

05.08.10

Сравнение изотермических и адиабатических магнитокалорических эффектов в пленках и микропроводах Gd

© С.Н. Кашин¹, Р.Б. Моргунов^{1,2,3,¶}, Р.А. Валеев³, В.П. Пискорский³, М.В. Бурканов³,
Д.В. Королев¹, В.В. Королев⁴, О.В. Балмасова⁴

¹ Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

² Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия

³ ВНИИ авиационных материалов НИЦ „Курчатовский институт“, Москва, Россия

⁴ Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

¶ E-mail: spintronics2022@yandex.ru

Поступила в Редакцию 18 января 2024 г.

В окончательной редакции 18 января 2024 г.

Принята к публикации 23 января 2024 г.

Проведен сравнительный анализ температурной и полевой зависимостей намагниченности пленок и микропроводов Gd, а также анализ изотермических и адиабатических изменений магнитной части энтропии и теплоемкости при температурах, близких к температуре Кюри. Магнитокалорический эффект в микропроводах демонстрирует два пика при ~ 290 и ~ 320 К на температурной зависимости магнитной части энтропии, в отличие от одного пика в пленках. В пленках и микропроводах максимум энтропии при ~ 290 К зависит от магнитного поля, одинаково смещаясь в пленках и микропроводах с увеличением поля. В микропроводах второй максимум при ~ 320 К не меняет своего положения при увеличении поля до 9 Т, но его амплитуда линейно возрастает с ростом поля. Этот максимум обусловлен спин-переориентационным переходом в фазе с повышенной температурой Кюри.

Ключевые слова: микропровода, тонкие пленки, магнитная энтропия, магнитная анизотропия, спин-переориентационный переход, температура Кюри.

DOI: 10.61011/FTT.2024.02.57246.6

1. Введение

Магнитокалорические эффекты (МКЭ, МСЕ) в твердых телах хорошо известны и длительное время обнадживали высоким КПД, отсутствием ядовитого хладагента, простотой конструкций холодильных машин на их основе (см. обзоры [1–3]). Дальнейшее развитие это направление получило при рассмотрении других воздействий немагнитной природы, циклическое приложение которых позволяет также создать охлаждающий цикл. Например, в настоящее время активно развивается стратегия охлаждения твердых тел с помощью механической деформации [4]. Возможность использования немагнитных воздействий в магнитоохлаждающих устройствах как дополнительного канала для увеличения КПД и глубины охлаждения привела к созданию гибридных охлаждающих машин, в которых магнитный термодинамический цикл существенно приближается к циклу Карно при синхронизированной работе магнитоохлаждающей системы совместно с элементом Пельтье [5] или механическим нагружением рабочего тела [6].

В качестве рабочего тела охлаждающих машин наилучшим признан гадолиний и его сплавы, потому что их температуры Кюри близки к комнатной температуре

и наблюдается сильное понижение температуры рабочего тела на 20–30 К [3–6]. Аномально высокое изменение магнитной части энтропии ΔS_M в изотермических циклах и значительное охлаждение ΔT [3–6] делают гадолиний и его сплавы перспективными для развития новых технологий магнитных холодильных машин. Для совершенствования магнитокалорических сплавов в основном используют модификацию химического состава, варьируя концентрации переходных и редкоземельных металлов. Кроме того, часто используется термообработка, позволяющая добиться оптимального фазового состава. Эти подходы, будучи использованы в течение длительного времени, во многом исчерпали себя. На смену им в настоящее время пришел другой подход к совершенствованию МКЭ, который заключается в разработке нано- и микроструктур тех сплавов, которые демонстрируют наилучшие свойства в макроскопическом состоянии [7–10]. Высокие микронапряжения, присутствие долгоживущих неравновесных метастабильных фаз, не существующих в макроскопических образцах, значительное улучшение теплообмена в среде, состоящей из микро- или наноструктур — все это заметно увеличивает применимость наноструктурированных сплавов для достижения существенной величины МКЭ.

Кроме того, значительная наведенная анизотропия намагниченности в микропроводах и пленках, возникающая из-за текстурирования и механической деформации материала, может быть использована для совершенствования конструкции магнитоохлаждающей машины. В частности, в [11,12] показано, что изменение кристаллографической ориентации подложки гадолиниевой пленки и соответствующих внутренних напряжений, создаваемых подложкой в пленке, способно приводить к значительному изменению МКЭ. В [13] в гадолиниевых микропроводах была обнаружена сложная температурная зависимость магнитной анизотропии, содержащая два максимума энтропии, что указывает на сложнонапряженное состояние и двухфазную структуру. В нано- и микроструктурах существенной величины МКЭ можно достигать не только при изменении внешнего магнитного поля, но и при изменении его ориентации по отношению к образцу. Разумеется, при оценке МКЭ следует учитывать также и фактор размагничивания, зависящий от формы образца, как это убедительно показано в [14,15]. Основное отличие микроструктур от наноструктур с точки зрения их использования в МКЭ-устройствах, очевидно, связано с различием механизмов перемагничивания. В наноструктурах, как правило, наблюдается однодоменная структура, а перемагничивание реализуется путем когерентного перемагничивания. В микроструктурах предел однодоменности обычно не достигается, а перемагничивание происходит путем образования зародышей обратной намагниченности либо путем распространения доменных стенок. Однако динамика доменных стенок, размеры и тип доменов могут существенно изменяться под действием наведенной магнитной анизотропии, специфичной для высоконапряженного состояния микроструктур.

Цель настоящей работы заключалась в сравнении магнитных свойств и параметров магнитокалорического эффекта в субмикронных пленках и микропроводах Gd.

2. Методика и образцы

Пленочные гетероструктуры W|Gd|W|MgO были получены методом магнетронного напыления в условиях высокого вакуума, как это описано в [11,12]. Толщина пленки гадолиния составляла 100 nm. Для подавления окисления были использованы слои вольфрама толщиной 5 nm. В качестве подложки использовался MgO с кристаллографической ориентацией (111). Микропровода гадолиния были получены методом экстракции висящей капли расплава с последующим сверхбыстрым охлаждением на вращающемся диске, охлаждающемся водой [13]. В результате контакта капли расплава с острой кромкой вращающегося диска происходила экстракция расплава в свободный объем камеры установки. При этом происходило вытягивание и застывание расплава в виде тонких нитей — металлических микропроводов. Процесс образования микропроводов занимал ~ 10 ms, что обеспечивало скорость охлаждения

расплава $\sim 10^6$ K/s. Химический и фазовый составы пленок и микропроводов были определены в [12] и [13], соответственно.

МКЭ исследовали в двух предельных режимах:

– в адиабатическом режиме, когда магнитное поле изменяется так быстро, что последующая после изменения поля переориентация спинов в образце приводит к изменению его температуры ΔT , а магнитная часть энтропии поддерживается постоянной $\Delta S_M = \text{const}$. Данный метод основан на измерении количества тепла в калориметрической ячейке с исследуемым образцом, помещенной в межполюсное пространство электромагнита. При включении/выключении магнитного поля происходит выделение/поглощение количества тепла, пропорциональное МКЭ и обратно пропорциональное теплоемкости образца;

– в изотермическом режиме, когда изменение внешнего магнитного поля происходит настолько медленно, что температура рабочего тела поддерживается постоянной, равной температуре теплового резервуара, в котором находится ферромагнетик, $\Delta T = \text{const}$. При этом значительно изменяется магнитная часть энтропии. Изотермический режим реализовывали в магнетометре SQUID MPMX Quantum Design с функцией термостабилизации с точностью до 0.1 K. Магнитное поле 0–5 T медленно изменялось при переходе от одного значения к другому, так что температура образца всегда успевала выравниваться при записи изотермических полевых зависимостей намагниченности $M(H)$. В ряде экспериментов использовали также вибрационный магнетометр Lake Shore, в котором максимальное магнитное поле достигало 9 T.

Таким образом, были получены температурные зависимости изменения температуры ΔT и магнитной части энтропии ΔS для ансамблей микропроводов гадолиния двумя независимыми методами измерения МКЭ в изотермических и адиабатических условиях. Для пленок были получены лишь зависимости $\Delta S(T)$, поскольку чувствительности калориметра было недостаточно для измерения МКЭ в одиночной пленке. Для сравнения были получены зависимости $\Delta T(T)$ в кристаллическом объемном гадолинии.

3. Экспериментальные результаты

3.1. Изотермический режим измерения МКЭ

На рис. 1 приведены зависимости намагниченностей тонкой пленки Gd на подложке MgO (111) и микропровода Gd от внешнего магнитного поля, приложенного вдоль его оси. Эти серии зависимостей записаны в изотермическом режиме с шагом 5 K в режиме нагрева образца от 250 K с последующим отогревом до 350 K (выше температуры Кюри 294 K). Эта процедура отогрева унифицирует исходное состояние, из которого стартует запись зависимостей $M(T)$. Видно, что при высоких температурах намагниченность микропроводов и пленок

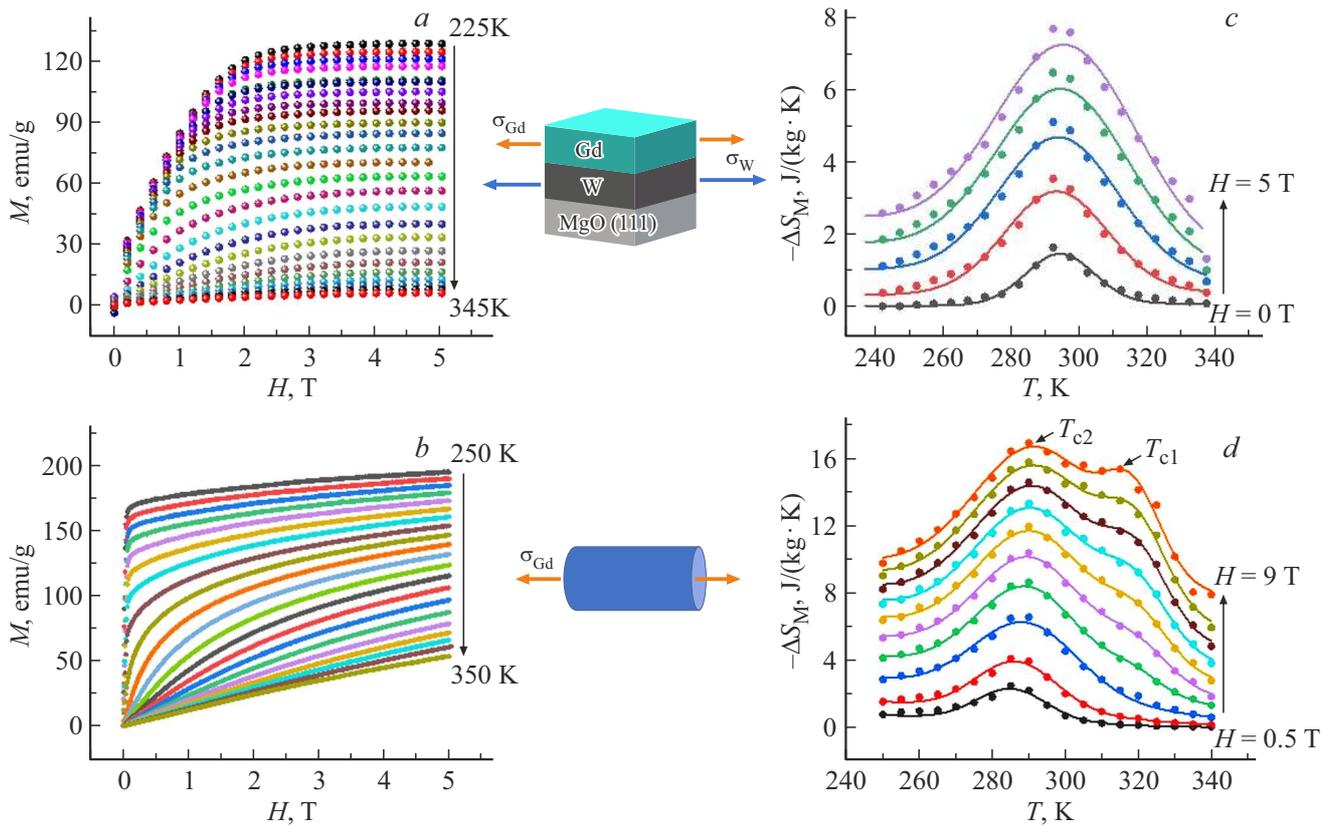


Рис. 1. Зависимости намагниченности — *a*) — пленки Gd 100 nm на подложке MgO (111) и *b*) микропровода Gd (левая колонка) записанные с шагом 5 K в температурном диапазоне 225–345 K и изменения магнитной части энтропии — *c*) пленки и *d*) микропровода Gd (правая колонка). Точками показаны значения изменения магнитной части энтропии, полученные экспериментально. Сплошными линиями показаны аппроксимации функциями Гаусса. Магнитное поле лежит в плоскости пленки и вдоль микропровода.

не достигает насыщения, а при понижении температуры уровень намагниченности насыщения в микропроводах и пленках различается, что может быть объяснено различным фазовым составом. В пленках присутствует кубическая метастабильная фаза, а в микропроводах — оксид гадолиния [12,13].

Из рис. 1 видно, что максимум энтропии в пленках при 290 K практически не сдвигается при увеличении поля, а его высота при этом растет. В микропроводах высокотемпературный максимум при $T_{c1} = 320$ K не сдвигается, тогда как низкотемпературный максимум при $T_{c2} = 290$ K в поле 9 T перемещается в сторону низких температур с уменьшением поля до 0.5 T.

Аппроксимации температурных зависимостей намагниченности микропровода Gd были получены на основе феноменологической теории Кюри–Вейсса [16]:

$$M/M_s = L\left(3\frac{T_C}{T}\left(\frac{M}{M_s} + \frac{H}{\omega M_s}\right)\right), \quad (1)$$

где $L(\alpha) = \coth(\alpha) - 1/\alpha$ — функция Ланжевена, T_C — температура Кюри, M — намагниченность, H — внешнее поле, $M_s = 2120$ emu/cm³ — намагниченность насыщения, ω — коэффициент молекулярного поля.

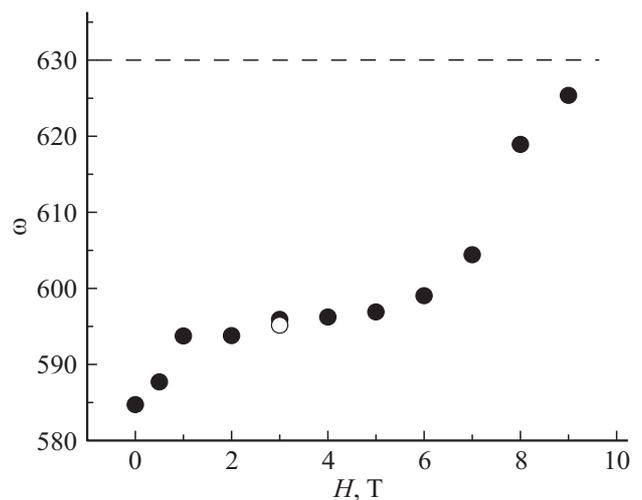


Рис. 2. Полевая зависимость коэффициента ω , полученного аппроксимацией для микропровода Gd. Точка при 3 T получена для пленки Gd. Пунктирной линией показано расчетное теоретическое значение коэффициента ω .

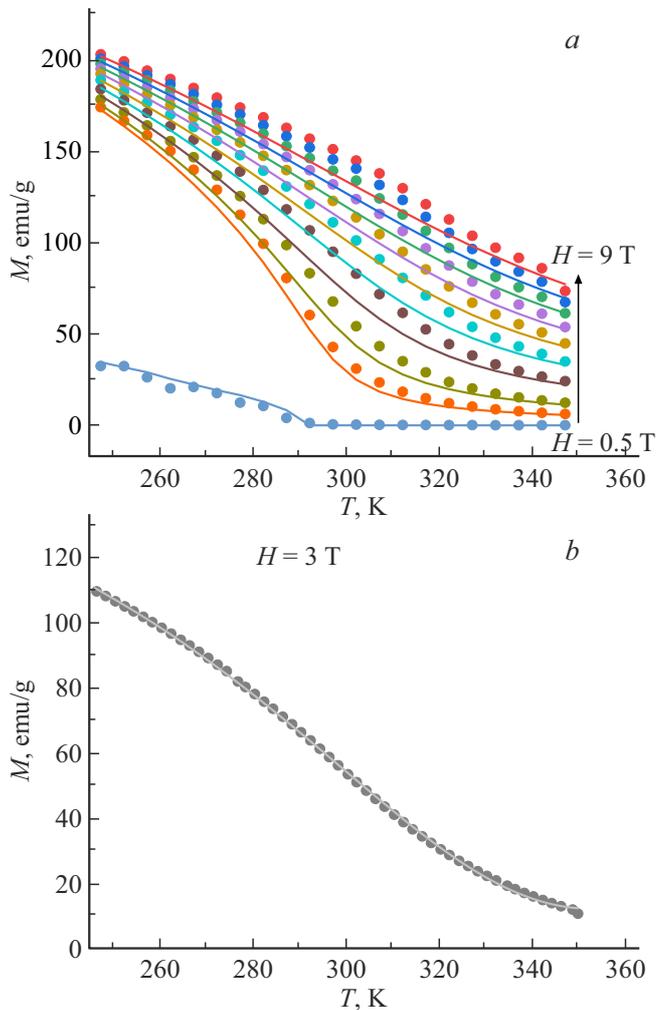


Рис. 3. *a)* Температурные зависимости намагниченности микропровода Gd, измеренные в магнитных полях 0,5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 Т; *b)* Температурная зависимость намагниченности пленки Gd, измеренная в магнитном поле $H = 3$ Т. Точками показаны экспериментальные значения, сплошными линиями показаны аппроксимации формулой (1) в рамках модели Кюри–Вейсса [16].

Коэффициент молекулярного поля выражается через полный угловой момент $J = 7$ иона гадолиния, концентрацию ионов n и температуру Кюри T_C :

$$\omega = 3k_B J T_C / n \mu_0 (J + 1) (g \mu_B J)^2, \quad (2)$$

где k_B — константа Больцмана, μ_0 — магнитная постоянная, μ_B — магнетон Бора, g — g -фактор. Зависимость полученного при аппроксимации коэффициента молекулярного поля ω от внешнего поля для микропровода показана на рис. 2. Точка при 3 Т получена для пленки Gd из соответствующей температурной зависимости ее намагниченности, приведенной на рис. 3, *b*. Пунктирной линией показано теоретическое значение коэффициента $\omega \approx 630$, рассчитанное по формуле (2) для объемного гадолиния.

В поле $H = 3$ Т коэффициенты молекулярного поля пленки и микропровода одинаковы и равны 595. Совпадение этих коэффициентов говорит о практически идентичном фазовом составе и малой доле посторонних фаз.

Величину МКЭ в изотермических экспериментах вычисляли по изменению магнитной части энтропии ΔS_M , определяемой величиной производной намагниченности по температуре, суммируемой при разных полях вплоть до текущего конечного значения. Эта связь устанавливается соотношением Максвелла [17], которое в дискретной форме записывают в виде

$$\Delta S_M(T, H) = \sum_i \frac{M_{i+1}(T_{i+1}, H) - M_i(T_i, H)}{T_{i+1} - T_i} \Delta H. \quad (3)$$

Примеры таких температурных зависимостей приращения энтропии $\Delta S_M(T)$ от температуры, рассчитанных нами по формуле (3), в пленке и микропроводе гадолиния показаны на рис. 1, *c* и *d* соответственно. В микропроводах с двумя максимумами на зависимостях $\Delta S_M(T)$ для определения положения пиков были использованы функции Гаусса. В пленках, где наблюдался только один пик, зависимость $\Delta S_M(T)$ была аппроксимирована одной функцией Гаусса, а в микропроводах — двумя такими функциями (рис. 4).

Из рис. 4 следует, что в пленках смена ориентации подложки (100) с малыми механическими напряжениями (кривая 3) на ориентацию (111) с высокими механическими напряжениями (кривая 2) ведет к росту максимума МКЭ в 1,5 раза и к возникновению асимметрии зависимости $\Delta S_M(T)$. Если рассматривать кривую 1 в микропроводах как продолжение этой тенденции, то можно предполагать, что микропровода отличаются от пленок еще большими механическими напряжениями.

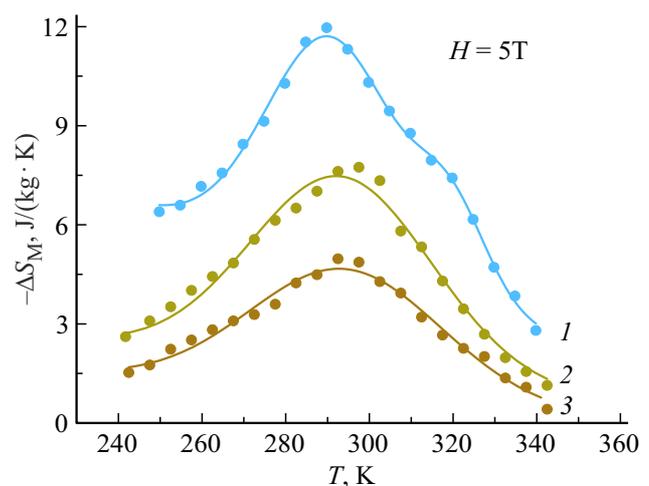


Рис. 4. Температурные зависимости изменения магнитной части энтропии в поле $H = 5$ Т в микропроводе (кривая 1), в пленке с ориентацией (111) (кривая 2), в пленке на подложке MgO (100) (кривая 3). Точками показаны экспериментальные значения изменения магнитной энтропии, сплошными линиями показаны их аппроксимации двумя функциями Гаусса.

3.2. Адиабатический режим измерения МКЭ

Значения МКЭ в адиабатическом режиме определяли по методике, основанной на определении количества тепла, выделяющегося в результате МКЭ в калориметрическом эксперименте $Q_{\text{МСЕ}}$. Это тепло сравнивали с джоулевым количеством тепла Q_J , введенным в калориметр при помощи калибровочного нагревателя

$$Q_{\text{МСЕ}} = Q_J \Delta T_{\text{МСЕ}} / \Delta T_J, \quad (4)$$

где $\Delta T_{\text{МСЕ}}$ — изменение температуры в калориметре в результате включения или выключения магнитного поля; ΔT_J — изменение температуры в калориметре в результате передачи известного количества тепла. Расчет адиабатического значения МКЭ, выраженного в виде прироста температуры ΔT при резком изменении магнитного поля, проводили по формуле

$$\Delta T = Q_{\text{МСЕ}} / (m_M C_M), \quad (5)$$

где m_M — масса магнетика; C_M — удельная теплоемкость магнетика.

На рис. 5, *a* и *b* представлены зависимости прироста температуры образца $\Delta T_{\text{МСЕ}}$ от температуры, при которой увеличивалось магнитное поле до значений 0.2–1 Т для объемного кристаллического гадолиния и для микропроводов, соответственно. Для пленок возможности получить аналогичную зависимость отсутствовали, поскольку их малая толщина и масса не позволяла определить количество тепла, переданное пленке, при имеющейся чувствительности калориметра.

Из рис. 5 следует, что в результате магнитокалорического эффекта максимальное изменение температуры при изменении магнитного поля на величину, лежащую в диапазоне 1 Т, составляет 3.6 К в микропроводах (рис. 5, *a*). Это близко к результатам, полученным в работе [18], где изменение температуры в результате МКЭ при таком же изменении магнитного поля (1 Т) составляет 3.1 К. В образцах микропроводов Gd максимальное изменение температуры в магнитном поле $H = 1$ Т составляет 3.8 К (рис. 5, *b*). Это согласуется с рис. 4, где величина изотермического МКЭ оказывается выше в микропроводах, чем в пленках.

На зависимостях $\Delta T_{\text{МСЕ}}(T)$ на рис. 5 наблюдается два максимума, как и в микропроводах при изотермическом измерении МКЭ. В микропроводах первый максимум при 290 К (рис. 5, *b*) совпадает по температуре с максимумом, обнаруженным по изменению энтропии. Однако второй максимум обнаруживается в микропроводах при 293 К вместо 320 К. В кристаллическом Gd эти максимумы центрированы при 292 и 295 К соответственно. Можно предполагать, что различие в положении максимумов МКЭ в адиабатических измерениях по сравнению с изотермическими измерениями связано с анизотропией формы микропроводов. Для Gd было установлено [19], что в цилиндрическом образце температура максимума МКЭ сдвигается при изменении ориентации

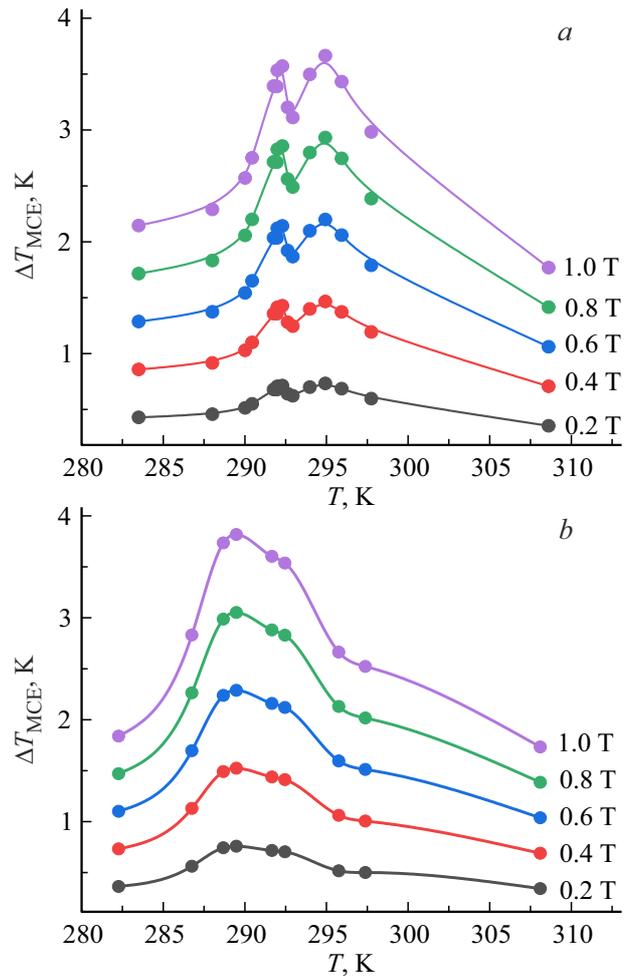


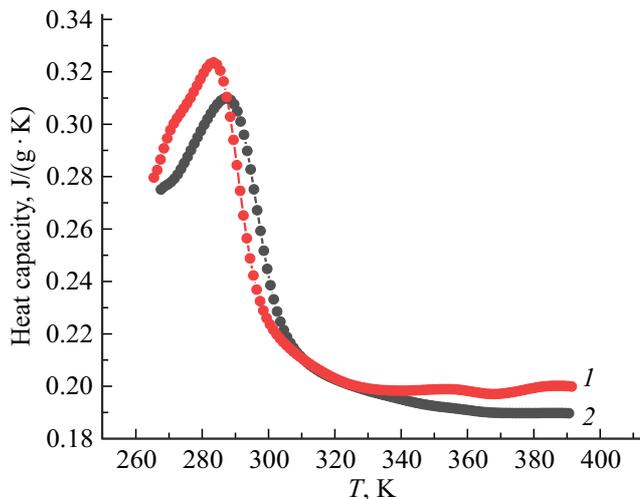
Рис. 5. Температурные зависимости магнитокалорического эффекта ($\Delta T_{\text{МСЕ}}$) *a*) кристаллического Gd и *b*) микропровода Gd, измеренного калориметрическим методом в адиабатическом режиме при резком включении магнитного поля $H = 0.2\text{--}1$ Т.

поля относительно главной оси цилиндра. Кроме того, нетривиальный ход кривых $\Delta T_{\text{МСЕ}}(T)$ на рис. 5, *a* может быть обусловлен неоднородным фазовым составом. Например, присутствие микро- и нанокристаллических фаз может приводить к разным позициям максимумов энтропии. Можно предполагать, что имеется сходство с работой [20], в которой исследовали магнитокалорические свойства нанокристаллического и крупнозернистого металлического Gd. С уменьшением зерен Gd от микронного до нанометрового диапазона максимумы изменения магнитной энтропии наблюдаются при 294, 290 и 288 К. При этом форма зависимости явно говорит о наличии двух или даже трех пиков энтропии одновременно.

Поскольку при адиабатических измерениях использовался одиночный микропровод, а поле было направлено вдоль его оси, а при изотермических измерениях использовали хаотически направленные множественные микропровода, величина поля размагничивания была

Таблица 1. Величина магнитокалорического эффекта ΔT и теплоемкости кристаллического Gd и микропровода Gd

| | Величина адиабатического изменения температуры при включении поля $H = 1 \text{ Т, К}$ | Положение максимума изменения температуры, К | Теплоемкость, $\text{J}/(\text{gK})$ | Положение максимума теплоемкости, К |
|-----------------------------------|--|--|--------------------------------------|-------------------------------------|
| Кристаллический объемный материал | 3.6 | 295 | 0.31 | 287 |
| Микропровод | 3.8 | 289.5 | 0.32 | 283 |

**Рис. 6.** Температурные зависимости теплоемкости микропроводов (кривая 1) и кристаллического гадолиния (кривая 2).

различна, что могло изменить положения максимумов на зависимостях $\Delta T_{\text{MCE}}(T)$.

Были определены также температурные зависимости теплоемкости микропроводов (кривая 1 рис. 6) и кристаллического Gd (кривая 2 рис. 6).

Максимальная величина теплоемкости кристаллического Gd составляет 0.31 J при температуре $T = 287 \text{ K}$, для образцов микропроводов Gd максимум наблюдается при температуре $T = 283 \text{ K}$ и равен $0.32 \text{ J}/(\text{gK})$ (рис. 6). Наблюдаемое смещение максимума теплоемкости в низкотемпературную область, относительно температуры Кюри, для кристаллического гадолиния и микропровода, изготовленного из него, согласуется с данными, представленными (gK) в [21]. Причиной данного смещения может служить наличие микронапряжений в микропроводе, возникших при сверхбыстром охлаждении расплава. В табл. 1 обобщены результаты измерений МКЭ в адиабатическом режиме и результаты измерения теплоемкости объемного образца и ансамбля микропроводов.

Из табл. 1 следует, что отличия микропроводов от объемного кристаллического Gd в величине МКЭ, в теплоемкости и положении максимума прироста температуры невелики. Главное отличие наблюдается в положении

максимума на температурной зависимости теплоемкости. Отличия заключаются также и в том, что помимо основного максимума имеется еще один низкотемпературный максимум при 270 K , а также высокотемпературный максимум при 355 K . Таким образом, основные закономерности, отличающие микропровода от объемного материала оказываются сходными с теми, которые обнаружены при сравнении микропроводов с пленками Gd.

4. Обсуждение

Для анализа полученных результатов нужно провести анализ характера магнитного упорядочения в микропроводах и пленках. Механические напряжения, предположительно создающие различия в магнитных свойствах микропроводов и пленок, могут создавать магнитную анизотропию и менять тип упорядочения спинов. Для этих целей применяют метод Арротта, который основан на теории молекулярного поля Вейсса [22,23]. Этот анализ основан на уравнении Арротта–Ноукса:

$$(H/M)^{1/\gamma} = \frac{(T - T_c)}{T_c} + \left(\frac{M}{M_r}\right)^{1/\beta}, \quad (6)$$

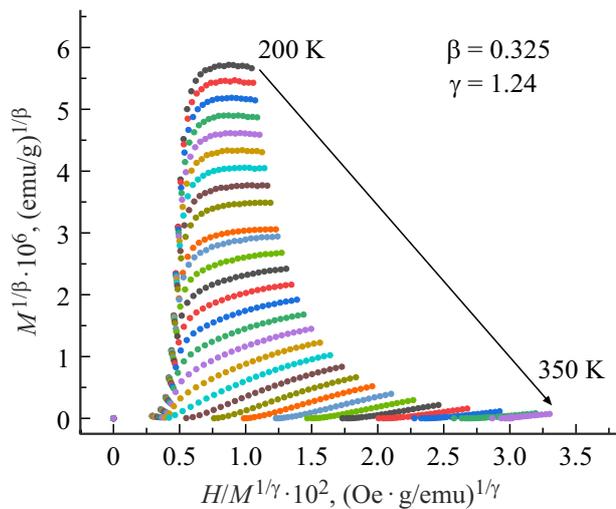
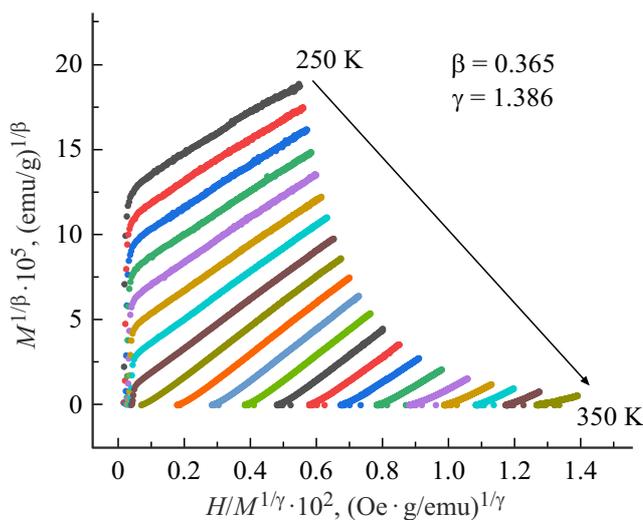
где γ и β — критические параметры, характеризующие характер упорядочения спинов в ферромагнетике. Построение полевых зависимостей намагниченности в координатах $M^{1/\beta}(H/M^{1/\gamma})$ позволяет определить параметры γ и β и по их значениям делать заключения о двумерном или трехмерном упорядочении спинов. Для этого из серии полевых зависимостей намагниченности находят ту, которая спрямляется в упомянутых координатах, и затем определяют для нее значения γ и β . На рис. 7 и 8 представлены полевые зависимости в координатах Арротта и полученные значения параметров $\beta = 0.325$, $\gamma = 1.24$ для пленок и $\beta = 0.365$, $\gamma = 1.368$ для микропроводов.

Значения этих параметров свидетельствуют о том, что в пленках упорядочение носит характер, близкий к двумерному, который соответствует модели Изинга. В микропроводах упорядочение спинов ближе к модели Гейзенберга, т.е. имеет трехмерный характер.

Полученные числовые значения температуры, при которых кривые Арротта спрямляются и проходят

Таблица 2. Температура Кюри, полученная из значения производной dM/dT и кривых Аррота

| | Критические коэффициенты β, γ | Температура Кюри, полученная из значения производной dM/dT , К | Температура Кюри, полученная из кривых Аррота, К |
|----------------|--|--|--|
| Пленка Gd | $\beta = 0.325$ $\gamma = 1.24$ | 293 | 295 ± 2.5 |
| Микропровод Gd | $\beta = 0.365$ $\gamma = 1.368$ | 292 | 290 ± 2.5 |

**Рис. 7.** Кривые Аррота в температурном диапазоне 200–350 К для образца пленки Gd. Критические коэффициенты $\beta = 0.325$, $\gamma = 1.24$ соответствуют модели Изинга. Спряжение происходит при температуре $T = 295$ К.**Рис. 8.** Кривые Аррота в температурном диапазоне 250–350 К для образца микропровода Gd. Критические коэффициенты $\beta = 0.365$, $\gamma = 1.368$ соответствуют модели Гейзенберга. Спряжение кривых происходит при температуре $T = 290$ К.

через начало координат, позволяют с точностью до 1 К определять температуру Кюри. Для образца пленки гадолиния спряжение происходит при температуре $T = 295 \pm 2.5$ К, что согласуется с результатом, полученным исходя из положения максимума изменения магнитной энтропии. Для образцов микропроводов Gd спряжение происходит при температуре $T = 290 \pm 2.5$ К, что также совпадает с положением одного из пиков на зависимости прироста энтропии от температуры (табл. 2).

Двойные максимумы приращения магнитной части энтропии в сплавах с гадолинием нередко встречаются в литературе. Например, в [24] сообщается о наличии двойного пика в сплаве $Gd_{1-x}Ho_xNi$, который был получен методом спиннингования из быстро охлажденного расплава. Авторы установили, что дополнительный максимум энтропии появляется по мере добавления Ho, и при его нулевой концентрации отсутствует. Поскольку Ho имеет иную симметрию одно-ионной анизотропии по сравнению с Gd, имеет место конкуренция магнитной анизотропии двух редкоземельных подрешеток. С изменением температуры доминирующая симметрия Gd сменяется на симметрию ионов Ho. В результате происходит спин-переориентационный переход, который, также как переход при температуре Кюри, дает прирост магнитной части энтропии.

В нулевом магнитном поле температура Кюри объемного монокристалла гадолиния T_C равна 294 К, а температура спиновой переориентации T_T равна 227 К. Авторами этой работы было обнаружено, что имеется два близко расположенных максимума анизотропии, один из которых соответствует температуре Кюри гадолиния, а другой — спин-переориентационному переходу в нем. При этом в диапазоне 2–7.5 Т, величина T_C в Gd линейно увеличивается с коэффициентом 6 К/Т, переход спиновой переориентации полностью гасится магнитными полями выше 2–2.5 Т.

В [4] отмечается, что химическая чистота гадолиния играет важную роль в МКЭ и сильно влияет, как на температуру Кюри, так и на температуру спин-переориентационного перехода T_T . Примеси снижают температуру Кюри, а также расширяют температурный интервал перехода парамагнетик–ферромагнетик, маскируя спиновый переориентационный переход, который легче обнаруживается в монокристаллических образцах

высокого качества. Поэтому критические температуры, установленные нами для микропроводов и пленок, могут быть сдвинуты относительно их значений в совершенных кристаллах гадолиния.

Можно предполагать, что пик 1 при 320 К соответствует спин-переориентационному переходу, смещенному от 235 К в результате микронапряжений и высокой доли примеси в микропроводах (рис. 1, *d*). Низкотемпературный пик 2 в микропроводах монотонно изменяет свое положение от 286 до 293 К в диапазоне полей 3–9 Т (кривая 2 на рис. 1, *d*), т.е. примерно с коэффициентом dT_C/dH 1.17 К/Т, что значительно меньше коэффициента $dT_C/dH = 6$ К/Т, определенного в [4], где максимум энтропии соответствовал температуре Кюри. Пик 2 при 286–293 К, вероятно, и в настоящей работе соответствует температуре Кюри, смещенной в более высокие температуры из-за высоких значений анизотропии формы и сильных микронапряжений, возникающих при высокой скорости охлаждения расплава.

В пленках при ориентации подложки MgO (111), обеспечивающей максимальное растяжение Gd, наблюдается рост температуры Кюри в диапазоне полей 1–5 Т с коэффициентом $dT_C/dH = 1.25$ К/Т, близким к тому, что мы наблюдаем в микропроводах (рис. 1, *c*). Изменения ориентации подложки на (110) или (100) или ее толщины со 100 до 300 нм снижают механические напряжения в гадолинии и поэтому приводят к нулевому значению коэффициента. Температура пика 1 в микропроводах не зависит от поля, оставаясь равной 320 К вплоть до 9 Т.

В объемных образцах Gd спин-переориентационный переход хорошо известен и надежно верифицирован методом нейтронографии (см., например, [25]). Легкая ось намагничивания в Gd параллельна к гексагональной оси *c* между температурой Кюри ($T_C = 293$ К) и температурой спиновой переориентации ($T_T = 235$ К). Легкая ось удаляется от оси *c* ниже T_T и лежит на поверхности конуса оси *c* под некоторым углом, который равен 30–40° при низких температурах, увеличивается примерно до 70–90° в области 150–200 К, а затем резко уменьшается до 0° при T_T .

Спин-переориентационный переход как причина МКЭ был детально исследован в [4] в образцах гадолиния разной чистоты и различного структурного совершенства (от поли- до монокристаллов). Температура спин-переориентационного перехода T_T в разных работах различается: 227 К в [4], 232 К в [25]. Ранее установлено, что температура этого перехода может значительно меняться под действием механических напряжений [26]. Теоретическое значение коэффициента смещения температуры T_T при наложении гидростатического давления P составляет $dT_T/dP = -4.9$ К/kbar, что близко к экспериментальному значению $dT_T/dP = -4.3$ К/kbar [26]. Отрицательное значение этого коэффициента не позволяет объяснить сдвиг температуры T_T к значению 320 К в нашей работе гидростатическим давлением, однако механические напряжения в микропроводе не являются гидростатическими, а сильно меняются, по-видимому,

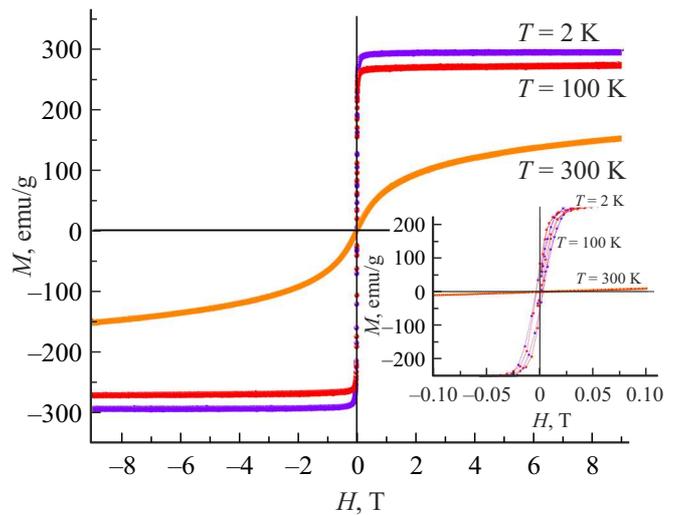


Рис. 9. Магнитный гистерезис образца микропровода Gd при температуре 2, 100, 300 К. На врезке показан участок петли гистерезиса в малых полях.

создавая мозаику участков с разнонаправленными напряжениями. Градиенты этих напряжений могут вызывать значительный сдвиг в сторону увеличения температур, как это установлено в наших опытах. Отметим, что в гадолинии наблюдается значительное влияние магнитного поля на модуль Юнга и упругие константы [27], что может изменить магнитоупругую анизотропию и, соответственно, температуру спин-переориентационного перехода.

Отметим, что важным фактором для оценки перспективности материала, используемого в магнитном охлаждении, является величина магнитного гистерезиса в рабочем теле. Так, например, в статье [28] отмечается, что гистерезис — это настоящее препятствие на пути от существующих лабораторных прототипов магнитных холодильников к коммерциализации этой потенциально революционной технологии охлаждения. Действительно, обратимость магнитокалорического эффекта, существенная для магнитных тепловых насосов, сильно зависит от ширины теплового гистерезиса, и поэтому необходимо понять механизмы, вызывающие гистерезис, и найти решения, позволяющие минимизировать потери, связанные с тепловым гистерезисом в тепловых насосах, с целью максимизировать эффективность магнитных охлаждающих устройств. Основной проблемой, связанной с гигантскими материалами МКЭ, является гистерезис перехода первого рода — один из основных факторов, задерживающих разработку этой новой и революционной технологии охлаждения. В большинстве случаев исследуется термический гистерезис вблизи точки Кюри. Однако магнитный гистерезис также играет важную роль. Энергия, поглощаемая в цикле, трансформируется в тепло и ухудшает достигаемые величины магнитного охлаждения. В гадолиниевых образцах обычно площадь петли гистерезиса мала. Так, например, в наших опытах

при температур 300 К площадь петли гистерезиса была практически равна нулю. Небольшая коэрцитивная сила на уровне 50 Ое появлялась лишь при низких температурах (рис. 9). В пленках магнитный гистерезис также отсутствовал при 300 К.

Таким образом, с точки зрения небольшой величины коэрцитивной силы и малых потерь энергии при магнитном гистерезисе гадолиниевые образцы представляют собой удобные объекты для развития магнитокалорической среды и получения представлений о чистом магнитокалорическом эффекте без искажений, вызванных гистерезисом.

5. Выводы

1. На температурной зависимости магнитной части энтропии, полученной в изотермическом режиме, в микропроводах наблюдается два пика (низкотемпературный и высокотемпературный), в отличие от одного пика в пленках Gd.

2. В пленках Gd и в микропроводах наблюдается низкотемпературный максимум изменения магнитной части энтропии вблизи значений температуры Кюри 286–293 К. При увеличении магнитного поля этот максимум в микропроводах сдвигается в сторону роста температуры Кюри с коэффициентом 1.17 К/Т, что значительно меньше коэффициента 6 К/Т, определенного для объемного Gd. В пленках наблюдается разнонаправленный сдвиг максимума при увеличении поля в зависимости от кристаллографической ориентации подложки и величины задаваемых ею напряжений. Предполагаемой причиной разнонаправленности сдвига максимума является отсутствие насыщения намагниченности вплоть до самых больших полей и рост поля размагничивания по мере увеличения внешнего поля.

3. В пленках обнаружено значительное влияние магнитного поля на положение максимума энтропии от температуры, в отличие от микропроводов, где такая зависимость наблюдается лишь для одного из пиков. Наибольшее влияние магнитного поля на положение максимума энтропии в пленках наблюдается для ориентации подложки MgO (111) при наименьшей толщине пленки Gd, т.е. в условиях, когда механические напряжения, создаваемые подложкой, максимальны. При этом коэффициенты линейного сдвига максимума энтропии с ростом поля совпадают в пределах погрешности эксперимента в пленках и микропроводах.

4. В микропроводах Gd высокотемпературный пик не меняет своего положения и находится при 320 К, однако его амплитуда линейно нарастает с полем, изменяясь в диапазоне 4–15 J/(kg·K) с коэффициентом 1.83 J/(kg·K). Вероятным механизмом появления высокотемпературного пика является спин-переориентационный переход, значительно смещенный из низких температур в высокие температуры под действием высоких внутренних напряжений и при росте поля размагничивания в микропроводах вплоть до 9 Т.

5. В пленках и микропроводах определены параметры Арротта, которые свидетельствуют о двумерном упорядочении спинов, описываемом моделью Изинга в пленках, и о трехмерном характере их упорядочения в микропроводах, где применима модель Гейзенберга.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках тематической карты Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии РАН RAS 124013100858-3.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J.Y. Law, L.M. Moreno-Ramírez, A. Díaz-García, V. Franco. *J. Appl. Phys.* **133**, 4, 040903 (2023).
- [2] T. Gottschall, M.D. Kuz'min, K.P. Skokov, Y. Skourski, M. Fries, O. Gutfleisch, M. Ghorbani Zavareh, D.L. Schlagel, Y. Mudryk, V. Pecharsky, J. Wosnitza. *Phys. Rev. B* **99**, 13, 134429 (2019).
- [3] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner Jr. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 23, 4494 (1997).
- [4] L. Mañosa, A. Planes. *Appl. Phys. Lett.* **116**, 5, 050501 (2020).
- [5] W. De Vries, T.H. van der Meer. *Appl. Therm. Eng.* **111**, 377 (2017).
- [6] K.A. Gschneidner Jr, V.K. Pecharsky, A.O. Tsokol. *Rep. Prog. Phys.* **68**, 6, 1479 (2005).
- [7] J. Cheng, T. Li, S. Ullah, F. Luo, H. Wang, M. Yan, G.P. Zheng. *Nanotechnol.* **31**, 38, 385704 (2020).
- [8] M.H. Phan, M.B. Morales, C.N. Chinnasamy, B. Latha, V.G. Harris, H. Srikanth. *J. Physics D* **42**, 11, 115007 (2009).
- [9] X. Chen, R.V. Ramanujan. *J. Alloys. Compounds* **652**, 393 (2015).
- [10] D.N. Ba, Y. Zheng, L. Becerra, M. Marangolo, M. Almanza, M. LoBue. *Phys. Rev. Appl.* **15**, 6, 064045 (2021).
- [11] I.S. Williams, E.S.R. Gopal, R. Street. *Phys. Status Solidi A* **67**, 1, 83 (1981).
- [12] O.V. Koplak, S.N. Kashin, R.B. Morgunov. *J. Magn. Magn. Mater.* **564**, Part 2, 170164 (2022).
- [13] O.V. Koplak, С.Н. Кашин, Р.Б. Моргунов, Д.В. Королев, М.В. Жидков, В.П. Пискорский, Р.А. Валеев. *ФТТ* **64**, 11, 1774 (2022). [O.V. Koplak, S.N. Kashin, R.B. Morgunov, D.V. Korolev, M.V. Zhidkov, V.P. Piskorsky, R.A. Valeev. *Phys. Solid State* **64**, 11, 1736 (2022).]
- [14] C.R.H. Bahl, K.K. Nielsen. *J. Appl. Phys.* **105**, 1, 013916 (2009).
- [15] H. Shen, L. Luo, D. Xing, S. Jiang, J. Liu, Y. Huang, S. Guo, H. Sun, Y. Liu, J. Sun, M.-H. Phan. *Phys. Status Solidi A* **216**, 16, 1900090 (2019).
- [16] С.Н. Трухан, О.Н. Мартыанов. *Магнитные свойства вещества. Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск* (2012). 76 с.
- [17] B.K. Banerjee. *Phys. Lett.* **12**, 1, 16 (1964).

- [18] V. Franco, A. Conde, J.M. Romero-Enrique, Y.I. Spichkin, V.I. Zverev, A.M. Tishin. *J. Appl. Phys.* **106**, 10, 103911 (2009).
- [19] V.I. Zverev, R.R. Gimaev, A.M. Tishin, Y. Mudryk, K.A. Gschneidner Jr, V.K. Pecharsky. *J. Magn. Magn. Mater.* **323**, 20, 2453 (2011).
- [20] H. Zeng, J. Zhang, C. Kuang, M. Yue. *Appl. Nanosci.* **1**, 1, 51 (2011).
- [21] M.D. Kuz'min. *Phys. Rev. B* **77**, 18, 184431 (2008).
- [22] I. Yeung, R.M. Roshko, G. Williams. *Phys. Rev. B* **34**, 5, 3456 (1986).
- [23] S. Chikadzumi. *Physics of ferromagnetism*. Clarendon, Oxford (1997). 668 p.
- [24] J. Jiang, H. Ying, T. Feng, R. Sun, X. Li, F. Wang. *Current Appl. Phys.* **18**, 12, 1605 (2018).
- [25] J.W. Cable, W.C. Koehler. *J. Appl. Phys.* **53**, 3, 1904 (1982).
- [26] H. Klimker, M. Rosen. *Phys. Rev. B* **7**, 5, 2054 (1973).
- [27] В.Ю. Бодряков, В.М. Зверев, С.А. Никитин. *ЖЭТФ* **114**, 6, 2111 (1998). [V.Y. Bodryakov, V.M. Zverev, S.A. Nikitin. *JETP* **87**, 6, 1148 (1998).]
- [28] O. Gutfleisch, T. Gottschall, M. Fries, D. Benke, I. Radulov, K.P. Skokov, H. Wende, M. Gruner, M. Acet, P. Entel, M. Farle. *Phil. Trans. Royal Soc. A* **374**, 2074, 20150308 (2016).

Редактор Е.В. Толстякова