

На правах рукописи

**ЗВЕРЕВ ВЛАДИМИР ИГОРЕВИЧ**

**МАГНИТНЫЕ И МАГНИТОТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА  
ГАДОЛИНИЯ, ТЕРБИЯ И ГОЛЬМИЯ В ОБЛАСТИ  
МАГНИТНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ**

Специальность 01.04.11 – «Физика магнитных явлений»

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Москва – 2012

Работа выполнена на кафедре общей физики и физики конденсированного состояния физического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

**Научный руководитель:** доктор физико-математических наук,  
профессор

**Тишин Александр Метталинович**

**Официальные оппоненты:** доктор физико-математических наук,  
профессор

**Звездин Анатолий Константинович**

доктор физико-математических наук,  
профессор

**Перов Николай Сергеевич**

**Ведущая организация:** **Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Тверской государственный университет»**

Защита состоится “\_\_\_\_\_” декабря 2012 г. в \_\_\_\_ ч. на заседании диссертационного совета Д 501.001.70 при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991 Москва ГСП–1, Ленинские горы, д. 1, стр. 2, МГУ имени М.В. Ломоносова, ЦКП физического факультета, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке им. А.М. Горького МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д.27, Фундаментальная библиотека).

Автореферат разослан “\_\_\_\_\_” ноября 2012 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 501.001.70  
доктор физико-математических наук, профессор

Плотников Г.С.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Редкоземельные металлы (РЗМ) и их сплавы вызывают неослабевающий интерес исследователей вот уже более пятидесяти лет. В группу этих металлов входит 17 элементов периодической системы. Семейство состоит из церия, празеодима, неодима, прометия, самария, европия, гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия и лютеция. Наибольший интерес с точки зрения физики магнетизма представляют так называемые тяжелые РЗМ: металлы, стоящие в ряду лантаноидов после гадолиния. Уникальные магнитные свойства этих металлов в совокупности с большой перспективой практического применения являются причиной активного исследования их свойств: число научных публикаций, посвященных редкоземельным магнетикам и их сплавам, неизменно растет, начиная с 1950-х гг., что способствует все более глубокому пониманию физики магнитных явлений РЗМ и их сплавов. Изучение свойств РЗМ также имеет большое прикладное значение, так как указанные металлы широко используются во всех областях современной техники. По меткому выражению академика А.Е. Ферсмана, РЗМ являются «витаминами промышленности» и ее важным стратегическим потенциалом. РЗМ и их сплавы используются в электронике, приборостроении, атомной промышленности, машиностроении, химической промышленности, в металлургии. Не удивительно, что страны, обладающие значительными запасами редкоземельных металлов, считают их стратегическими, называя РЗМ «золотом XXI века». Так, обладающий наибольшими разведанными запасами РЗМ в мире Китай, являющийся в настоящее время практически монополистом на рынке редкоземельных металлов, в конце 2010 года увеличил экспортные цены на все металлы этой группы в несколько раз, что вызвало ажиотажный спрос на рынке и, в свою очередь, способствовало еще более резкому росту цен. В ответ на вызовы времени в США началось расконсервирование собственных месторождений РЗМ – крупнейшая добывающая американская компания Molycorp заявила о готовности возобновить собственное производство РЗМ в США к 2014 г. По объему разведанных запасов РЗМ Россия занимает третье место в мире. По оценкам экспертов, для возобновления собственной добычи и переработки сырья в нашей стране требуется, по крайней мере, десять лет [1]. Во исполнение этой цели в 2010–2011 гг. в Правительстве РФ была разработана Федеральная целевая программа, которая предполагает восстановление полного цикла добычи – переработки – изготовления продукции из добываемого на территории РФ редкоземельного сырья. Стратегической целью указанной программы является завоевание 10% мирового рынка РЗМ к 2020 г. Выполнение поставленной цели поручено Государственной корпорации «РОСАТОМ» и ее головным предприятиям. Таким образом, можно надеяться, что возрождение интереса к редкоземельным металлам в нашей стране в скором времени приведет к возобновлению широкомасштабных исследований их свойств в ведущих отечественных лабораториях. Важно отметить, что основные физические и химические свойства РЗМ в настоящее время хорошо изучены: значительный вклад в понимание физики магнетизма

РЗМ внесли теоретические и экспериментальные работы К.П. Белова [2], Ю.А. Изюмова [3], И.Е. Дзялошинского [4], А.К. Звездина [5] и других [6,7,8]. Более того, изучение РЗМ началось и активно развивалось именно на кафедре общей физики и физики конденсированного состояния физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова под руководством профессоров К.П. Белова [9], Р.З. Левитина [10], С.А. Никитина [11]. В этом смысле данная диссертационная работа является логическим продолжением исследований, проводившихся на физическом факультете Московского государственного университета.

В настоящей работе ставится задача комплексного изучения магнитных и магнитотепловых свойств трех металлов редкоземельного ряда: гадолиния, тербия и гольмия. Комплексность исследования заключается в использовании целого ряда как традиционных (измерение полевых и температурных зависимостей намагниченности, реальной и мнимой компонент магнитной восприимчивости, теплоемкости, магнитокалорического эффекта), так и новых экспериментальных методик (Холловская магнитометрия, Андреевская спектроскопия).

Актуальность изучения гадолиния обусловлена возросшим интересом научного сообщества к магнитокалорическому эффекту (МКЭ), что связано не только с фундаментальными причинами, поскольку МКЭ позволяет получить дополнительную информацию о природе магнитных фазовых переходов, но также с практическим применением, связанным с построением магнитных холодильных и тепловых машин, основанных на применении МКЭ, применением в медицине, получением сверхнизких температур [12,13].

Под магнитокалорическим эффектом обычно понимают адиабатическое изменение температуры ( $\Delta T_{ad}$ ) или изотермическое изменение магнитной части энтропии ( $\Delta S_{magn}$ ) магнитного материала, индуцированное изменением напряженности магнитного поля. Эти величины используются в качестве количественных характеристик МКЭ.

Металлический поликристаллический и монокристаллический гадолиний в настоящее время используется в созданных прототипах магнитных рефрижераторов, и детальное изучение его магнитных и магнитотепловых свойств может оказать влияние на усовершенствование конструкции магнитных холодильных машин и переход к их промышленному производству.

Важно отметить, что максимальных величин МКЭ достигает в области магнитных фазовых переходов. Поэтому, исследование особенностей поведения данного эффекта в этой области представляет существенный научный и практический интерес. Одна из точек магнитных фазовых переходов ферромагнетиков – температура Кюри, точка на шкале температур, выше которой в веществе более не наблюдается дальний магнитный порядок. Данное определение температуры Кюри применимо в отсутствие магнитного поля для любого магнитного материала, который претерпевает магнитный фазовый переход ферромагнетик–парамагнетик (ФМ–ПМ), но в то же время оно не содержит конкретного порядка действий по определению величины  $T_C$ . В настоящей работе путем рассмотрения уравнения состояния

ферромагнитного материала в приближении среднего поля показано, что значение размагничивающего фактора  $N$  может оказывать заметное влияние на величину  $T_C$ . Это теоретическое утверждение подтверждено анализом результатов детальных экспериментальных исследований намагниченности монокристаллов гадолиния существенно различной формы в окрестности предполагаемой температуры Кюри гадолиния.

Настоящий бум в исследовании магнитокалорических материалов, который наблюдается в последние десятилетия, поддерживается ожиданием того, что среди новых магнитных материалов для магнитного охлаждения будет найден материал, у которого значение удельного адиабатического изменения температуры  $\Delta T_{ad}$  будет значительно превосходить значение такового у металлического гадолиния (2,6 К/Тл). В данной работе проблема максимума адиабатического изменения температуры в материале (максимума МКЭ) рассматривается, исходя из общих термодинамических принципов, и впервые дается ответ на вопрос: какое максимальное удельное значение МКЭ может быть теоретически достигнуто при приложении магнитного поля, например, 1 Тл.

Процесс оптимизации магнитных материалов с целью их применения в прототипах магнитных холодильников, и, в особенности, перспектива использования комбинированных рабочих тел, требуют более глубокого понимания характера поведения полевой и температурной зависимостей их МКЭ и теплоемкости. Это необходимо для того, чтобы наиболее точно подобрать рабочее тело для каждого узкого интервала температур. В настоящей работе экспериментально исследуется взаимосвязь поведения намагниченности  $M$ , теплоемкости  $C$  и МКЭ  $\Delta T_{ad}$  вблизи точек магнитных фазовых переходов в слабых магнитных полях.

Прикладные исследования МКЭ ставят перед собой две цели: оптимизацию свойств материала (в частности, увеличение величины МКЭ и смещение точки Кюри в необходимую, заранее заданную конструкцией, область температур) и снижение стоимости материала. Поэтому, в смысле сочетания физических характеристик и приемлемой цены, актуален поиск оптимальных составов сплавов или соединений, при котором меняют концентрации составляющих элементов или добавляют новые элементы в состав, что значительно увеличивает количество образцов, в которых необходимо экспериментально определить зависимость МКЭ от температуры и магнитного поля.

В настоящее время известны прямые и непрямые экспериментальные методы определения полевых и температурных зависимостей МКЭ. Общий недостаток этих методов – высокие трудозатраты при проведении исследований. В то же время для моделирования работы магнитных холодильников нужна детальная информация о зависимости  $S_{magn}(T, H)$  во всем рассматриваемом диапазоне температур. В работе предлагается новый метод исследования МКЭ, а именно, с помощью, так называемой, универсальной

кривой для  $\Delta T_{ad}$ . Как было показано в работе [14], существует универсальная кривая для изменения магнитной части энтропии,  $\Delta S_{magn}$ , в материалах с фазовым переходом второго рода. Была предложена феноменологическая процедура ее построения, которая не требует знания уравнения состояния материала. В настоящей работе предлагается феноменологическая процедура построения универсальной кривой для  $\Delta T_{ad}$ , использование которой значительно сокращает время на проведение экспериментов при технологических исследованиях.

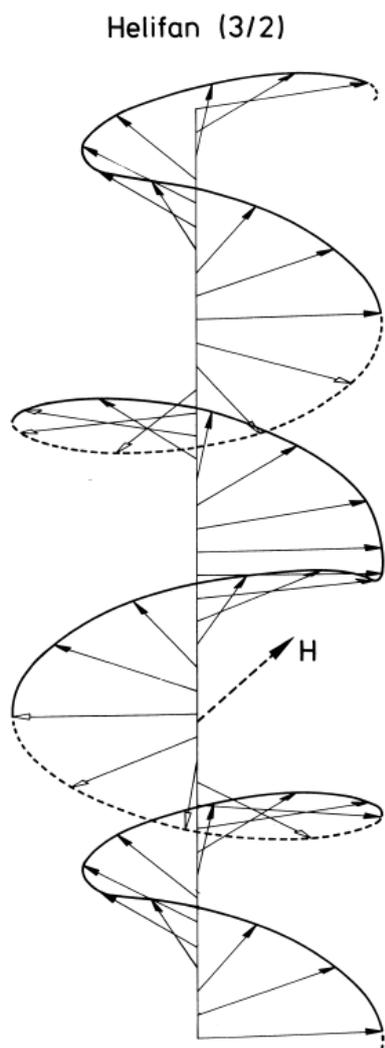
В качестве материала для проверки сделанных выше предположений был выбран монокристаллический и поликристаллический гадолиний (Gd), так как он является одним из наиболее известных ферромагнетиков, испытывающих фазовый переход второго рода [15,16]. Наличие или отсутствие соответствующих эффектов, исследованных на наиболее изученном материале, позволит в будущем распространить полученные результаты на более сложные магнитные системы.

Магнитокалорические свойства редкоземельных металлов тербия и гольмия, в отличие от гадолиния, не находят применения на практике, однако их изучение представляется весьма интересным с точки зрения понимания фундаментальных основ физики магнитных явлений и физики магнитных материалов с косвенным обменным взаимодействием, так как эти металлы, наряду с диспрозием, обладают максимальными значениями атомных магнитных моментов среди элементов редкоземельного ряда [17]. Более того, тербий и его сплавы считаются основой для изготовления лучших магнитоstrictionных материалов; гольмий и его соединения широко используются в атомной технике и промышленности [18]. Как следует из анализа литературных данных, ранее магнитные и тепловые свойства монокристаллов этих металлов изучались с использованием образцов разного качества. В связи с этим достаточно трудно сравнивать результаты, полученные разными авторами, в попытке составить ясную картину всего многообразия магнитных фаз, наблюдаемых в тербии и гольмии, и построить на их основе полные фазовую диаграмму металлов. Анализ литературы показывает, что подробное изучение магнитотепловых свойств этих металлов с использованием целой серии различных экспериментальных методик в случае магнитных полей, приложенных вдоль различных кристаллографических направлений, на высокочистых монокристаллических образцах до сих пор не проводилось.

Подобное изучение магнитных и тепловых свойств высокочистых монокристаллов тербия и гольмия имеет фундаментальное значение, так как на характер магнитной фазовой диаграммы существенным образом влияет концентрация H, C, O, N и F, когда она превышает несколько сотен весовых ppm [19]. Важность использования высокочистых образцов тяжелых РЗМ при изучении магнитной структуры материалов также отмечалась в работе [20], где была продемонстрирована высокая чувствительность аномалии теплового расширения тербия к состоянию структуры и чистоте образца. В работе J. Jensen и A. Mackintosh [21] делается вывод о том, что в тяжелых

редкоземельных металлах вполне возможно открытие новых магнитных фаз и структур, занимающих большое количество слоев магнитной подрешетки, при достаточной степени чистоты и совершенства кристаллов. В частности, авторы указывают на вероятность обнаружения в материалах с периодическим упорядочением магнитной фазы типа веер со структурой геликоида (в англоязычной литературе используется обозначение helifan – helix+fan), захватывающей много слоев. Схематическое изображение данной структуры представлено на рисунке 1.

Кроме того, влияние внешнего магнитного поля на периодические структуры может быть весьма необычным при наличии спиновых кластеров, в которых часть магнитных моментов параллельна направлению поля, а часть – антипараллельна (модулированные структуры). В данном случае в материале может произойти переход к структуре типа спин-слип (спинового проскальзывания). Появление таких структур связано с дополнительной модуляцией периодической магнитной структуры в областях несоизмеримости кристаллической и магнитной подрешеток. Такие изменения магнитной структуры являются достаточно тонкими: их выявление возможно только с помощью применения комплексных методов исследования на высокочистых образцах.



**Рисунок 1.** Веер со структурой геликоида типа  $3/2$ , наблюдаемый в гольмии при 50 К. Магнитные моменты лежат в плоскостях, перпендикулярных оси гексагональной симметрии  $c$ , и их относительные положения изображены стрелками. Магнитные моменты, параллельные и антипараллельные внешнему полю, изображены с помощью черных и белых стрелок, соответственно. Такая структура повторяется с периодичностью  $3/2$  структуры соответствующего «простого» геликоида [17].

Магнитные фазовые диаграммы, построенные в настоящей работе по результатам экспериментов, отличаются от фазовых диаграмм, опубликованных ранее [22,23,24,25]. Для лучшего понимания природы и поведения магнитных структур в тербии и гольмии в указанных интервалах температуры и магнитных полей требуется дальнейшие теоретические исследования и эксперименты по рассеянию тепловых нейтронов и рентгеновских лучей.

В настоящей работе представлены экспериментальные результаты измерений намагниченности (полевые и температурные

зависимости), магнитной восприимчивости и теплоемкости монокристаллов тербия и гольмия как функций магнитного поля и температуры. Измерения проводились на высокочистых образцах одной степени чистоты и совершенства структуры с магнитными полями, приложенными вдоль всех кристаллографических направлений образцов. Полученные результаты сравниваются с ранее опубликованными данными. Для анализа поверхности монокристаллов гольмия и составления «магнитной карты» металла в определенных интервалах полей и температур применялась методика Холловской магнитометрии.

Кроме того, на основании уточненной фазовой диаграммы монокристалла тербия в базисной плоскости, в настоящей работе сделана попытка объяснить относительно высокие значения изменения магнитной части энтропии, наблюдаемые в металле, по сравнению с другими тяжелыми РЗМ.

Как было указано выше, помимо достаточно традиционных методов исследования магнитных материалов, в работе использовались и нестандартные методики, которые также позволяют получить информацию о наличии тех или иных магнитных структур. Так, с использованием экспериментальной методики Андреевской спектроскопии были изучены свойства контакта сверхпроводник/ферромагнетик с целью обнаружения аномального эффекта Андреевского отражения, предсказанного ранее теоретически в материалах, в которых существует область неоднородной намагниченности. В качестве такого материала были выбраны монокристалл и тонкая монокристаллическая пленка гольмия. Обнаружение аномального эффекта Андреевского отражения позволило косвенно подтвердить существование ферромагнитного упорядочения типа конус в гольмии в области низких температур ( $< 10$  К) в слабых магнитных полях.

Таким образом, ввиду повышенного интереса научно-технического сообщества к редкоземельным металлам и их сплавам изучение магнитных и магнитотепловых свойств наиболее интересных представителей редкоземельного ряда – гадолиния, тербия и гольмия – представляет собой актуальную задачу, как с фундаментальной точки зрения, так и с точки зрения перспектив практического применения.

**Цель исследования.** Цель диссертационной работы заключалась в комплексном изучении магнитных и магнитотепловых свойств тяжелых редкоземельных металлов: гадолиния, тербия и гольмия – для выявления особенностей их поведения в области магнитных фазовых переходов, а также для уточнения магнитных фазовых диаграмм.

**Задачи исследования:**

1. На основе детальных измерений полевых зависимостей намагниченности определить величину температуры Кюри монокристаллического металлического гадолиния методом Белова – Горяги с учетом влияния размагничивающего фактора.

- Получить теоретическое выражение для значения «истинной» температуры Кюри.
2. Теоретически определить максимальное значение удельной величины МКЭ. Продемонстрировать, что поиск объемного магнитного материала со свойствами лучше, чем у гадолиния, для использования в магнитных холодильниках, представляет собой крайне сложную задачу.
  3. Экспериментально исследовать закономерности поведения намагниченности, теплоемкости и МКЭ для поликристаллического гадолиния в области температуры Кюри.
  4. С целью упрощения экспериментального и теоретического исследования МКЭ магнитных материалов предложить феноменологическую процедуру построения универсальной кривой для МКЭ и проверить ее на примере гадолиния.
  5. Провести измерения полевых и температурных зависимостей намагниченности, реальной и мнимой компонент магнитной восприимчивости и теплоемкости монокристаллов тербия вдоль всех кристаллографических направлений. На основании полученных данных уточнить магнитную фазовую диаграмму металла с указанием точных границ существования ранее известных и новых фаз.
  6. Провести комплексные измерения магнитных и магнитотепловых свойств монокристаллов гольмия вдоль всех кристаллографических направлений, в том числе, с привлечением оригинальных методик Холловской магнитометрии и Андреевской спектроскопии. Уточнить магнитную фазовую диаграмму металла с указанием точных границ существования ранее известных и новых фаз.
  7. Исследовать Андреевские спектры контакта Nb/Нo. Получить экспериментальные доказательства возникновения аномального эффекта Андреевского отражения – образование куперовской пары в триплетном состоянии. Подтвердить существование ряда магнитных структур в гольмии, обнаружение которых традиционными методами затруднительно.

### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Величина наблюдаемой на эксперименте температуры Кюри  $T_c$  ферромагнитных материалов существенно от действия поля размагничивания. «Истинная» величина температуры определяется экспериментально методом Белова – Горяги с учетом влияния размагничивающего фактора.
2. Максимальная удельная величина адиабатического изменения температуры  $\Delta T_{ad}$  в объемных ФМ материалах не превышает значения  $\sim 18$  К/Тл, более реалистичная оценка – единицы градусов (до 8–9 К/Тл).

3. Максимумы магнитотепловых свойств (производной намагниченности, МКЭ) поликристаллического гадолиния, за исключением теплоемкости, смещаются в слабых магнитных полях в сторону более высоких температур с увеличением внешнего поля. Аномальное смещение максимума теплоемкости в сторону более низких, по сравнению с  $T_c$ , температур объясняется сложной зависимостью магнитного вклада в теплоемкость от величины внешнего поля.
4. Для определения зависимостей адиабатического изменения температуры  $\Delta T_{ad}$  от поля ( $H$ ) и температуры ( $T$ ) в широком интервале температур используется дискретный набор экспериментально измеренных кривых  $\Delta T_{ad}(H)$ , а остальные точки на кривых  $\Delta T_{ad}(T)$  и  $\Delta T_{ad}(H)$  вычисляются с помощью универсальной кривой для МКЭ.
5. Детальные измерения теплоемкости, намагниченности и магнитной восприимчивости в переменном магнитном поле на монокристалле тербия в полях от 0 до 75 кЭ в диапазоне температур от 1,8 до 350 К позволили построить уточненную магнитную фазовую диаграмму монокристалла тербия в базисной плоскости. На фазовой диаграмме обнаружена трикритическая точка, а также широкая область существования промежуточной фазы типа веер. Ниже 221 К тербий является ферромагнетиком, и парамагнитен выше 228 К.
6. Комплексные исследования монокристалла гольмия в интервале полей от 0 до 100 кЭ в диапазоне температур от 1,8 до 350 К позволили уточнить магнитную фазовую диаграмму металла. Вместе с уже известными фазами, такими как геликоидальное антиферромагнитное (ГАФМ) упорядочение между 20 и 128 К и ФМ структура типа конус, наблюдаемая ниже 20 К в слабых магнитных полях, в гольмии обнаруживаются три новые области существования структур типа спин-слип в температурных диапазонах 20–35 К, 35–42 К, и 95–110 К.
7. На контакте сверхпроводник/ферромагнетик (S/F), образованном между Nb и Nb<sub>0</sub>, возникает эффект аномального Андреевского отражения в системе Nb/Nb<sub>0</sub>. Данное положение подтверждает факт существования ФМ структуры типа конус в гольмии в области низких температур.

**Научная новизна работы.** Проведенные исследования расширяют существующие представления о магнитных и магнитотепловых свойствах гадолиния, тербия и гольмия.

На примере монокристаллического гадолиния впервые была доказана зависимость наблюдаемой на эксперименте температуры Кюри от величины размагничивающего фактора. Впервые была получена теоретическая оценка максимальной удельной величины МКЭ. Взаимосвязь поведения аномалий магнитных и магнитотепловых свойств также ранее не исследовалась. Кроме того, впервые была предложена феноменологическая процедура построения универсальной кривой для адиабатического изменения температуры.

Магнитные и магнитотепловые свойства тербия и гольмия были впервые измерены на высокочистых монокристаллических образцах одного качества. Магнитные фазовые диаграммы металлов были впервые построены на основании комплексного исследования, проведенного с помощью целого ряда экспериментальных методик. Фазовая диаграмма тербия впервые построена с учетом точных границ существования фазы типа веер. Показано, что трикритическая точка в тербии наблюдается при температуре 226 К в поле  $\sim 150$  Э. Область существования фазы типа спин-слип в интервале 95–110 К в гольмии была определена впервые. Кроме того, в диапазоне 40–120 К и 20–80 кЭ в гольмии впервые наблюдалась промежуточная фаза типа «ферро+веер».

**Достоверность результатов.** Результаты, представленные в диссертации, получены в экспериментах, проведенных на современном научном оборудовании, с использованием статистических методов обработки экспериментальных данных. Достоверность полученных результатов обеспечивалась набором взаимодополняющих экспериментальных методик и воспроизводимостью получаемых результатов. Результаты исследований опубликованы в реферируемых журналах и апробированы на специализированных международных конференциях.

**Практическая значимость работы.** Исследования подобного рода интересны с практической точки зрения, так как существуют предпосылки создания магнитных холодильных машин, работающих на частотах в десятки, сотни, а по некоторым оценкам, и тысячи герц. Необходимо отметить, что подобные исследования особенно важны для материалов с магнитным фазовым переходом второго рода, которые считаются наиболее перспективными для практического применения в магнитных холодильниках. Важной прикладной проблемой при поиске перспективных материалов для магнитного охлаждения является определение величины МКЭ в магнитных материалах, в частности, ее максимально возможного значения, так как подобная оценка позволяет моделировать предельные циклы магнитных холодильных машин, использующих теоретически максимально достижимые значения МКЭ и, таким образом, оценить, каких величин эффективности данная технология в принципе могла бы достичь. Определение точной величины температуры Кюри также важно с практической точки зрения, так как таким образом наиболее точно определяется интервал рабочих температур магнитного холодильника. Предложенная процедура построения универсальной кривой МКЭ в несколько раз ускоряет процесс технологических исследований: данная процедура уже формализована на языке программирования LabView и является рабочей программой в установке по экспресс измерению МКЭ производства ООО «Перспективные магнитные технологии и консультации».

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы были представлены в виде устных и стендовых докладов на 11 российских

и международных конференциях (труды и тезисы которых опубликованы в соответствующих сборниках): Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов–2009» - Москва, 13–17 апреля 2009 г., Конференция по магнитному охлаждению при комнатных температурах (Thermag III) – Де Мойн, шт. Айова, США 11–15 мая 2009 г., Новое в магнетизме и магнитных материалах (НМММ-XXI) – Москва, 28 июня–4 июля 2009 г., Международная конференция по магнетизму (ICM 2009) – Карлсруэ, Германия 26–31 июля 2009 г., 5-я Международная конференция «Функциональные материалы» (ICFM–2009) – Крым, Украина 5–10 октября 2009 г., 11 Joint MMM-Intermag – Вашингтон, США 18–22 января 2010 г., Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов–2010» - Москва, 12–16 апреля 2010 г., Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов–2011» - Москва, 11–15 апреля 2011 г., Московский международный симпозиум по магнетизму (MISM–2011), 21–25 августа 2011 г., Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов–2012» - Москва, 9–13 апреля 2012 г., Конференция по магнитному охлаждению при комнатных температурах (Thermag V) – Гренобль, Франция, 17–20 сентября 2012 г.

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 13 работ. Список приведен в конце автореферата. В число публикаций входит 5 статей в журналах из списка ВАК.

**Личный вклад автора.** Все результаты, представленные в работе, получены либо лично автором, либо при его непосредственном участии.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, пяти глав с основными результатами и выводами, списка литературы из 157 наименований. Общий объем работы составляет 148 страниц, из них 137 страниц текста, включая 68 рисунков и 6 таблиц.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цели и основные положения диссертационной работы, выносимые на защиту. Также отмечены: научная новизна, практическая и научная значимость полученных результатов. Приведены сведения о структуре и содержании диссертации.

**В первой главе** дан обзор основных структурных и магнитных свойств монокристаллов гадолиния, тербия и гольмия. Изложены основные представления о магнитокалорическом эффекте и взаимосвязи аномалий магнитотепловых свойств (намагниченность, теплоемкость, МКЭ). Кроме того, дан обзор используемых в настоящее время методов определения значения температуры Кюри, а также измерения МКЭ. Помимо этого, представлен краткий обзор работ, посвященных явлению Андреевского отражения, в частности, теоретически предсказывающих аномальный эффект близости на границе раздела ферромагнетик/сверхпроводник.

**Во второй главе** приведены описания монокристаллических образцов гадолиния, тербия и гольмия, а также технологии их изготовления из высокочистых оксидов РЗМ с указанием различий в приготовлении металлов из так называемой «второй» и «третьей» группы металлов [26]. Исследуемые образцы были изготовлены в США в лаборатории Университета штата Айова, г. Эймс, под руководством профессоров К. Гшнайднера (Karl A. Gschneidner) и В.К. Печарского (V.K. Pecharsky). Там же был сделан рентгеноструктурный анализ полученных образцов для точного определения кристаллографических направлений кристаллов. Описаны методики измерения магнитных и магнитотепловых свойств изучаемых образцов. Проводились изотермические и изополевые измерения намагниченности в постоянном магнитном поле, а также реальной и мнимой компонент магнитной восприимчивости в переменном магнитном поле. Измерения проводились с помощью СКВИД магнитометра Quantum Design ac/dc susceptometer/magnetometer MPMS-XL7 (производство США) в температурном диапазоне от 1,8 К до 300 К и в магнитных полях до 70 кЭ. Теплоемкость в магнитных полях от 0 до 100 кЭ измерялась между 3 и 350 К в полностью автоматическом импульсном калориметре производства США (Ames Laboratory) [27]. Точность определения экспериментальных данных была ~0,6% в температурном интервале 20–350 К и ~1% в интервале 4–20 К. Магнитокалорический эффект измерялся на автоматизированной установке MagEq MMS 801 компании ООО «ПМТиК» прямым методом в магнитных полях до 18 кЭ и в температурном интервале 77–350 К. Андреевские спектры снимались при 4,2 К с использованием сверхпроводящих контактов, которые были механически вырезаны из Nb проволоки диаметром 0,25 мм на установке производства Великобритании (The Blackett Laboratory, Imperial College, Лондон) [28]. Для получения «магнитной карты» поверхности ферромагнитных образцов использовался

Холловский магнитометр производства Великобритании (The Blakett Laboratory, Imperial College, Лондон).

**В третьей главе** на основе модели среднего поля разрабатывается методика, которая позволила оценить смещение температуры Кюри с учетом действия размагничивающего поля. В отсутствие внешнего поля (в поле размагничивания) уравнение состояния ферромагнитного материала имеет вид:

$$y = B_J \left( \frac{3J}{J+1} \frac{T'_C}{T} y \right) \quad (1)$$

Здесь  $y = M/M_0$ , где  $M$  – намагниченность и  $M_0$  – намагниченность насыщения,  $B_J$  – функция Бриллюэна,  $J$  – полный угловой момент,  $T$  – температура,  $\mu$  – магнитный момент,  $T'_C$  – наблюдаемое значение температуры Кюри, модифицированное с учетом размагничивающего фактора следующим образом:

$$T'_C = T_C \left( 1 - \frac{J+1}{3J} \frac{\mu N M_0}{k T_C} \right), \quad (2)$$

где  $N$  – размагничивающий фактор. Оценка максимального теоретического смещения  $T'_C$  для  $N = 4\pi$  в случае некоторых типичных ферромагнетиков приведена в таблице 1.

Таблица 1. Максимальное смещение  $T'_C$  для Ni, Fe и Gd, вычисленное по формуле (2) при значении  $N = 4\pi$ .

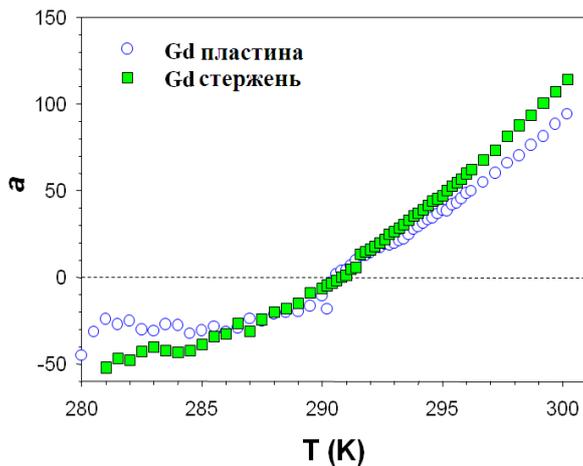
Материал	$M_0$ (emu/cm <sup>3</sup> )	$J$	$\mu$ (μВ)	$T_C - T'_C$ (К)
Ni	510	1/2	0,6	0,3
Fe	1750	1	2,2	2
Gd	2120	7/2	7	5

Данное теоретическое предположение проверяется экспериментально путем измерения кривых намагниченности на образцах различной формы (пластина и стержень) с существенно различными значениями размагничивающих факторов (0,87 и 0,1) в непосредственной близости от предполагаемой температуры Кюри монокристаллического гадолиния. «Истинное» значение температуры Кюри при этом рассчитывается с помощью модифицированного метода Белова – Горяги [29]. Учет размагничивающего фактора производился путем сдвига каждой кривой Белова  $H/M(M^2)$  вдоль оси  $H/M$  на величину размагничивающего фактора  $N$ , так как

$$\frac{H}{M} = \frac{H_{\text{внешнее}}}{M} - N \quad (3)$$

Значения коэффициента  $a$ , используемого в разложении термодинамического потенциала  $\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2}aM^2 + \frac{1}{4}bM^4 + \frac{1}{6}cM^6 + \dots$  по степеням намагниченности и равного нулю в точке Кюри, определялись из сдвинутых кривых как точки пересечения кривых с осью  $H/M$ . Такая относительно простая процедура корректировки результатов возможна в силу того, что значения размагничивающих факторов были предварительно умножены на  $4\pi$  и плотность Gd.

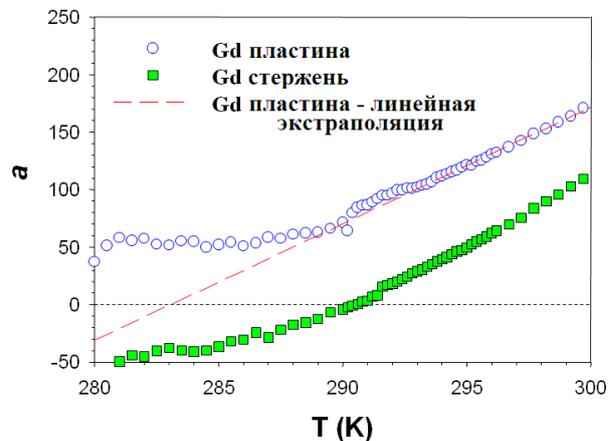
Используя подход, описанный выше, и зависимости  $a(T)$ , была определена «истинная» температура Кюри для гадолиния –  $290,6 \pm 0,2$  К как для стержня, так и для пластины. (Рисунок 2).



**Рисунок 2.** Температурные зависимости термодинамического коэффициента  $a$  для стержня и пластины в температурном интервале 280,0–300,2 К. Размагничивающий фактор рассчитан по методу прямоугольных призм.

Влияние размагничивающего фактора на величину температуры Кюри представлено на рисунке 3.

**Рисунок 3.** Температурные зависимости термодинамического коэффициента  $a$  для стержня и пластины в температурном интервале 280,0–300,2 К.



Смещение наблюдаемой температуры Кюри  $T_C$  для пластины, чей размагничивающий фактор велик, находится в хорошем согласии с соотношением (2). Даже слабая линейная аппроксимация (рисунок 3) позволяет говорить о том, что величина наблюдаемой  $T_C$  в случае пластины может достигать 283 К. Также можно утверждать, что наблюдаемая  $T_C$  пластины на 6 К ниже температуры Кюри для стержня. Значение  $T_C$  для стержня также немного ( $\sim 0,4$  К) смещается в сторону низких температур.

Таким образом, экспериментально наблюдаемая температура Кюри на самом деле зависит от размагничивающего фактора образца, причем степень влияния определяется величиной размагничивающего фактора.

Кроме того, в данной главе теоретически оценивается максимальная удельная величина магнитокалорического эффекта. Теоретической предпосылкой, определяющей максимальное значение МКЭ, является термодинамическое выражение для адиабатического изменения температуры:

$$dT_{ad} = -\frac{T}{C_p} \times \left( \frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH \quad (4)$$

В условиях работы холодильника (в том числе и магнитного), то есть при комнатной температуре, величина  $(-T/C_p)$  слабо зависит от величины поля  $H$ : значение  $T$  близко к 300 К, тогда как по закону Дюлонга – Пти  $C_p$  постоянно и приблизительно равно  $3R/\text{моль}$ , или  $3k_B/\text{атом}$ . Таким образом, в целях упрощения без ограничения общности  $(-T/C_p)$  рассматривается как постоянная величина. Вывод, который следует из такого допущения: адиабатическое изменение температуры, в основном, определяется величиной  $(\partial M(T, H)/\partial T)_H$ . В работе сделано упрощающее предположение относительно  $(\partial M(T, H)/\partial T)_H$ , а именно, она принимается равной некоторой отрицательной постоянной  $\zeta$  (независимой от  $T$  и  $H$ ) внутри определенного температурного интервала вблизи  $T_C$  и нулю вне этого интервала. Последствием такого предположения является то, что изотермическое изменение магнитной части энтропии  $\Delta S_{magn}$  имеет ту же форму, что и  $(\partial M(T, H)/\partial T)_H$ . Как следует из соотношения Максвелла, эта постоянная может быть выражена как

$$(-\Delta S)_{\max} = -\int_0^H \left( \frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH = -\zeta \times H. \quad (5)$$

Пусть  $H = 1\text{Тл}$ . Тогда площадь под кривой  $\Delta S_{magn}(T)$  равна изменению намагниченности  $\Delta M$ . Известно, что намагниченность может варьироваться от 0 до  $10 \mu_B/\text{атом}$ . Таким образом, максимально возможная величина  $\Delta M$  (или RCP – относительная мощность охлаждения) составляет  $10 \mu_B/\text{атом}$ . Так как площадь под кривой  $\Delta S_{magn}(T)$  ограничена, для кривой существенно иметь такую форму, при которой значение RCP было бы максимальным. Оптимальный случай достигается [30, 31], когда для отношения параметров пика выполняется следующее условие:

$$\frac{(\text{ширина})_{\text{пика}}}{(\text{высота})_{\text{пика}}} = \frac{T}{C_p} \quad (6)$$

или

$$(\text{ширина})_{\text{пика}}^2 = \frac{T}{C_p} \times (\text{RCP}) \quad (7)$$

где  $(\text{ширина}) = \Delta T_{ad}^{\text{max}}$ . Тогда

$$\Delta T_{ad}^{\text{max}} = \sqrt{\frac{T}{C_p} \times (\text{RCP})}. \quad (8)$$

При  $H = 1$  Тл имеем

$$\Delta T_{ad}^{\text{max}} = \sqrt{T \times \frac{\Delta M}{C_p} \times (1 \text{ Тл})} \quad (9)$$

где  $T \approx 300$  К.

Так как известно, что металлический гадолиний имеет одну из наибольших величин МКЭ в области комнатной температуры, допустимо рассмотреть образование, состоящее из двух атомов, один из которых обладает максимально возможным магнитным моментом,  $10 \mu_B$  (например, Ho), другой – немагнитен. Таким образом,  $\Delta M = 10 \mu_B/\text{молекула}$ . По закону Дюлонга – Пти,  $C_p = 6 k_B/\text{молекула}$ . Из соотношения (9) можно получить

$$\Delta T_{ad}^{\text{max}} \approx 18 \text{ К} \quad (10)$$

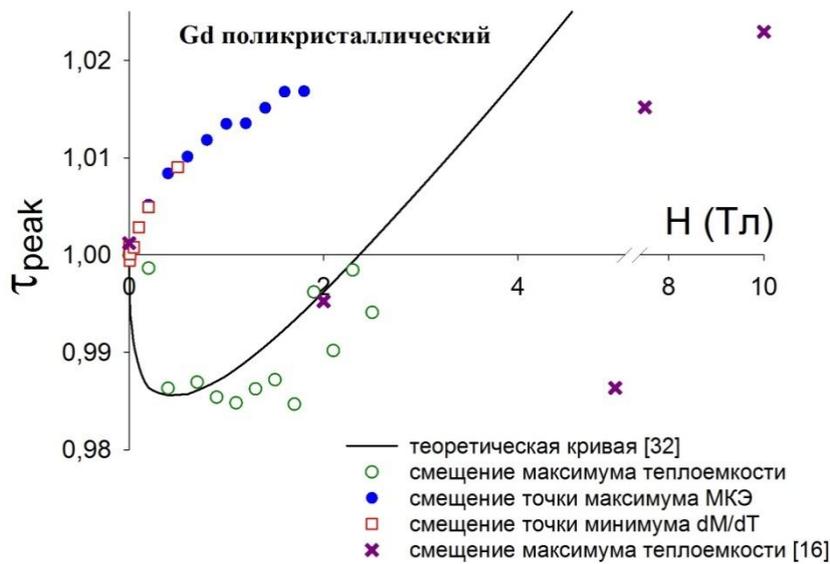
для такого весьма специфического гипотетического соединения.

Данный результат правильнее переписать в виде сильного неравенства,

$$\Delta T_{ad} \ll 18 \text{ К}. \quad (11)$$

Любые отклонения от сделанных предположений (неоптимальное отношение для пика  $\Delta S_{\text{magn}}$ , разбавление состава немагнитными атомами, использование  $3d$  элементов вместо редких земель, учет магнитного вклада в  $C_p$ , и т.д.) неизбежно понизит эту верхнюю оценку.

Кроме того, в главе приводятся экспериментальные результаты измерения намагниченности, теплоемкости и магнитокалорического эффекта на поликристаллическом гадолинии, который активно используется в качестве рабочего тела в реально работающих прототипах магнитных рефрижераторов. В результат обсуждается взаимосвязь аномалий и взаимное смещение максимумов указанных свойств (рисунок 4).



**Рисунок 4.** Зависимость смещения точки максимума МКЭ, точки максимума производной намагниченности по температуре и теплоемкости (данные получены в рамках данной работы, а также взяты из работы [16]) в поликристалле гадолиния от приложенного магнитного поля. На рисунке  $\tau_{peak} = \frac{T_{max}}{T_c}$ , где

$T_{max}$  – температура, в которой наблюдается максимум теоретически рассчитанной в работе [32]. теплоемкости. Сплошная линия – теоретическая кривая смещения максимума теплоемкости из работы [32].

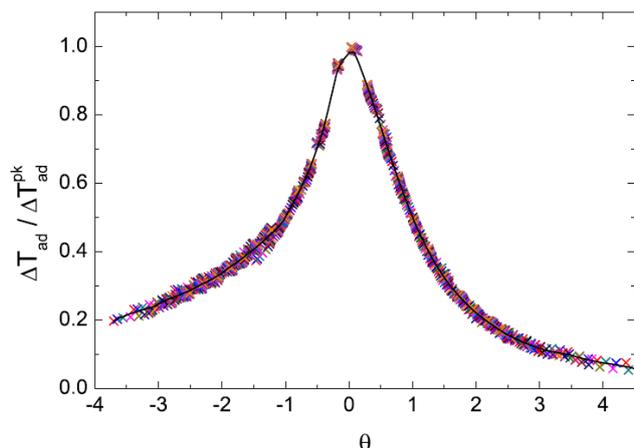
На рисунке можно видеть, что точка максимума МКЭ для гадолиния смещается в сторону более высоких температур со скоростью  $\sim 2$  К/Тл. Таким образом, показано, что независимо от величины поля она смещается в сторону более высоких температур. Поведение точки минимума производной намагниченности по температуре  $\left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T}\right)_H$  аналогично поведению точки максимума МКЭ – она также смещается в сторону более высоких температур по мере увеличения магнитного поля. В то же время характер смещения максимума теплоемкости изменяется: в полях до 1,5 Тл максимум теплоемкости смещается в сторону низких температур, тогда как в полях выше 1,5 Тл – в сторону более высоких, что соответствует теоретическим предсказаниям [32].

В заключение главы излагается феноменологическая процедура построения универсальной кривой для магнитокалорического эффекта. Она состоит в нормировке кривых  $\Delta T_{ad}$  относительно их максимума и перенормировке оси температур в соответствии с формулой

$$\theta = (T - T_c) / (T_r - T_c) \quad (12)$$

где  $T_r$  – температура в точке кривой, для которой выполняется соотношение  $\Delta T_{ad} / \Delta T_{ad}^{pk} = k$  при  $T > T_c$ , и  $k$  – константа, меньшая любой наперед заданной величины, которая вводится для выбора эквивалентных точек на разных экспериментальных кривых при той же самой приведенной температуре  $\theta = 1$ .

На рисунке 5 изображена универсальная кривая, построенная для экспериментальных кривых  $\Delta T_{ad}(T, H)$ .

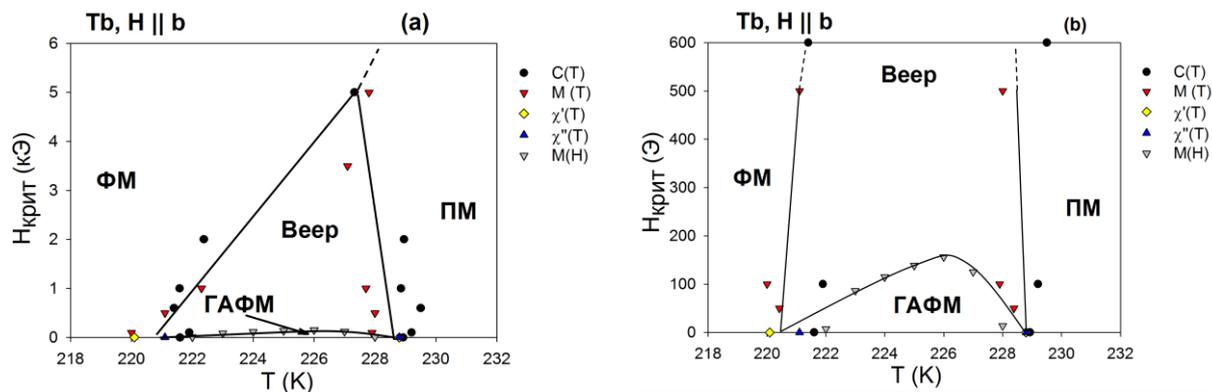


**Рисунок 5.** Универсальная кривая для кривых адиабатического изменения температуры. Сплошная линия изображает усреднение различных кривых, соответствующих различным полям.

Корректность предложенной процедуры можно проверить, построив полевою зависимость опорной температуры  $T_r$ : она изменяется с полем точно так же, как и  $\Delta T_{ad}$ . Дальнейшая проверка показала, что температура максимума адиабатического изменения температуры,  $T_{pk}$ , меняется с полем аналогичным образом, что подтверждает правильность процедуры.

**В четвертой главе** исследуются магнитные и магнитотепловые свойства монокристалла тербия, и уточняется его фазовая диаграмма.

Измерения намагниченности, восприимчивости и теплоемкости позволили построить магнитную фазовую диаграмму тербия вдоль оси легкого намагничивания  $b$  (рисунок 6а,б).



**Рисунок 6.** (а) Магнитная фазовая диаграмма монокристалла Tb в интервале температур от 218 до 234 К в полях 0–6 кЭ. (б) Фазовая диаграмма в низкополеовой области до 130 Э.

АФМ фаза типа геликоид существует в диапазоне  $\sim 222$ – $228$  К в магнитном поле менее 155 Э. Зависимость критического поля от температуры  $H_{crit}(T)$  имеет симметричный вид с очевидным максимумом при 226 К. В температурном интервале между точкой Кюри и температурой, в которой наблюдается максимум, производная  $\frac{dH_{crit}}{dT} > 0$ , и эта часть кривой

представляет собой фазовую границу перехода первого рода ФМ–АФМ. С другой стороны, в области, где  $\frac{dH_{crit}}{dT} < 0$ , кривая  $H_{crit}(T)$  является фазовой границей перехода второго рода АФМ–ПМ. Поэтому граница перехода первого рода должна трансформироваться в фазовую границу второго рода в некоторой критической точке. В тербии эта трикритическая точка расположена при температуре 226 К и поле 155 Э. Положение этой точки на магнитной фазовой диаграмме тербия показывает, что переход ФМ–АФМ – первого рода, переход АФМ–ПМ – второго рода. Переход между геликоидальным упорядочением и структурой веерного типа ниже трикритической точки является переходом первого рода, тогда как при температуре выше 226 К он становится фазовым переходом второго рода. Важно отметить, что в работе [33] в ходе исследования магнитных свойств монокристалла тербия была найдена трикритическая точка – 228,5 К (значение температуры Нееля составило 230 К). При этом авторы непосредственно увязывают существование этой точки с возникновением веерного магнитного упорядочения, которое возникает в диапазоне температур от трикритической точки до точки Нееля согласно измерениям намагниченности. Однако данная фаза не включена в построенную фазовую диаграмму (рисунок 3 [33]), поэтому не представляется возможным проверить достоверность определения положения трикритической точки и, в целом, факт ее существования.

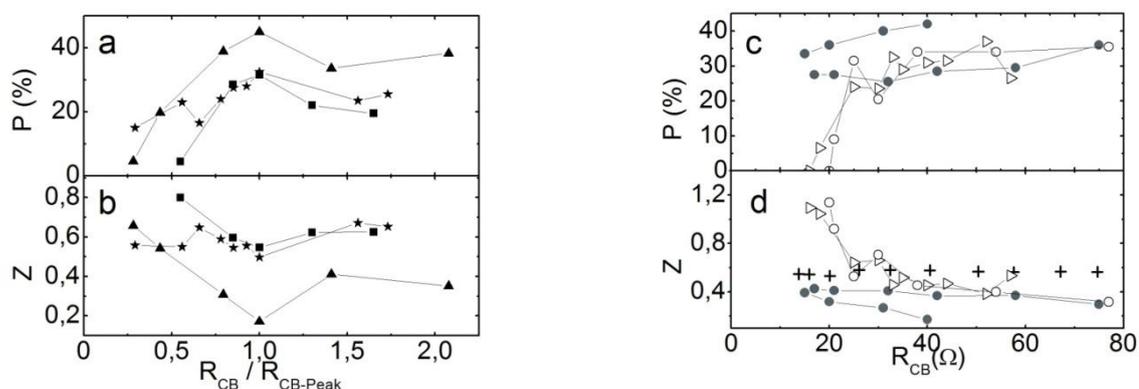
С увеличением магнитного поля в том же температурном интервале, в полях до 5 кЭ наблюдается широкая область существования промежуточной фазы. Согласно теоретическим исследованиям [34] и экспериментам по измерению упругих констант [35] в настоящей работе сделано предположение о том, что в этой области существует веерная структура. Положение фазовых границ, определенных по аномалиям измеренных свойств, позволяет определить примерные границы существования этой фазы. Веерная фаза существует между ФМ и ПМ областями упорядочения, то есть в температурном диапазоне 222 – 227 К и максимальным значением поля 5 кЭ. В низкополевой области она замещается геликоидальным АФМ упорядочением. Веерная фаза исчезает при  $\sim 227,3$  К в поле  $\sim 5$  кЭ. Характерной особенностью фазовой диаграммы, представленной в настоящей работе, является достаточно широкая область существования веерной фазы. В результате анализа ранее выполненных исследований удалось обнаружить только одну работу, содержащую фазовую диаграмму тербия с веерной фазой [36], другие авторы даже не включали эту фазу в диаграмму, так как ее существование, вероятно, было доказано только одной из экспериментальных методик. Однако, окончательное решение вопроса о существовании структуры типа веер в тербии по-прежнему остается открытым, так как теоретические вычисления из первых принципов не позволяют проводить расчеты скошенных (подобных вееру) структур в тяжелых РЗМ. Для более точного определения типа магнитного упорядочения

в указанном диапазоне необходимы детальные исследования упругого рассеяния тепловых нейтронов на монокристаллическом тербии.

В полях, превышающих 5 кЭ, после того, как веерная фаза полностью подавляется, граница между ФМ и ПМ фазами начинает медленно смещаться в сторону более высоких температур – до значения 228 К в поле 75 кЭ – с увеличением магнитного поля, что является типичным поведением для температуры Кюри. При температуре выше 228 К тербий становится парамагнетиком.

**В пятой главе** исследуются магнитные и магнитотепловые свойства монокристалла гольмия, и уточняется его фазовая диаграмма.

Кроме результатов, полученных с помощью традиционных экспериментальных методик, в главе приводятся данные изучения явления Андреевского отражения на границе Nb/Нo (сверхпроводник/ферромагнетик) с целью обнаружения предсказанного теоретически аномального эффекта возникновения куперовской пары в триплетном состоянии и косвенного подтверждения существования ферромагнитного упорядочения типа конус в области низких температур. В результате измерения Андреевских спектров для монокристалла и тонкой пленки гольмия были рассчитаны значения спиновой поляризации  $P$  и безразмерного параметра поверхности  $Z$ . На рисунке 7a,b представлено поведение параметров  $P$  и  $Z$  для трех отдельных сверхпроводящих контактов монокристалла, а на рисунке 7c,d поведение тех же параметров для двух отдельных контактов тонкой пленки в зависимости от сопротивления контакта  $R_{CB}$ .

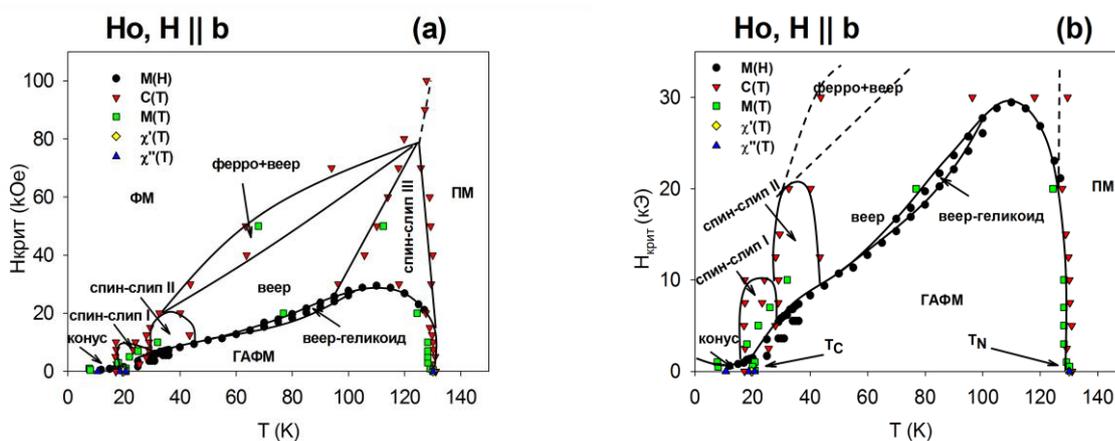


**Рисунок 7.** Зависимость степени спиновой поляризации  $P$  (a) и параметра поверхности  $Z$ (b) от сопротивления контакта  $R_{CB}$  для спектров, снятых на монокристалле Нo. Зависимость степени спиновой поляризации  $P$  (c) и параметра поверхности  $Z$ (d) от сопротивления контакта  $R_{CB}$  для спектров, снятых на тонкой пленке Нo (незакрашенные символы), на тонкой пленке  $Ni_{19}Pd_{81}$  (закрашенные символы), и медной фольге (крест).

Поведение спектров меняется похожим и необычным образом с увеличением давления контакта. На обоих типах образцов при очень низких значениях  $R_{CB}$  (увеличенное давление сверхпроводящего контакта),

$Z$  аномально и резко возрастает, при этом  $R$  испытывает соответствующее резкое падение. При непосредственном рассмотрении спектров становится ясно, что заострение спектров при уменьшении  $R_{CB}$  свидетельствует о том, что эффективный поверхностный барьер увеличивается (особенно это заметно на монокристалле). Для того, чтобы доказать необычность такого поведения, аналогичный эксперимент был проведен со сверхпроводящим Nb контактом и медной фольгой. Результаты показаны на рисунке 7d:  $Z$  медленно убывает с уменьшением  $R_{CB}$  в результате увеличивающейся проницаемости поверхности раздела контакта и фольги (для меди,  $P = 0\%$ ). Таким образом, очевидное увеличение параметра  $Z$  с уменьшением сопротивления контакта в случае гольмия – реально существующий аномальный эффект. Можно предположить, что такое поведение свидетельствует о новом типе спинового рассеяния, которое также приводит к уменьшению степени спиновой поляризации  $P$ . Изменения, наблюдаемые в поведении  $P$  и  $Z$ , дают возможность сделать предположение о том, что механизм рассеяния, обнаруженный при низких значениях  $R_{CB}$ , свидетельствует о том, что действительно происходит смешивание спиновых состояний, что является предвестником аномального эффекта близости возникновения триплетного состояния (то есть,  $P$  уменьшается при увеличении рассеяния).

Все измеренные физические свойства гольмия показывают наличие множества зависящих от температуры и величины магнитного поля аномалий. На рисунке 8a,b представлена магнитная фазовая  $H-T$  диаграмма монокристалла гольмия вдоль оси легкого намагничивания.



**Рисунок 8.** (a) Магнитная фазовая диаграмма монокристалла Ho в интервале температур от 1,5 до 140 К в полях 0–100 кЭ. (b) Фазовая диаграмма в области магнитных полей до 35 кЭ.

Гольмий является ферромагнетиком ниже температуры Кюри ( $T_C = 20$  К) и антиферромагнитен в диапазоне между температурой Кюри и температурой Нееля ( $T_N = 131$  К) в диапазоне магнитных полей от 0 до  $\sim 30$  кЭ. Аномалии, связанные с наличием ферромагнитного упорядочения типа конус (ось конуса направлена вдоль оси трудного намагничивания с ГПУ структуры) в слабых

магнитных полях (до 2 кЭ) и при низких температурах ( $< 20$  К), детально показаны на рисунке 8b. Также были обнаружены аномалии, представляющие переходы в промежуточные фазы типа веер со структурой геликоида и «простой» веер (по мере увеличения магнитного поля) при трансформации антиферромагнитной фазы в ферромагнитную в области температур от 45 до 95 К. Тип геликоида не может быть определен посредством косвенных измерений, проведенных в настоящей работе. По теоретическим оценкам наиболее вероятным в гольмии признается существование геликоида типа  $3/2$  [17]. Тем не менее, для точного определения типа геликоида требуются нейтронографические исследования.

Кроме того, в работе была обнаружена промежуточная область сосуществования двух фаз между веерной и ферромагнитной фазами, которая была названа «ферро+веер». По сравнению с пятью промежуточными фазами, наблюдавшимися ранее [37] на основании измерений магнитосопротивления, в настоящей работе наблюдается только одна фаза, причем можно предположить, что, несмотря на высокую чистоту кристаллов, примесные эффекты все еще играют существенную роль в тех областях фазовой диаграммы, которые являются наиболее чувствительными к действию магнитного поля (промежуточные метастабильные фазы). Эти примеси могут оказаться причиной смешанных фазовых состояний, например «ферро+веер», которые сочетают в себе особенности как веерной, так и ферромагнитной структуры.

Обширная область на фазовой диаграмме между  $\sim 95$  К и температурой Нееля в диапазоне полей от 30 до 80 кЭ связана с наличием соизмеримой спин-слип структуры, признак которой наблюдался в магнитных измерениях при 98 К ранее [38]. Однако, точные границы существования указанной структуры до сих пор определены не были. При температурах выше 131,7 К гольмий является парамагнетиком. Две области существования спин-слип структур наблюдаются между 20 и 35 К (I) и между 35 и 42 К (II). Существование подобных структур ранее уже предсказывалось [39], однако до сих пор не было экспериментального подтверждения существования этих структур с использованием различных экспериментальных методик. Более того, в настоящей работе установлены точные границы существования этих фаз. За пределами температурного диапазона 19–128 К и интервала полей от 10 до 80 кЭ гольмий является типичным ферромагнетиком.

## **Основные результаты и выводы**

1. Проведены комплексные исследования магнитных и магнитотепловых свойств высокочистых монокристаллов гадолиния, тербия и гольмия в области температур 4,2–350 К в постоянных магнитных полях до 10 Тл.
2. Показано, что определяемая на основе экспериментальных данных с использованием модифицированного метода Белова – Горяги температура Кюри ферромагнитных материалов зависит от формы образца. Получено выражение для определения «истинной» величины

- температуры Кюри ферромагнетиков с учетом размагничивающего фактора.
3. Проведена теоретическая оценка верхней границы удельной величины магнитокалорического эффекта для объемных ферромагнетиков в области комнатных температур. Продемонстрировано, что максимальная удельная величина МКЭ может достигать 8–18 К/Тл.
  4. Экспериментально установлено, что в высокочистом образце поликристалла гадолиния максимум теплоемкости смещается в сторону низких температур при увеличении магнитного поля до значения поля  $\sim 20$  кЭ, что хорошо согласуется с теоретическими предсказаниями. Аномальное поведение максимума теплоемкости объясняется сложным характером поведения полевой зависимости магнитной части теплоемкости при температурах в окрестности точки Кюри.
  5. Построена феноменологическая универсальная кривая для адиабатического изменения температуры  $\Delta T_{ad}$ . Данная кривая может быть использована для предсказания характера поведения магнитокалорических материалов в различных термодинамических условиях, недоступных в лаборатории, а также для увеличения информативности экспериментальных данных при проведении моделирования рабочих циклов магнитных холодильников.
  6. Построена уточненная фазовая диаграмма монокристалла тербия в базисной плоскости. Обнаружено, что критическое поле существования геликоидального антиферромагнитного (ГАФМ) упорядочения составляет 155 Э, что существенно меньше значений 300–800 Э, опубликованных ранее. Установлено, что ГАФМ структура существует в тербии в диапазоне температур от 221 до 228 К. Магнитная фаза веерного типа наблюдается в том же самом температурном диапазоне в интервале магнитных полей от 155 Э до 5 кЭ.
  7. Построена уточненная фазовая диаграмма монокристалла гольмия в базисной плоскости. Точно определены границы трех новых областей существования структур типа спин-слип в интервалах температур 20–35 К, 35–42 К, и 95–110 К. Показано, что в диапазоне 40–120 К и 20–80 кЭ существует промежуточная фаза типа «ферро+веер».
  8. Продемонстрировано аномальное поведение спиновой поляризации  $P$  и параметра поверхности контакта сверхпроводник/ферромагнетик  $Z$  в зависимости от сопротивления контакта в магнитно неоднородных системах – монокристалле и тонкой пленке гольмия. С помощью экспериментальной методики Андреевской спектроскопии установлено существование структуры типа конус в гольмии при температуре ниже 20 К в слабых магнитных полях.

## Список публикаций по теме диссертационной работы

### Статьи в журналах из перечня ВАК

1. Field dependence of the adiabatic temperature change in second order phase transition materials: application to Gd / V. Franco, A. Conde, J.M. Romero-Enrique, Y.I. Spichkin, **V.I. Zverev** and A.M. Tishin // J. Appl. Phys. 2009. Vol. 106. P. 103911-1–103911-4.
2. The maximum possible magnetocaloric  $\Delta T$ -effect / **V.I. Zverev**, M.D. Kuz'min, A.M. Tishin // J. Appl. Phys. 2010. Vol. 107. P. 043907-1–043907-3.
3. Evidence for spin mixing in holmium thin film and crystal samples / I.T.M. Usman, K. A. Yates, J. D. Moore, K. Morrison, V. K. Pecharsky, K.A. Gschneidner, Jr., T. Verhagen, J. Aarts, **V. I. Zverev**, J. W. A. Robinson, J.D.S. Witt, M. G. Blamire, L. F. Cohen // Phys. Rev. B. 2011. Vol. 83. P. 144518-1–144518-6
4. The role of demagnetization factor in determining the 'true' value of the Curie temperature / **V.I. Zverev**, R.R. Gimaev, A.M. Tishin, Ya. Mudryk, K.A. Gschneidner, Jr., V.K. Pecharsky // J. Magn. Magn. Mater. 2011. Vol. 323. P. 2453–2457
5. Erratum: Evidence for spin mixing in holmium thin film and crystal samples / I.T.M. Usman, K. A. Yates, J. D. Moore, K. Morrison, V. K. Pecharsky, K.A. Gschneidner, Jr., T. Verhagen, J. Aarts, **V. I. Zverev**, J. W. A. Robinson, J.D.S. Witt, M. G. Blamire, L. F. Cohen // Phys. Rev. B. 2011. Vol. 84. P. 139904.

### Публикации в трудах конференций

1. Complex behavior of magnetization and magnetocaloric effect in low magnetic field in the vicinity of magnetic phase transitions / **V.I. Zverev**, A.M. Tishin // Proceedings of Third IIF-IIR International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature Des Moines, Iowa, USA, May 11–15, 2009, p. 345–352.
2. Аномалии поведения намагниченности и магнетокалорического эффекта в слабых магнитных полях вблизи точек фазовых переходов / **В.И. Зверев** // Материалы XVI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», 2009, с. 248–249.
3. Взаимосвязь максимумов магнетокалорического эффекта, намагниченности и магнитной части энтропии вблизи точек магнитных фазовых переходов в слабых магнитных полях / **В.И. Зверев**, А.М.Тишин // Сборник трудов XXI Международной конференции НМММ – 2009, 28 июня – 4 июля 2009, Москва, с. 778.
4. The maximum possible magnetocaloric  $\Delta T$ -effect / **V.I. Zverev**, M.D. Kuz'min, A.M. Tishin // Proceedings of The International Conference on Magnetism, Carlsruhe, Germany, July 26–31, 2009, p. 135.

5. Методика определения «истинной» температуры Кюри ферромагнитных материалов с учетом воздействия размагничивающего поля / **В.И. Зверев** // Материалы XVII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», 2010, с. 202.
6. Исследование магнитотепловых свойств монокристалла тербия и уточнение его фазовой диаграммы / **В.И. Зверев**, Р.Р. Гимаев // Материалы XVIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», 2011, с. 169.
7. Independence of the magnetic part of heat capacity in the vicinity of  $T_C$  / **V.I. Zverev**, R.R. Gimaev, A.M. Tishin, Ya. Mudryk, K.A. Gschneidner, V.K. Pecharsky // Book of abstracts, Moscow International Symposium on Magnetism (MISM-2011), 2011, p. 659.
8. An analysis of magnetic contribution to the heat capacity in the vicinity of phase transitions / **V.I. Zverev**, R.R. Gimaev, A.M. Tishin, Ya. Mudryk, K.A. Gschneidner, V.K. Pecharsky // Book of abstracts, Fifth IIF-IIR International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature (Thermag V), Grenoble, France, September 17–20, 2012, p. 185.

## Список литературы

- <sup>1</sup> Материалы 1-ой Всероссийской научно-практической конференции «Перспективы добычи, производства и применения РЗМ», 26–27 сентября 2011 г., Москва.
- <sup>2</sup> Белов, К.П. Магнитотепловые явления в редкоземельных магнетиках / К.П. Белов. Москва: Наука, 1990. 96 с.
- <sup>3</sup> Изюмов, Ю.А. Модулированные и длиннопериодические магнитные структуры кристаллов / Ю.А. Изюмов // УФН. 1984. Т. 144. № 3, С. 439–474.
- <sup>4</sup> Дзялошинский, И.Е. О характере фазовых переходов в геликоидальное или синусоидальное состояние магнетиков / И.Е. Дзялошинский // ЖЭТФ. 1977. Т. 72. № 5. С. 1930–1945.
- <sup>5</sup> Звездин, А.К. и др. Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах / А.К. Звездин, В.М. Матвеев, А.А. Мухин, А.И. Попов. Москва: Наука, 1985. 239 с.
- <sup>6</sup> Андрианов, А.В. и др. Электромагнитное возбуждение ультразвука в монокристаллах гадолиния / А.В. Андрианов, А.Н. Васильев, Ю.П. Гайдуков, Р.С. Ильясов, О.Д. Чистяков // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 45. № 12. С. 571–574.
- <sup>7</sup> Андрианов, А.В. и др. Исследование магнитной фазовой диаграммы диспрозия методом электромагнитного возбуждения звука / А.В. Андрианов, А.Н. Васильев, Ю.П. Гайдуков, Э. Фосетт // Письма в ЖЭТФ, 1989, Т.49, №11, С.621–624.
- <sup>8</sup> Васильев, А.Н. и др. Ферромагнетики с памятью формы / А.Н. Васильев, В.Д. Бучельников, Т. Такаги, В.В. Ховайло, Э.И. Эстрин // УФН. 2003. Т. 173. № 6. С. 577–608.
- <sup>9</sup> Белов, К.П. и др. Редкоземельные ферро- и антиферромагнетики / К.П.Белов, М.А. Белянчикова, Р.З. Левитин, С.А. Никитин. Москва: Наука, 1965. 278 с.
- <sup>10</sup> Белов, К.П. и др. Ориентационные переходы в редкоземельных магнетиках / К.П. Белов, А.К. Звездин, А.М. Кадомцева, Р.З. Левитин. Москва: Наука, 1979. 317 с.
- <sup>11</sup> Никитин, С.А. Магнитные свойства редкоземельных металлов и их сплавов / С.А. Никитин. Москва: изд-во МГУ, 1989. 247 с.
- <sup>12</sup> Kitanovski, A. et al. Application of magnetic refrigeration and its assessment. A feasibility study. / A. Kitanovski, M. Diebold, D. Vuarnoz, et al.: Final report 101776/152191. Yverdon-les-Bains, Switzerland: Haute Ecole d'Ingénierie et de Gestion du Canton de Vaud HEIG-VD, 2008. P. 1–42.
- <sup>13</sup> Yu, B.F. et al. Review on research of room temperature magnetic refrigeration / B.F. Yu, Q. Gao, B. Zhang, et al. // Int. J. Refrig. 2003. Vol. 26. P. 622–636.
- <sup>14</sup> Franco, V. et al. Field dependence of the magnetocaloric effect in materials with a second order phase transition: A master curve for the magnetic entropy change / V. Franco, J.S. Blázquez, and A. Conde // Appl. Phys. Lett. 2006. Vol. 89. P. 222512-1–222512-3.
- <sup>15</sup> Coey, J.M.D. et al. Alternating current susceptibility of a gadolinium crystal / J.M.D. Coey, K. Callagher, V. Skumryev // J. Appl. Phys. 2000. Vol. 87. P. 7028–7030.
- <sup>16</sup> Dan'kov, S.Yu. et al. Magnetic phase transitions and the magnetothermal properties of gadolinium / S.Yu. Dan'kov, A.M. Tishin, V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner, Jr. // Phys. Rev. B. 1998. Vol. 57. P. 3478–3490.
- <sup>17</sup> Jensen, J. et al. Rare earth magnetism: structure and excitations / J. Jensen, A.R. Mackintosh. Oxford: Clarendon Press, 1991. 403 p.
- <sup>18</sup> Белов, К.П. и др. Гигантская магнитострикция / К.П. Белов, Г.И. Катаев, Р.З. Левитин, С.А. Никитин, В.И. Соколов // УФН 1983. Т. 140. № 2. С. 271–313.
- <sup>19</sup> Gschneidner, Jr., K. A. Metals, alloys and compounds - high purities do make a difference! / K.A. Gschneidner, Jr. // J. Alloys Comp. 1993. Vol. 193. P. 1–6.

- 
- <sup>20</sup> Мулюков, Х.Я. и др. Аномалия теплового расширения субмикрорасширения субмикрорасширения субмикрорасширения / Х.Я. Мулюков, И.З. Шарипов, Г.Ф. Корзникова, С.А. Никитин // ФТТ. 1996. Т. 38. С. 3602–3607.
- <sup>21</sup> Jensen, J., et al. Novel magnetic phases in holmium / J. Jensen, A.R. Mackintosh // J. Magn. Magn. Mater. 1992. Vol. 104-107. P. 1481–1484.
- <sup>22</sup> Jiles, D.C. et al. Magnetoelastic properties of high-purity single-crystal terbium / D.C. Jiles, S.B. Palmer, D. W. Jones, S. P. Farrant, and K. A. Gschneidner, Jr. // J. Phys. F: Met. Phys. 1984. Vol. 14. P. 3061–3068.
- <sup>23</sup> Nikitin, S.A. et al. Investigation of magnetic phase transitions in terbium using the magnetocaloric effect / S. A. Nikitin, A. M. Tishin, and S. V. Bykhover // Phys. Stat. Sol. A. 1989. Vol. 114, P. K99–K101.
- <sup>24</sup> Koehler, W.C. et al. Magnetic structures of holmium. II. The magnetization process / W.C. Koehler, J. W. Cable, H. R. Child, M. K. Wilkinson, and E. O. Wollan // Phys. Rev. 1967. Vol. 158. P. 450–461.
- <sup>25</sup> Bodryakov, V.Yu. et al. Magnetoelastic and inelastic properties of holmium single crystal / V.Yu. Bodryakov and S. A. Nikitin // J. Magn. Magn. Mater. 1998. Vol. 188. P. 161–168.
- <sup>26</sup> Beaudry, B.J. et al. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths / B.J. Beaudry, K.A. Gschneidner, Jr. Amsterdam: Elsevier, 1978. 232 p.
- <sup>27</sup> Pecharsky, V.K. A 3–350 K fast automatic small sample calorimeter / V.K. Pecharsky, J.O. Moorman, and K. A. Gschneidner, Jr. // Rev. Sci. Instrum. 1997. Vol. 68. P. 4196–4207.
- <sup>28</sup> Bugoslavsky, Y. et al. Possibilities and limitations of point-contact spectroscopy for measurements of spin polarization / Y. Bugoslavsky, Y. Miyoshi, S. K. Clowes, W.R. Branford, M. Lake, I. Brown, A. D. Caplin, and L. F. Cohen // Phys. Rev. B. 2005. Vol. 71. P. 104523-1–104523-10.
- <sup>29</sup> Белов, К.П. и др. К термодинамическому описанию намагничивания ферромагнетиков вблизи температуры Кюри / К.П. Белов, А.Н. Горяга // ФММ. 1956. Т. II. №1. С. 3–9.
- <sup>30</sup> Spichkin, Yu.I. et al. Thermodynamic features of magnetization and magnetocaloric effect near the magnetic ordering temperature of Gd / Yu. I. Spichkin, A. V. Derkach, A.M. Tishin, M.D. Kuz'min, A.S. Chernyshov, V.K. Pecharsky, and K.A. Gschneidner, Jr. // J. Magn. Magn. Mater. 2007. Vol. 316. P. e555–e557.
- <sup>31</sup> Kuz'min, M.D. et al. Temperature dependence of the ferromagnetic order parameter in Gd, Tb, and Dy / M.D. Kuz'min, A.S. Chernyshov, V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner, Jr., and A.M. Tishin // Phys. Rev. B. 2006. Vol. 73. P. 132403-1–132403-3.
- <sup>32</sup> Kuz'min, M.D. Landau-type parametrization of the equation of state of a ferromagnet / M.D. Kuz'min // Phys. Rev. B. 2008. Vol. 77. P. 184431-1–184431-13.
- <sup>33</sup> Быховер, С.Э. Магнитные и фазовые переходы в монокристаллах Tb, Dy и их сплавов / С.Э. Быховер, С.А. Никитин, Ю.И. Спичкин, А.М. Тишин, З.С. Умхаева // ЖЭТФ. 1990. Т.97. № 6. С. 1974–1984.
- <sup>34</sup> Kitano, Y. et al. Magnetization process of a screw spin system. II / Y. Kitano and T. Nagamiya // Progr. Theor. Phys. Japan. 1964. Vol. 31. P. 1–43.
- <sup>35</sup> Jiles, D.C. et al. Magnetoelastic effects in terbium / D. C. Jiles, G. N. Blackie, and S.B. Palmer // J. Magn. Magn. Mater. 1981. Vol. 24. P. 75–80.

---

<sup>36</sup> Катаев, Г.И. и др. Влияние эффектов соизмеримости на магнитную фазовую диаграмму монокристалла тербия // Г.И. Катаев, М.Р. Саттаров, А.М. Тишин // ФТТ. 1989. Т. 31. № 7. С. 276–279.

<sup>37</sup> Akhavan, M. Magnetoresistance and field-induced phase transitions in the helical and conical states of holmium / M. Akhavan and H. A. Blackstead // Phys. Rev. B. 1976. Vol. 13. P. 1209-1215.

<sup>38</sup> Ali, N. Observation of transitions to spin-slip structures in single-crystal holmium / N. Ali, F. Willis, M. O. Steinitz, M. Kahrizi, and D. A. Tindall // Phys. Rev. B. 1989. Vol. 40. P.11414–11416.

<sup>39</sup> Tindal, D.A. Thermal expansion in the magnetically ordered phases of holmium / D.A. Tindall, M. O. Steinitz, and M. L. Plumer // J. Phys. F: Metal Phys. 1977. Vol. 7. P. L263–L266.