронов и вкладами редкоземельных подрешеток в их намагниченность через косвенное 4f–5d–3d-обменное взаимодействие [18]. Уменьшение концентрации d-электронов переходного металла увеличивает температуры магнитного упорядочения. Для объяснения наблюдаемого повышения температур магнитного упорядочения следует принять во внимание зонный характер магнетизма этих соединений. В этих соединениях слои редкоземельных элементов (R) разделены слоями переходного металла (T) и кремния. Гибридизация между p-состояниями Si и 3d-состояниями переходных металлов приводит

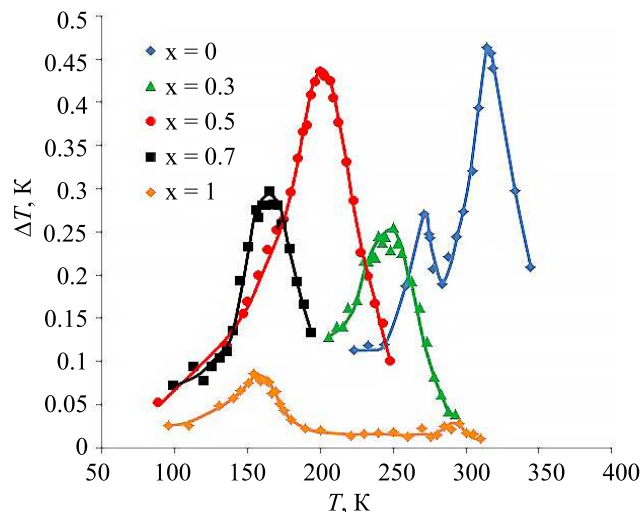


Рис. 4. Температурные зависимости МКЭ для составов  $\text{GdMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$  в магнитном поле 12 кЭ

к заполнению  $3d_{\uparrow}$  и  $3d_{\downarrow}$ -зон в соединениях с большим числом  $3d$ -электронов ( $T = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ). Введение Mn снижает концентрацию  $3d$ -электронов ( $\text{Fe}: 3d^6 4s^2$ ,  $\text{Co}: 3d^7 4s^2$ ,  $\text{Mn}: 3d^5 4s^2$ ). Так, в соединениях, содержащих Mn, где  $3d$ -подрешетка обладает существенным магнитным моментом,  $3d_{\uparrow}$ -зона частично заполнена, а  $3d_{\downarrow}$ -зона заполнена полностью. Замещения в подрешетке Mn приводят и к существенным изменениям параметров решетки, что влияет на степень гибридизации между подрешетками Si и Mn. Зависимость температуры магнитного упорядочения от параметра решетки  $c$ , определяющего расстояние между слоями в структуре типа  $\text{CeFeSi}$ , показана на рис. 5. Температура Кюри монотонно уменьшается с концентрацией  $3d$ -электронов для  $\text{GdTi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Si}$ ,  $\text{GdMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$  и  $\text{GdMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ . Минимальное значение температуры магнитного упорядочения обнаружено в  $\text{GdFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Si}$  [10]. Дальнейшее увеличение концентрации Co приводит к смене знака обменного взаимодействия между моментами Gd и последующему повышению температуры магнитного упорядочения.

Для объяснения третьего результата необходимо рассмотреть несколько типов обменных взаимодействий. На температурной зависимости  $\Delta T$ -эффекта для различных соединений  $\text{RMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Si}$  можно наблюдать три области:

1. резкое снижение МКЭ с повышением температуры для ферромагнитных соединений  $\text{RMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$  и  $\text{RMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$  с высокими концентрациями Fe и Co;
2. увеличение МКЭ при дальнейшем повышении температуры для соединений с низкими концентрациями Fe и Ti;
3. снижение МКЭ для соединений  $\text{RMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Si}$  с максимальной концентрацией Ti и самыми высокими температурами Кюри.

Известно [3], что соединение  $\text{GdMnSi}$  является двухподрешеточным ферромагнетиком с магнитным упорядочением в подрешетках Gd и Mn. Обменные взаимодействия в подрешетке Gd имеют ферромагнитный характер, в то время как характер

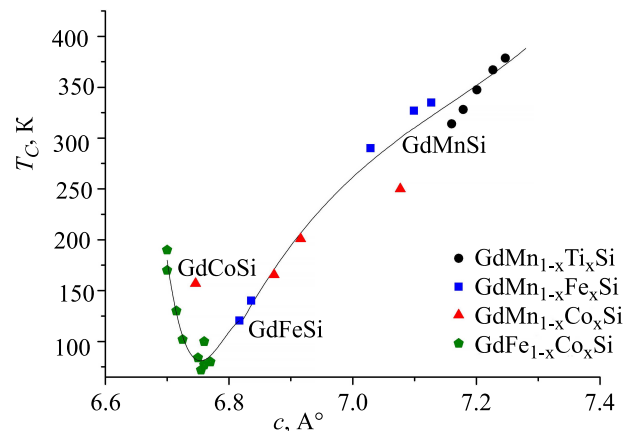


Рис. 5. Зависимость температуры магнитного упорядочения от параметра кристаллической решетки  $c$  для составов с кристаллической структурой типа  $\text{CeFeSi}$ :  $\text{GdMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Si}$  [6],  $\text{GdMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$  [7],  $\text{GdMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$  [8] и  $\text{GdFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$  [10]

обменных взаимодействий в подрешетке Mn зависит от межатомных расстояний [19]. Для соединения  $\text{GdMnSi}$  это расстояние близко к критическому, для соединения с большими межатомными расстояниями Mn–Mn, чем в случае  $\text{GdMnSi}$ , упорядочение антиферромагнитное с выстраиванием магнитных моментов в базисной плоскости, в то время как соединения с меньшими межатомными расстояниями имеют ферромагнитное упорядочение с выстраиванием магнитных моментов вдоль оси  $c$  [19].

Как известно из наших данных о параметрах решетки для системы  $\text{RMnSi}$  [6–8], а также из литературных данных [20], межслоевые расстояния Mn–Mn очень чувствительны к радиусу редкоземельных ионов. При замещениях в  $3d$ -подрешетке происходит сильное изменение параметра  $c$ , что меняет межслоевое взаимодействие. Если представлять кристаллическую структуру  $\text{CeFeSi}$  как чередование двух блоков, а именно W-блока, представляющего собой два близкорасположенных слоя РЗМ, и  $\text{BaAl}_4$ -блока, в котором слои редкой земли разделены слоями Mn и Si [21], то во всех исследованных нами соединениях мы имеем практически одинаковый W-блок (рис. 6) и сильно изменяемый  $\text{BaAl}_4$ -блок, в котором изменение параметра решетки  $c$  приводит к изменению степени перекрытия между слоями  $3d$ -металла и Si и, следовательно, к изменению величины магнитного момента  $3d$ -металла, что в свою очередь влияет на величину межслоевого взаимодействия между W-блоками Gd, взаимодействия между слоями Mn и взаимодействия R–Mn.

Приближение межатомного расстояния Mn–Mn к критическому значению в соединении  $\text{GdMnSi}$ , вероятно, приводит к заметному ослаблению взаимодействий Gd–Mn. В результате при низких температурах слои Gd и Mn ориентируются под углом немногим более  $90^\circ$  по отношению друг к другу, а при повышении температуры или магнитного поля моменты Gd и Mn становятся сонаправленными [13]. Это весьма необычно для интерметаллических соединений, содержащих тяжелые редкоземельные металлы, для которых обычно характерно антипарал-

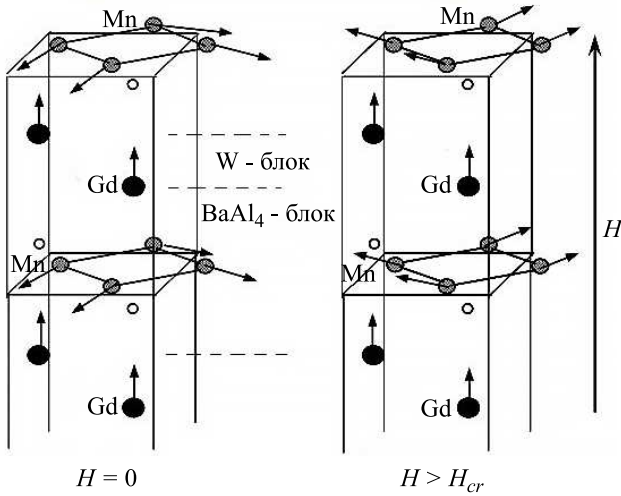


Рис. 6. Кристаллическая структура типа CeFeSi

лельное упорядочение между моментами  $3d$ -ионов и редкоземельных ионов. При этом фазовый переход из неупорядоченного состояния в упорядоченное происходит при разных температурах для подрешеток Gd и Mn, о чем свидетельствуют четко разделенные пики на зависимостях  $\Delta T(T)$  и  $\Delta S(T)$  (рис. 1, 2).

Согласно теории молекулярного поля [22, 23] намагниченности подрешеток двухподрешеточного ферримагнетика можно представить в виде

$$\frac{I_1}{I_{10}} = B_{S_1}(y_1), \quad \frac{I_2}{I_{20}} = B_{J_2}(y_2), \quad (2)$$

где  $I_1(T)$  и  $I_2(T)$  — намагниченности подрешеток Gd и  $3d$  на моль при температуре  $T$ ,  $I_{10} = N_1 \mu_B g_1 S_1$  и  $I_{20} = N_2 \mu_B g_2 J_2$  — магнитные моменты подрешеток при  $T = 0$  К,  $N_1$  — число атомов  $3d$  на моль,  $N_2$  — число атомов Gd на моль,  $S_1$  — спин  $3d$ -атома,  $J_2$  — полный угловой момент атома Gd,  $g_1$  и  $g_2$  — соответствующие факторы Ланде. Аргументы функций Бриллюэна  $B_{S_1}(y_1)$  и  $B_{J_2}(y_2)$  можно записать в виде

$$y_1 = \frac{\mu_{10} H}{k_B} + \frac{2\mu_B S_1}{k_B T} H_{eff1}, \quad (3)$$

$$y_2 = \frac{\mu_{20} H}{k_B} + \frac{2\mu_B S_2}{k_B T} H_{eff2}. \quad (4)$$

Здесь  $\mu_{10} = \mu_B g_1 S_1$ ,  $\mu_{20} = \mu_B g_2 J_2$ ,  $H_{eff1}$  и  $H_{eff2}$  — эффективные обменные поля, действующие на спины ионов Gd и  $3d$  соответственно:

$$H_{eff1} = h_{11} \sigma_1 + h_{12} \sigma_2. \quad (5)$$

Обменные параметры могут быть рассчитаны как

$$h_{11} = \frac{Z_{11} A_{11}}{\mu_B}, \quad h_{12} = \frac{Z_{12} A_{12}}{\mu_B}, \quad (6)$$

$$H_{eff2} = h_{21} \sigma_1 + h_{22} \sigma_2,$$

где

$$h_{21} = \frac{Z_{21} A_{21}}{\mu_B}, \quad h_{22} = \frac{Z_{22} A_{22}}{\mu_B}.$$

Здесь  $\sigma_1(T)$  и  $\sigma_2(T)$  — средние значения спинов ионов гадолиния и  $3d$  соответственно;  $Z_{11}$  и  $Z_{22}$  — номера ближайших соседей ионов Gd на подрешетках 1 и 2;  $A_{11}$  и  $A_{12}$  — интегралы обменного взаимодействия атомов Gd с соседями по подрешеткам 1 и 2; а  $A_{21}$  и  $A_{22}$  — для  $3d$ -атомов с соседями по подрешеткам 1 и 2 соответственно.

МКЭ, связанный с намагниченностями подрешеток Gd и  $3d$ , можно определить по формулам [3]:

$$\Delta T_1 = - \int_0^H \frac{T}{C_{H,V}} \left( \frac{\partial I_1}{\partial T} \right)_{H,V} dH, \quad (7)$$

$$\Delta T_2 = - \int_0^H \frac{T}{C_{H,V}} \left( \frac{\partial I_2}{\partial T} \right)_{H,V} dH.$$

Используя выражения (2) для намагниченности и выражение (7) для МКЭ, можно получить:

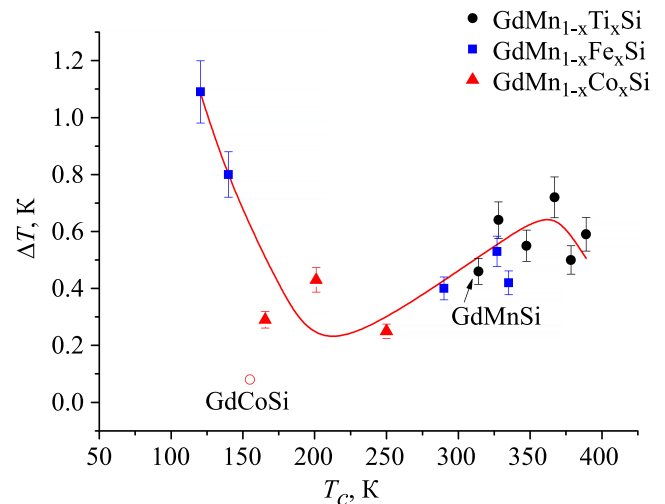
$$\Delta T_1 = \frac{1}{C_{H,V}} \int_0^H \left[ \frac{2\mu_B S_1}{kT} H_{eff1} + 2\mu_B S_1 \left( h_{11} \frac{\partial \sigma_1}{\partial T} + h_{12} \frac{\partial \sigma_2}{\partial T} \right) \right] dH,$$

$$\Delta T_2 = \frac{1}{C_{H,V}} \int_0^H \left[ \frac{2\mu_B S_2}{kT} H_{eff2} + 2\mu_B S_2 \left( h_{21} \frac{\partial \sigma_1}{\partial T} + h_{22} \frac{\partial \sigma_2}{\partial T} \right) \right] dH.$$

Полученное выражение для  $\Delta T$  представляет собой сумму значений  $\Delta T$ -эффектов для подрешеток Gd и Mn:

$$\Delta T = \Delta T_1 + \Delta T_2.$$

Соответственно, анализируя результирующие значения МКЭ, может быть получена информация о трех обменных параметрах:  $h_{11}$ (Gd-Gd),  $h_{12} = h_{21}$ (Gd-Mn) и  $h_{22}$ (Mn-Mn). Здесь  $h_{11}, h_{22} > 0$  и  $h_{12} \leq 0$ .


 Рис. 7. Зависимость МКЭ от температуры магнитного упорядочения для составов  $GdMn_{1-x}T_xSi$  ( $T = Ti, Mn, Fe, Co$ )

Для соединений с высокой концентрацией Fe и Co подрешетка  $3d$ -металла не имеет магнитного момента. В этом случае МКЭ определяется только обменными взаимодействиями в подрешетке Gd ( $h_{11}$ ). Величина МКЭ уменьшается с повышением температуры (рис. 7). Увеличение концентрации Mn приводит к появлению магнитного момента в подрешетке Mn. В результате появляется дополнительный положительный вклад за счет увеличения параметра обмена  $h_{22}$  и значение  $\Delta T(T)$  для этих соединений начинает увеличиваться. При дальнейшем введении Ti  $3d$ -зона становится менее заполненной, увеличивается магнитный момент подрешетки Mn, а также должно увеличиваться обменное взаимодействие между подрешетками Gd и Mn. В результате возникает обменная связь между подрешетками Gd и Mn. Таким образом, температуры магнитного упорядочения обеих подрешеток начинают совпадать. Итак, мы видим, что значения  $\Delta T(T)$  и  $\Delta S(T)$  увеличиваются, и оба пика, наблюдаемые для GdMnSi, смещаются в одну и ту же точку (рис. 1). Одновременно увеличивается отрицательный вклад в МКЭ параметра обмена  $h_{12}$  и наблюдается небольшое уменьшение МКЭ.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ магнитокалорических свойств, исследованных в настоящей работе изоструктурных соединений типа  $\text{GdMn}_{1-x}\text{T}_x\text{Si}$  ( $T = \text{Ti, Fe, Co}$ ), показывает, что и температура Кюри, и величина МКЭ сильно зависят от концентрации  $3d$ -электронов, инжектируемых в кристаллическую решетку при замещении Mn на Fe, Co, Ti, которые имеют разное число  $3d$ -электронов. В соединениях с низкими концентрациями марганца МКЭ и температура Кюри определяются только  $5d^1 6s^2$  электронами. Это приводит к низким значениям температуры Кюри в этих соединениях. Обменные взаимодействия Mn–Mn, Gd–Mn реализуются поляризованными  $3d$ -электронами за счет частичного заполнения одной из  $3d$ -зон.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-29-00773, <https://rscf.ru/project/22-29-00773/>.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gschneidner K.A., Pecharsky V.K. // International Journal of Refrigeration. 2008. **31**. P. 945.
2. Andreyenko A. S., Belov K. P., Nikitin S. A., Tishin A. M. // Sov. Phys. Usp. 1989. 32, N 8. P. 649.

3. Tishin A.M., Spichkin Y.I. // The Magnetocaloric Effect and Its Applications. Institute of Physics Publishing, 2003.
4. Ijjaali I., Welter R., Venturini G., Malaman B., Ressouche E. // J. Alloys Compd. 1998. **270**. P. 63.
5. Nikitin S.A., Ivanova T. I., Ovchenkova Yu. A., Maslennikova M. V., Burkhanov G.S., Chistyakov O. D. // Physics of the Solid State. 2002. **44**, N 2. P. 308.
6. Nikitin S.A., Tskhadadze I.A., Morozkin A.V., Seropegin Yu.D. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 1999. **196–197**. P. 632.
7. Nikitin S.A., Ivanova T.I., Tskhadadze I.A. // Acta Physica Polonica A. 1997. **91**, N 2. P. 463.
8. Nikitin S.A., Ivanova T.I., Makhro I.G., Minko M.B., Popov Y.F., Burkhanov G.S., Chistyakov O.D. // Physics of the Solid State. 1994. **36**, N 11. P. 3358.
9. Napolitano M., Canepa F., Manfrinetti P., Merlo F. // J. Mater. Chemistry. 2000. **10**. P. 1663.
10. Wlodarczyk P., Hawelek L., Zackiewicz P., Rebeda Roy T., Chrobak A., Kaminska M., Kolano-Burian A., Szade J. // Materials Chemistry and Physics. 2015. **162**. P. 273.
11. Ovchenkova I.A., Nikitin S.A., Ivanova T.I., Tskhadadze G.A., Chistyakov O.D., Badurski D. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2006. **300**. P. e493.
12. Morozkin A.V., Seropegin Yu.D., Leonov A.V., Sviridov I.A., Tskhadadze I.A., Nikitin S.A. // Journal of Alloys and Compounds. 1998. **267**. P. L14.
13. Ovchenkova I.A., Nikitin S.A., Ivanova T.I., Tskhadadze G.A., Skourski Yu.V., Suski W., Nizhankovskii V.I. // Journal of Alloys and Compounds. 2008. **451**. P. 450.
14. Welter R., Venturini G., Malaman B. // J. Alloys Compounds. 1993. **201**. P. 191.
15. Nikitin S.A., Ivanova T.I., Makhro I.G., Tskhadadze I.A., Vedernikov N.F. // Physics of the Solid State. 1997. **39**, N 2. P. 325.
16. Welter R., Venturini G., Ressouche E., Malaman B. // J. Alloys Compounds. 1994. **210**. P. 279.
17. Nikitin S.A., Ivanova T.I., Makhro I.G., Tskhadadze I.A., Popov Y.F., Chistyakov O.D., Vedernikov N.F. // Physics of the Solid State. 1997. **39**, N 7.
18. Severin L., Gasche T., Brooks M.S.S., Johansson B. // Phys. Rev. B. 1993. **48**, N 18. P. 13547.
19. Nikitin S.A., Nekrasova O.V., Ivanova T.I., Popov Yu.F., Torchinova R.S. // Phys. Solid State. 1991. **33**, N 6. P. 1640.
20. Welter R., Venturini G., Malaman B. // J. Alloys Compounds. 1994. **206**. P. 55.
21. Partü E., Chabot B. Crystal Structures and Crystal Chemistry of Ternary Rare Earth - Transition Metal Borides, Silicides and Homologues. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. 1984, **6**, ch. 48.
22. Buschow K.H.J. in Handbook of Supermagnets: Hard Magnetic Materials, Ed. by G. J. Long and F. Grandjean (Dordrecht: Kluwer Academic, 1991), Chap. 4, pp. 49–67. NATO Adv. Study Inst. Ser., Ser. C, Vol. 331.
23. Nikitin S.A., Tereshina I.S. // Physics of the Solid State. 2003. **45**, N 10. P. 1944.

### Magnetocaloric Effect in $\text{GdMn}_{1-x}\text{T}_x\text{Si}$ ( $T = \text{Ti, Fe, Co}$ ) Compounds

S. A. Nikitin, I. A. Ovchenkova<sup>a</sup>, M. E. Blinova, I. S. Tereshina

Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia

E-mail: <sup>a</sup>[ovchenkova@mail.ru](mailto:ovchenkova@mail.ru)

Direct measurements of the magnetocaloric effect (MCE) and calculations of the change in the magnetic part entropy of a large group of  $\text{GdMn}_{1-x}\text{T}_x\text{Si}$  ( $T = \text{Ti, Fe, Co}$ ) compounds with a CeFeSi-type structure have been conducted. All compounds are ordered ferro- or ferrimagnetically in a wide temperature range from 120 to 390 K.

The peak MCE value ( $\Delta T_{ad} \approx 1.1$  K when the external magnetic field varies from 0 to 12 kOe) is observed for the GdFeSi compound. The resulting concentration dependences of Curie temperatures and MCE values are analyzed assuming that the magnetism of the 3d sublattice has a band character.

*Keywords:* intermetallic compounds, magnetic properties, magnetocaloric effect, band magnetism.

PACS: 75.50.Bb, 75.30.Et, 75.50.Gg.

*Received 03 April 2022.*

English version: *Moscow University Physics Bulletin. 2022. 77, No. 4. Pp. 645–651.*

**Сведения об авторах**

1. Никитин Сергей Александрович — доктор физ.-мат. наук, профессор; тел.: (495) 939-49-02, e-mail: [nikitin@phys.msu.ru](mailto:nikitin@phys.msu.ru).
2. Овченкова Юлия Амирановна — канд. физ.-мат. наук, доцент; тел.: (495) 939-49-02, e-mail: [ovtchenkova@mail.ru](mailto:ovtchenkova@mail.ru).
3. Блинова Марина Евгеньевна — студент; тел.: (495) 939-49-02, e-mail: [blinova.marina@physics.msu.ru](mailto:blinova.marina@physics.msu.ru).
4. Теришина Ирина Семеновна — доктор физ.-мат. наук, вед. науч. сотрудник; тел.: (495) 939-42-43, e-mail: [irina\\_tereshina@mail.ru](mailto:irina_tereshina@mail.ru).