

Магнитокалорический эффект в интерметаллидах R_2Fe_{17} с различными типами магнитных фазовых переходов

А.Г. Кучин¹, В. Ивасечко², С.П. Платонов¹

¹Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН
ул. С. Ковалевской, 18, г. Екатеринбург, 620219, Россия
E-mail: kuchin@imp.uran.ru

²Институт низких температур и структурных исследований ПАН, 50–950, Вроцлав, 2, П.О. 1410, Польша

Статья поступила в редакцию 28 мая 2015 г., опубликована онлайн 23 октября 2015 г.

Изучен магнитокалорический эффект для систем Tm_2Fe_{16} , Tm_2Fe_{17} , Tm_2Fe_{18} , Tm_2Fe_{19} , $Tm_2Fe_{17-x}Mn_x$ ($x \leq 1,5$), $Ce_2Fe_{17-x}Mn_xH_y$ ($x < 2$, $y \leq 3$), $Lu_2Fe_{17-x}Mn_x$ ($x \leq 2$) при температурах магнитного упорядочения T_C , T_N и фазового перехода ферро–антиферромагнетик Θ_T из измерений намагниченности. В сплавах с основным ферромагнитным и высокотемпературным антиферромагнитным состояниями пиковое изменение магнитной энтропии $-\Delta S_M$ увеличивается при сближении температур магнитных фазовых переходов Θ_T и T_N с изменением состава. Экстраполирование к нулю разностей $T_N - \Theta_T$ для исходного и легированного сплавов позволяет определить максимально возможное значение $-\Delta S_M$ в таких системах и состав соответствующего сплава. Суперпозиция максимумов $-\Delta S_M(T)$ при Θ_T и T_N для соединений с двумя магнитными фазовыми переходами обуславливает гораздо более высокие значения хладоемкости по сравнению с соединениями только с одним магнитным фазовым переходом при T_C .

Вивчено магнітокалоричний ефект для систем Tm_2Fe_{16} , Tm_2Fe_{17} , Tm_2Fe_{18} , Tm_2Fe_{19} , $Tm_2Fe_{17-x}Mn_x$ ($x \leq 1,5$), $Ce_2Fe_{17-x}Mn_xH_y$ ($x < 2$, $y \leq 3$), $Lu_2Fe_{17-x}Mn_x$ ($x \leq 2$) при температурах магнітного впорядкування T_C , T_N та фазового переходу феро–антиферромагнетик Θ_T з вимірів намагніченості. У сплавах з основним ферромагнітним та високотемпературним антиферромагнітним станами пікова зміна магнітної ентропії $-\Delta S_M$ збільшується при зближенні температур магнітних фазових переходів Θ_T та T_N зі зміною складу. Екстраполювання до нуля різниць $T_N - \Theta_T$ для вихідного і легованого сплавів дозволяє визначити максимально можливе значення $-\Delta S_M$ в таких системах і склад відповідного сплаву. Суперпозиція максимумів $-\Delta S_M(T)$ при Θ_T та T_N для сполук з двома магнітними фазовими переходами обумовлює набагато більш високі значення хладоемкості в порівнянні зі сполуками тільки з одним магнітним фазовим переходом при T_C .

PACS: 75.30.Et Обменные и сверхобменные взаимодействия;
75.30.Kz Магнитные фазовые границы (включая классические и квантовые магнитные переходы, метамагнетизм и т.д.);
75.30.Sg Магнитокалорический эффект, магнитное охлаждение;
75.50.Bb Железо и его сплавы.

Ключевые слова: интерметаллиды, магнитные фазовые переходы, магнитокалорический эффект.

1. Введение

Магнитные рефрижераторы, основанные на магнитокалорическом эффекте (МКЭ), вызывают возрастающий интерес вследствие высокой эффективности, надежности и экологичности. Обнаружение гигантского МКЭ при магнитном фазовом переходе второго рода в Gd [1]

и первого рода в $Gd_5Si_2Ge_2$ [2], $MnFeP_{1-x}As_x$ [3], Ni_2MnGa [4] и $LaFe_{13-x}Si_xH_y$ [5,6] открыло возможность магнитного охлаждения при комнатной температуре. Величина МКЭ сильно зависит от типа магнитного фазового перехода и напряженности внешнего магнитного поля. В частности, большой МКЭ при фазовом переходе первого рода в значительной мере компенсируется

необратимыми магнитотепловыми эффектами при перемагничивании. Считается, что редкоземельные (R) сплавы будут основными рабочими материалами для магнитных рефрижераторов [7]. Профессор И.В. Свечкарев уделяет много внимания исследованию свойств редкоземельных интерметаллидов с переходными металлами и элементами других групп периодической таблицы [8–11]. Эти интерметаллиды характеризуются разнообразными магнитными фазовыми переходами, при которых, как правило, и наблюдается большой МКЭ.

Интерметаллические соединения R_2Fe_{17} считаются многообещающими магнитокалорическими материалами вследствие большой намагниченности, магнитного упорядочения в районе комнатной температуры, низкой стоимости основного компонента, легкости приготовления и отсутствия гистерезиса перемагничивания [12,13]. Бинарные соединения R_2Fe_{17} характеризуются умеренными значениями МКЭ [14–17], которые могут быть увеличены легированием [15,18–21]. Заметные значения МКЭ были получены для сплавов $R_2Fe_{17-x}Co_x$, $Ce_{2-x}R_xFe_{17}$, $Pr_{10+x}Fe_{90-x}$ и других систем [18–21]. МКЭ для $Pr_{1,5}Ce_{0,5}Fe_{17}$ составляет примерно половину от случая Gd, для которого изменение магнитного вклада в энтропию равно примерно -11 Дж/(кг·К) при изменении внешнего магнитного поля от 0 до 5 Тл [1,19, 21].

В настоящей работе изучен МКЭ в системах Tm_2Fe_{16} , Tm_2Fe_{17} , Tm_2Fe_{18} , Tm_2Fe_{19} , $Tm_2Fe_{17-x}Mn_x$, $Lu_2Fe_{17-x}Mn_x$ и $Ce_2Fe_{17-y}Mn_yH_x$ при спонтанных магнитных фазовых переходах типа «ферро–антиферромагнетик», «антиферро–парамагнетик» и «ферро–парамагнетик». Установлены закономерности в увеличении МКЭ и хладоемкости в зависимости от реализующихся типов магнитных фазовых переходов с изменением состава сплавов.

2. Детали эксперимента

Соединения Tm_2Fe_{16} , Tm_2Fe_{17} , Tm_2Fe_{18} , Tm_2Fe_{19} , $Tm_2Fe_{17-x}Mn_x$ ($x \leq 1,5$), $Lu_2Fe_{17-x}Mn_x$ ($x \leq 2$) и $Ce_2Fe_{17-y}Mn_y$ ($y \leq 2$) были приготовлены методом индукционной плавки в алундовых тиглях. Детали приготовления сплавов и их структурной и магнитной аттестации, а также гидрирования $Ce_2Fe_{17-y}Mn_yH_x$ изложены в статьях [22–26]. Согласно результатам нейтронографического исследования [22], исходное соединение Tm_2Fe_{17} в системе $Tm_2Fe_{17-x}Mn_x$ представляет собой нестехиометрическое соединение Tm_2Fe_{19} . Однако в обозначении системы $Tm_2Fe_{17-x}Mn_x$ сохранен принятый в литературе стехиометрический состав типа Tm_2Fe_{17} . Помимо основной фазы, исследуемые сплавы содержали не более 1 вес.% Fe. СКВИД магнитометр использовали для измерения температурной зависимости намагниченности $M(T)$ и съемки изотерм намагничивания $M(H)$ для порошковых образцов в интервале температур 4–400 К и в полях до 5 Тл. Температуры магнитных фазовых переходов определяли из зависимостей $M(T)$ в поле

0,01 Тл по положению локального максимума (температура Нееля T_N) или началу резкого спада (температура Кюри T_C или магнитного фазового перехода типа ферро–антиферромагнетик Θ_T). Спонтанную намагниченность M_c определяли линейным экстраполированием высокополевой части кривой $M(H)$ для порошкового образца на нулевое внутреннее магнитное поле.

3. Экспериментальные результаты

Соединения Tm_2Fe_{16} , $Tm_2Fe_{17-x}Mn_x$ ($x > 0$) и $Lu_2Fe_{17-x}Mn_x$ ($x > 0,5$) упорядочиваются ферромагнитно при T_C , тогда как Tm_2Fe_{17} , Tm_2Fe_{18} , Tm_2Fe_{19} и $Lu_2Fe_{17-x}Mn_x$ ($x \leq 0,5$) упорядочиваются антиферромагнитно при T_N , а при $\Theta_T < T_N$ происходит фазовый переход в ферромагнитное состояние [22–24]. Соединения $Ce_2Fe_{17-y}Mn_y$ ($y \leq 2$) ферромагнитны при низких и антиферромагнитны при высоких температурах при концентрациях марганца $y < 0,5$ и $y > 1,3$, тогда как составы $y = 0,5–1,3$ являются антиферромагнетиками [25]. Внедрение водорода в $Ce_2Fe_{17-y}Mn_y$ превращает антиферромагнитные состояния в ферромагнитные [26]. Значения температур Θ_T , T_C , T_N для соединений Tm_2Fe_{16} , Tm_2Fe_{17} , Tm_2Fe_{18} , Tm_2Fe_{19} , $Tm_2Fe_{17-x}Mn_x$, $Lu_2Fe_{17-x}Mn_x$ и гидридов $Ce_2Fe_{17-y}Mn_yH_x$ приведены в табл. 1 и 2 [22–26]. Видно, что уменьшение содержания Fe в системах с Tm и Lu или увеличение содержания водорода в гидридах $Ce_2Fe_{17-y}Mn_yH_x$ вызывает увеличение температуры Кюри.

Изотермическое изменение магнитной энтропии $-\Delta S_M$ соединений вычисляли из магнитных изотерм $M(H)$ с использованием хорошо известного соотношения Максвелла [1]:

$$\Delta S_M(T, H) = \int_0^H (\delta M / \delta T)_H dH. \quad (1)$$

Типичные изотермы намагничивания, с помощью которых вычисляли величину $-\Delta S_M$ по формуле (1), построены для соединения $Ce_2Fe_{17}H_{2,1}$ на рис. 1. Определялись значения МКЭ при температурах переходов ферро–антиферромагнетик, антиферро–парамагнетик и ферро–парамагнетик. При спиновой переориентации, наблюдающейся для сплавов с Tm при $T < 135$ К [23], МКЭ не определялся.

На рис. 2–5 построены температурные зависимости $-\Delta S_M(T)$ при изменении внешнего магнитного поля от 0 до 5 Тл в окрестности температур спонтанных магнитных фазовых переходов Θ_T , T_C , T_N для гидридов $Ce_2Fe_{17}H_x$ [27] и сплавов систем $Lu_2Fe_{17-x}Mn_x$ [28], $Tm_2Fe_{17-x}Mn_x$ и Tm_2Fe_{16} , Tm_2Fe_{17} , Tm_2Fe_{18} , Tm_2Fe_{19} . Видно, что на кривых $-\Delta S_M(T)$ проявляются максимумы при температурах Θ_T , T_N , T_C . Пики $-\Delta S_M$ широкие, особенно для сплавов с двумя магнитными фазовыми переходами при Θ_T и T_N , для которых имеет место суперпозиция пиков $-\Delta S_M(T)$ при Θ_T и T_N из-за быстрого

Таблица 1. Температуры переходов Θ_T , T_N и T_C , спонтанная намагниченность M_c при 4 К, пиковое изменение магнитной энтропии $-\Delta S_M$ в поле 5 Тл и T_{max} , при которой этот пик наблюдается, хладоёмкость RCP для Lu₂Fe_{17-x}Mn_x, Tm₂Fe_{17-x}Mn_x и Tm₂Fe₁₆-Tm₂Fe₁₉

Соединение	x	Θ_T , К	T_N , К	T_C , К	M_c , А·м ² /кг	$-\Delta S_M$, Дж/(кг·К)	T_{max} , К	RCP, Дж/кг
Lu ₂ Fe _{17-x} Mn _x	0	153	277	–	145,8	2,8	300	330
	0,5	249	276	–	136,8	3,4	310	355
	0,7	–	–	287	131,7	3,6	300	266
	1,0	–	–	301	109,7	2,7	320	260
	2,0	–	–	292	115,4	2,5	310	227
Tm ₂ Fe _{17-x} Mn _x	0	240,2	278,9	–	94,6	3,2	290	311
	0,2	–	–	290,1	90,9	3,3	310	286
	0,5	–	–	305,1	83,4	3,1	320	270
	1,0	–	–	308,8	66,5	3,0	320	253
	1,5	–	–	305,4	63,2	2,9	320	240
Tm ₂ Fe _x	16	–	–	261,9	89,9	3,2	280	248
	17	254,3	266,4	–	92,5	3,5	290	293
	18	244,9	269,5	–	93,7	3,4	290	307
	19	240,2	278,9	–	94,6	3,2	290	311

Таблица 2. Температуры переходов Θ_T , T_N и T_C , спонтанная намагниченность M_c при 1,8 К, пиковое изменение магнитной энтропии $-\Delta S_M$ в поле 5 Тл и T_{max} , при которой этот пик наблюдается, хладоёмкость RCP для Ce₂Fe_{17-y}Mn_yH_x

y	x	Θ_T , К	T_N , К	T_C , К	M_c , А·м ² /кг	$-\Delta S_M$, Дж/(кг·К)	T_{max} , К	RCP, Дж/кг
0	0	94,4	204	–	128,1	2,97	220	407
	0,10	137	210,5	–	130,4	3,76	230	374
	0,20	166	217	–	131,3	3,99	240	355
	1,04	–	–	259	132,5	4,53	280	293
	1,8	–	–	297	132,0	4,59	310	272
	2,1	–	–	317	133,3	4,91	330	295
0,35	0	22	209	–	123,1	2,73	220	402
	0,11	83	220	–	125,9	3,40	220	352
	0,2	185	219	–	127,2	3,80	240	322
	0,5	–	–	228	129,4	4,35	250	310
	1,07	–	–	264	127,1	4,55	290	263
	2,23	–	–	319	129,3	4,24	330	258
0,5	0	–	208	–	–	2,95	230	219
	0,61	90	220	–	114,0	3,39	240	318
	1,22	–	–	260	119,4	4,39	280	276
	2,58	–	–	270	123,8	4,39	290	239
1,7	0	54,6	180,6	–	33,2	1,67	200	131
	1	88	169	–	46,4	1,83	210	160
	2,05	–	–	185	63,1	2,24	220	196
	3	–	–	202	74,9	1,92	240	178

сближения этих температур с изменением составов (табл. 1, 2). Кривые $-\Delta S_M(T)$ трансформируются по мере уменьшения содержания железа в системах Lu₂Fe_{17-x}Mn_x, Tm₂Fe_{17-x}Mn_x, Tm₂Fe₁₆-Tm₂Fe₁₉ или роста содержания водорода в гидридах Ce₂Fe₁₇H_x. Низкотемпературный максимум при Θ_T на кривых $-\Delta S_M(T)$

постепенно исчезает. Пиковые значения изменения энтропии $-\Delta S_M$ в поле 5 Тл собраны в табл. 1 и 2. Они увеличиваются с уменьшением содержания Fe и максимальны для составов Lu₂Fe_{16,3}Mn_{0,7}, Tm₂Fe_{16,8}Mn_{0,2} и Tm₂Fe₁₇. Соединения с меньшим содержанием Fe в системах Lu₂Fe_{17-x}Mn_x, Tm₂Fe_{17-x}Mn_x, Tm₂Fe₁₆-Tm₂Fe₁₉

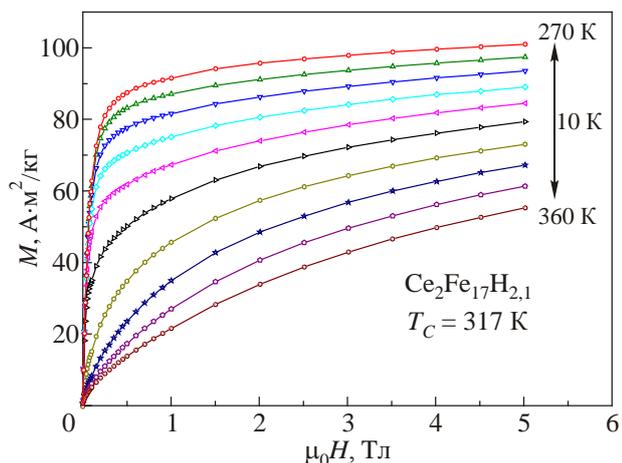


Рис. 1. (Онлайн в цвете) Кривые намагничивания для $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_{2.1}$ в интервале температур 270–360 К с интервалом по температуре 10 К.

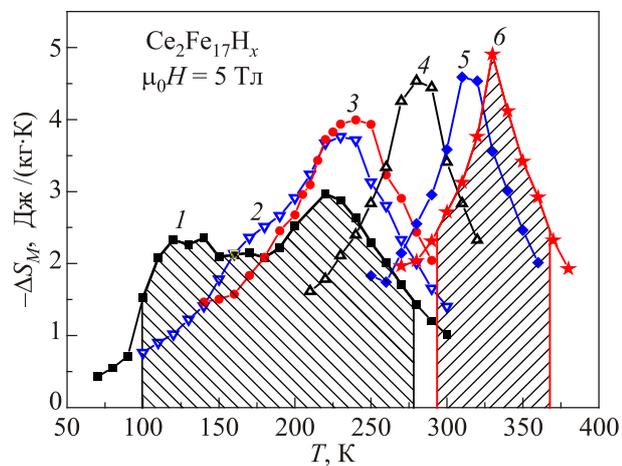


Рис. 2. (Онлайн в цвете) Температурные зависимости изменения магнитной энтропии $-\Delta S_M(T)$ в поле 5 Тл для $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_x$ [27], x : 0 (1), 0,1 (2), 0,2 (3), 1,04 (4), 1,8 (5), 2,1 (6).

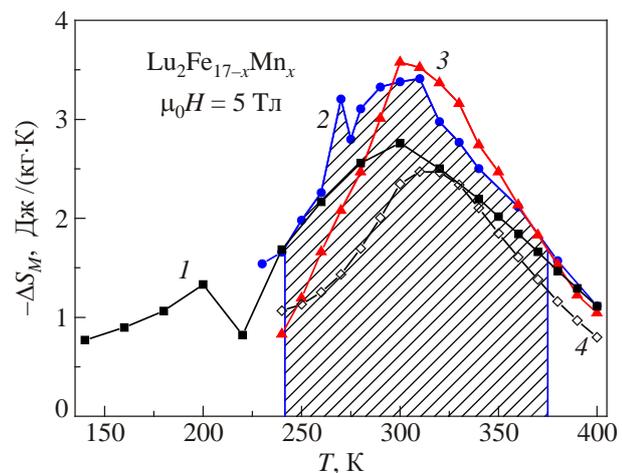


Рис. 3. (Онлайн в цвете) Температурные зависимости изменения магнитной энтропии $-\Delta S_M(T)$ в поле 5 Тл для $\text{Lu}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mn}_x$ [28], x : 0 (1), 0,5 (2), 0,7 (3), 2 (4).

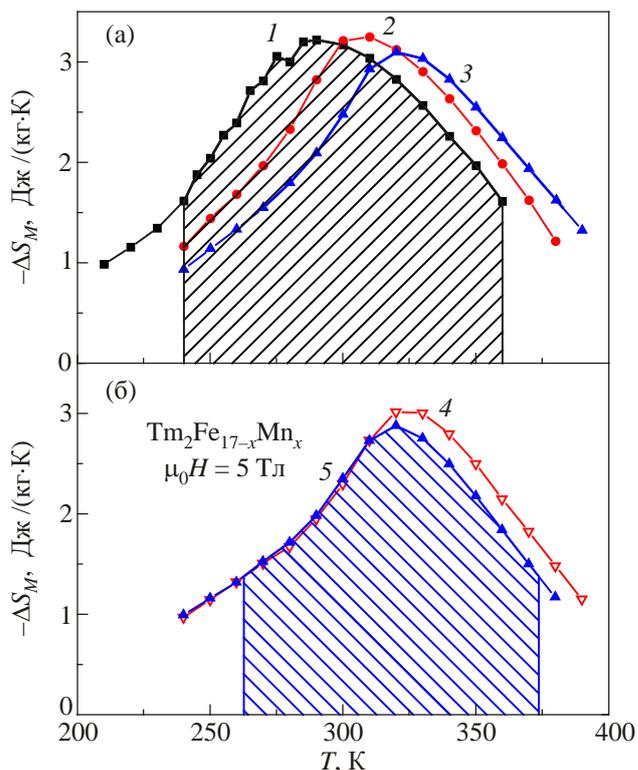


Рис. 4. (Онлайн в цвете) Температурные зависимости изменения магнитной энтропии $-\Delta S_M(T)$ в поле 5 Тл для $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mn}_x$, x : (а) — 0 (1), 0,2 (2), 0,5 (3); (б) — 1 (4), 1,5 (5).

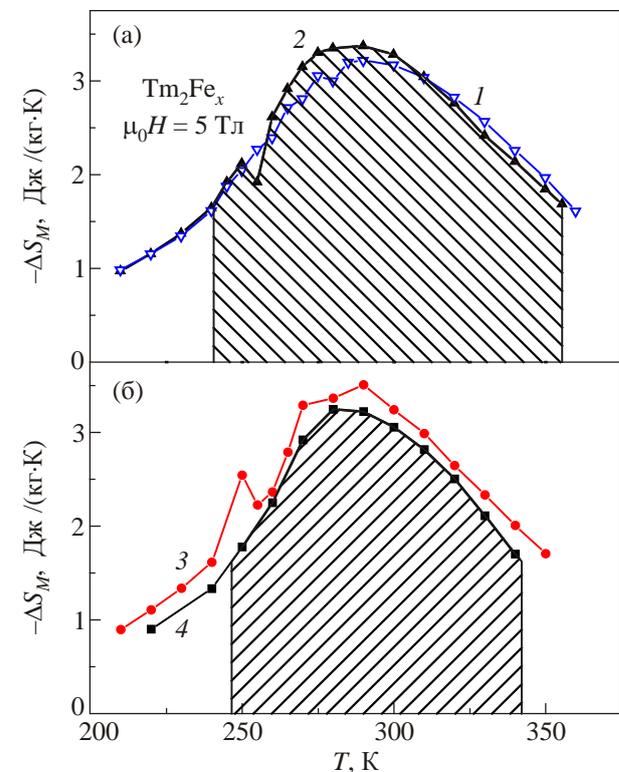


Рис. 5. (Онлайн в цвете) Температурные зависимости изменения магнитной энтропии $-\Delta S_M(T)$ в поле 5 Тл для: (а) — $\text{Tm}_2\text{Fe}_{19}$ (1), $\text{Tm}_2\text{Fe}_{18}$ (2); (б) — $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}$ (3), $\text{Tm}_2\text{Fe}_{16}$ (4).

являются ферромагнетиками. Поэтому последующее уменьшение пикового значения $-\Delta S_M$ в ферромагнетиках Tm_2Fe_{16} , $Tm_2Fe_{17-x}Mn_x$ ($x > 0,2$) и $Lu_2Fe_{17-x}Mn_x$ ($x > 0,7$) может быть обусловлено магнитным упорядочением ближнего порядка, которое характерно для ферромагнетиков типа R_2Fe_{17} при $T > T_C$, и/или уменьшением спонтанного момента с изменением состава.

МКЭ в системах гидридов $Ce_2Fe_{17-y}Mn_yH_x$ растет, как правило, и в ферромагнитных составах, однако наибольший рост МКЭ приходится на область концентраций водорода перед концентрационным фазовым переходом типа антиферромагнетик–ферромагнетик (табл. 2).

4. Обсуждение

Пиковое значение изменения магнитной энтропии $-\Delta S_M$ во всех системах увеличивается с изменением состава, значения Θ_T и T_N при этом сближаются. Максимальное значение МКЭ достигается в области ферромагнитных составов (табл. 1 и 2). Экстраполирование к нулю разностей $T_N - \Theta_T$ для исходного и легированного сплавов, отложенных по оси абсцисс, позволяет оценить максимально возможное значение МКЭ в системах и соответствующий ему состав сплава, если по оси ординат отложить пиковые значения изменения $-\Delta S_M$ или концентрации компонент для этих сплавов. Из данных табл. 3 видно, что оцененные таким способом максимальные значения $-\Delta S_{Mest}$ отличаются от экспериментальных $-\Delta S_{Mexp}$ в пределах 10% (в основном 5%). Оцененная таким способом $x_{cr.est}$ (табл. 3) является, по смыслу, критической концентрацией для исчезновения спонтанного фазового перехода ферромагнетик–антиферромагнетик и почти для всех систем попадает в интервал возможных экспериментальных критических значений $x_{cr.exp}$ в табл. 3 (в интервалах $x_{cr.exp}$ для системы сплавов левое и правое значения соответствуют последнему составу с T_N и первому составу с T_C из табл. 1 или 2). Отличие оцененной $x_{cr.est}$ от x_{max} , соответствующей экспериментальному максималь-

ному значению $-\Delta S_{Mexp}$, для гидридов $Ce_2Fe_{17-y}Mn_yH_x$ заметно. Однако значение $-\Delta S_M(x_{cr.est})$, вычисленное линейным интерполированием экспериментальных значений $-\Delta S_M$ для соседних к $x_{cr.est}$ значений x из табл. 1 или 2, отличается от экспериментального максимального значения для данной системы сплавов $-\Delta S_{Mexp}$ в пределах 16% (см. табл. 3). Это вызвано тем, что наибольший рост МКЭ в $Ce_2Fe_{17-y}Mn_yH_x$ приходится на область концентраций водорода перед спонтанным фазовым переходом антиферромагнетик–ферромагнетик (табл. 2). Дальнейший умеренный рост МКЭ для ферромагнетиков $Ce_2Fe_{17-y}Mn_yH_x$ вызван, по-видимому, увеличением их спонтанного магнитного момента с ростом содержания водорода.

Эффект увеличения пикового МКЭ в системах на фоне взаимного сближения температур Θ_T и T_N не зависит от характера изменения спонтанного магнитного момента, который растет для гидридов $Ce_2Fe_{17-y}Mn_yH_x$ [27] с ростом содержания H и уменьшается в системах $Lu_2Fe_{17-x}Mn_x$ [24], Tm_2Fe_{16} – Tm_2Fe_{19} [22] и $Tm_2Fe_{17-x}Mn_x$ по мере уменьшения содержания Fe (табл. 1, 2).

Очевидно, что максимальный МКЭ для состава сплава, при котором совпадают два спонтанных фазовых перехода при Θ_T и T_N , обусловлен суммированием изменения магнитной энтропии при этих переходах. В таком случае установленная в работе закономерность изменения МКЭ в интерметаллидах типа R_2Fe_{17} с переходами ферро–, антиферро– и парамагнетик должна проявляться и для других аналогичных сплавов и, следовательно, может быть использована как способ оценки значений $-\Delta S_M$ и x_{cr} для таких систем с целью поиска состава рабочего элемента для магнитных холодильников.

С точки зрения ценности материала для применения его в магнитном рефрижераторе большая величина $-\Delta S_M$ не является единственным параметром, который принимается во внимание. Температура, при которой МКЭ максимален, определяет область применения материала, но важна и ширина температурного интерва-

Таблица 3. Экспериментальные $-\Delta S_{Mexp}$ и оцененные линейным экстраполированием $-\Delta S_{Mest}$ и линейным интерполированием $-\Delta S_M(x_{cr.est})$, максимальные значения изменения магнитной энтропии в поле 5 Тл; экспериментальные концентрации x_{max} для $-\Delta S_{Mexp}$ и критические экспериментальные $x_{cr.exp}$ и оцененные $x_{cr.est}$ концентрации для исчезновения высокотемпературного антиферромагнитного состояния в системах $Ce_2Fe_{17-y}Mn_yH_x$, $Lu_2Fe_{17-x}Mn_x$, Tm_2Fe_x ($x = 16-19$)

y	$-\Delta S_{Mexp}$, Дж/(кг·К)	$-\Delta S_{Mest}$, Дж/(кг·К)	$-\Delta S_{Mest}/-\Delta S_{Mexp}$, %	x_{max}	$x_{cr.exp}$	$x_{cr.est}$	$-\Delta S_M(x_{cr.est})$, Дж/(кг·К)	$-\Delta S_M(x_{cr.est})/-\Delta S_{Mexp}$, %
0	4,91	4,96	101	2,1	0,2–1,04	0,4	4,12	84
0,35	4,55	4,09	90	1,07	0,2–0,5	0,3	3,98	88
0,5	4,39	4,12	94	1,22	0,61–1,22	1,6	4,64	106
1,7	2,24	2,12	95	2,05	1–2,05	2,8	2,53	113
0,7*	3,6	3,57	99	0,7	0,5–0,7	0,6	3,5	97
17**	3,51	3,64	104	17	16–17	16	3,2	91

Примечание: * x для системы $Lu_2Fe_{17-x}Mn_x$, ** x для системы Tm_2Fe_x .

ла, в котором МКЭ значителен [7]. Так называемая хладоемкость (relative cooling power, RCP) характеризует, сколько тепла может быть перенесено с охлаждаемой части рефрижератора к его теплой части за один цикл охлаждения. RCP в настоящей работе определена путем численного интегрирования площади под пиком $-\Delta S_M(T)$ между температурами, ограничивающими ее ширину ΔT на уровне половины максимального значения [7]. Для отдельных соединений эти площади заштрихованы на рис. 2–5. Значения RCP соединений суммированы в табл. 1 и 2. Чем больше величина ΔT , тем больше возможная разность температур между холодным и горячим концами одного цикла охлаждения в рефрижераторе. Вследствие суперпозиции максимумов $-\Delta S_M(T)$ при близких значениях Θ_T и T_N для соединений с двумя переходами типа ферромагнетик–антиферромагнетик и антиферромагнетик–парамагнетик, низкотемпературная граница на уровне полувысоты пика $-\Delta S_M(T)$ при T_N отсутствует, и ΔT продолжается до низкотемпературной границы локального пика $-\Delta S_M(T)$ при Θ_T , как это видно для $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$, $\text{Lu}_2\text{Fe}_{16,5}\text{Mn}_{0,5}$, $\text{Tm}_2\text{Fe}_{19}$, $\text{Tm}_2\text{Fe}_{18}$, $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}$ на рис. 2–5. Поэтому RCP гораздо больше для соединений с двумя магнитными фазовыми переходами при Θ_T и T_N , по сравнению с соединениями, обладающими одним магнитным фазовым переходом при T_C , несмотря на немонотонный характер поведения $-\Delta S_M(x)$ с максимальным значением для последних соединений (табл. 1, 2). RCP для таких соединений с двумя магнитными фазовыми переходами больше, чем для некоторых сплавов с рекордными значениями МКЭ при магнитном фазовом переходе первого рода [3–6], и сравнима со значением 503 Дж/кг для Gd [1,7,17]. Возможно, в магнитном рефрижераторе целесообразно использовать материал с двумя спонтанными магнитными фазовыми переходами типа ферромагнетик–антиферромагнетик и антиферромагнетик–парамагнетик и с составом вблизи концентрации исчезновения перехода ферромагнетик–антиферромагнетик из-за его больших значений хладоемкости и пиковым МКЭ, сравнимым с максимальным значением для ферромагнитного состава.

5. Заключение

МКЭ увеличивается в системах с основным ферромагнитным и высокотемпературным антиферромагнитным состояниями по мере сближения температур магнитных фазовых переходов Θ_T и T_N с изменением состава. Наибольшие значения МКЭ достигаются в области концентрации исчезновения спонтанного фазового перехода типа ферромагнетик–антиферромагнетик. Хладоемкость, наоборот, максимальна для составов с двумя магнитными фазовыми переходами. Максимально возможный МКЭ в системе и концентрация исчезновения спонтанного фазового перехода

ферро–антиферромагнетик могут быть оценены путем экстраполяции к нулю разностей $T_N - \Theta_T$ для исходного и легированного сплавов. Высказано предположение, что для практического применения целесообразно использовать материал с двумя спонтанными магнитными фазовыми переходами типа ферро–антиферромагнетик и антиферро–парамагнетик из-за его большой хладоемкости, но с составом вблизи концентрации исчезновения спонтанного перехода ферромагнетик–антиферромагнетик, где величина МКЭ большая и сравнима с максимальным значением для ферромагнитного состава.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 15–12–10015).

1. S.Yu. Dan'kov, A.M. Tishin, V.K. Pecharsky, and K.A. Gschneidner, Jr., *Phys. Rev. B* **57**, 3478 (1998).
2. V.K. Pecharsky and K.A. Gschneidner, Jr., *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4494 (1997).
3. O. Tegus, E. Bruck, K.H.J. Buschow, and F.R. de Boer, *Nature* **415**, 150 (2002).
4. X. Zhou, Wei Li, H.P. Kunkel, and Gwyn Williams, *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, L39 (2004).
5. A. Fujita, S. Fujieda, Y. Hasegawa, and K. Fukamichi, *Phys. Rev. B* **67**, 104416 (2003).
6. Y. Chen, F. Wang, B. Shen, F. Hu, J. Sun, G. Wang, and Z. Cheng, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, L161 (2003).
7. K.A. Gschneidner, Jr., V.K. Pecharsky, A.O. Pecharsky, and C.B. Zimm, *Mater. Sci. Forum* **315–317**, 69 (1999).
8. K.H.J. Buschow, G.E. Grechnev, Andres Hjeim, Y. Kasamutra, A.S. Panfilov, and I.V. Svechkarev, *J. Alloys Comp.* **244**, 113 (1996).
9. I.V. Svechkarev, A.S. Panfilov, S.N. Dolja, H. Nakamura, and M. Shiga, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 4381 (1999).
10. A.E. Baranovskiy, G.E. Grechnev, I.V. Svechkarev, and O. Eriksson, *J. Magn. Magn. Mater.* **258**, 520 (2003).
11. Г.Е. Гречнев, А.В. Логоша, И.В. Свечкарев, А.Г. Кучин, Ю.А. Куликов, Р.А. Korzhavyi, O. Eriksson, *ФНТ* **32**, 1498 (2006) [*Low Temp. Phys.* **32**, 1140 (2006)].
12. K.H.J. Buschow, *Rep. Prog. Phys.* **40**, 1179 (1977).
13. W.E. Wallace, *Prog. Solid State Chem.* **16**, 127 (1985).
14. H. Chen, Y. Zhang, J. Han, H. Du, C. Wang, and Y. Yang, *J. Magn. Magn. Mater.* **320**, 1382 (2008).
15. X. Zhou, W. Jiang, H.P. Kunkel, and Gwyn Williams, *J. Magn. Magn. Mater.* **320**, 930 (2008).
16. K. Mandal, A. Yan, P. Kersch, A. Handstein, O. Gutfleisch, and K. Müller, *J. Phys. D* **37**, 2628 (2004).
17. P. Gorria, J.L.S. Llamazares, P. Álvarez, M.J. Pérez, J.S. Marcos, and J.A. Blanco, *J. Phys. D* **41**, 192003 (2008).
18. H. Osterreicher and F.T. Parker, *J. Appl. Phys.* **55**, 4334 (1984).
19. S.G. Jin, L.M. Liu, Y.L. Wang, and B.X. Chen, *J. Appl. Phys.* **70**, 6275 (1991).
20. K. Pawlik, I. Skorvanek, J. Kovac, P. Pawlik, J.J. Wyslacki, and O.I. Bodak, *J. Magn. Magn. Mater.* **304**, e510 (2006).

21. P. Álvarez, P. Gorria, J.L.S. Llamazares, M.J. Pérez, V. Franco, M. Reiffers, I. Čurlík, E. Gažo, J. Kováč, and J.A. Blanco, *Intermetallics* **19**, 982 (2011).
22. A.G. Kuchin, S.P. Platonov, A.V. Korolyov, A.S. Volegov, V.I. Voronin, I.F. Berger, L.V. Elokhina, G.M. Makarova, and E.V. Belozerov, *J. Alloys Comp.* **599**, 26 (2014).
23. A.G. Kuchin, A.M. Gabay, G.M. Makarova, V.I. Voronin, I.F. Berger, S.P. Platonov, and A.S. Volegov, *Solid State Phenom.* **215**, 123 (2014).
24. A.G. Kuchin, W. Iwasieczko, H. Drulis, and V.I. Khrabrov, *Solid State Commun.* **146**, 446 (2008).
25. A.G. Kuchin, A.N. Pirogov, V.I. Khrabrov, A.E. Teplykh, A.S. Ermolenko, and E.V. Belozerov, *J. Alloys Comp.* **313**, 7 (2000).
26. W. Iwasieczko and A.G. Kuchin, *J. Alloys Comp.* **542**, 222 (2012).
27. W. Iwasieczko and A.G. Kuchin, *J. Alloys Comp.* **563**, 130 (2013).
28. A.G. Kuchin, and W. Iwasieczko, *Solid State Commun.* **150**, 1580 (2010).

Magnetocaloric effect in the R_2Fe_{17} intermetallics with different types of magnetic phase transitions

A.G. Kuchin, W. Iwasieczko, and S.P. Platonov

The magnetocaloric effect of the Tm_2Fe_{16} , Tm_2Fe_{17} , Tm_2Fe_{18} , Tm_2Fe_{19} , $Tm_2Fe_{17-x}Mn_x$ ($x \leq 1.5$), $Ce_2Fe_{17-x}Mn_xH_y$ ($x < 2, y \leq 3$), $Lu_2Fe_{17-x}Mn_x$ ($x \leq 2$)

systems has been investigated at temperatures of magnetic ordering T_C , T_N and ferro–antiferromagnetic transition Θ_T from magnetization measurements. In systems with the ground ferromagnetic state and high-temperature antiferromagnetic one, the peak entropy change $-\Delta S_M$ increases when the temperatures of the magnetic phase transitions Θ_T , T_N approach each other with content variation. By means of extrapolation of the $T_N-\Theta_T$ difference to the zero value one can obtain the largest possible value of the maximum entropy change $-\Delta S_M$ in the system and the composition of the corresponding alloy. A superposition of the $-\Delta S_M(T)$ maxima at Θ_T and T_N in the case of compounds which have two points of magnetic phase transitions causes a drastic increase of the relative cooling power, as compared with compounds having only one magnetic phase transition at T_C .

PACS: 75.30.Et Exchange and superexchange interactions;

75.30.Kz Magnetic phase boundaries (including classical and quantum magnetic transitions, metamagnetism, etc.);

75.30.Sg Magnetocaloric effect, magnetic cooling;

75.50.Bb Fe and its alloys.

Keywords: intermetallics, magnetic phase transitions, magnetocaloric effect.