05,11

Магнитокалорический эффект в микропроводах Gd

© О.В. Коплак^{1,2}, С.Н. Кашин¹, Р.Б. Моргунов^{1,2,3}, Д.В. Королев³, М.В. Жидков¹, В.П. Пискорский³, Р.А. Валеев³

¹ Институт проблем химической физики РАН,

Черноголовка, Россия

² Первый московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова,

Москва, Россия

³ Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов

научно-исследовательского центра "Курчатовский институт",

Москва, Россия

E-mail: o.koplak@gmail.com

Поступила в Редакцию 7 июля 2022 г. В окончательной редакции 7 июля 2022 г. Принята к публикации 9 июля 2022 г.

В микропроводах Gd, полученных сверхбыстрым охлаждением расплава, определено изменение магнитной энтропии 12 J/kg K при температуре Кюри 293 K в магнитном поле 5 T. Это значение совпадает с изменением магнитной части энтропии в объемных монокристаллических образцах в том же поле. Установлено, что в сильном магнитном поле 9 T на температурной зависимости энтропии наблюдается два максимума при температурах 292 и 312 K. Появление дополнительного максимума энтропии в микроструктурированных образцах вызвано высокими механическими микронапряжениями, сохраненными в образце после сверхбыстрого охлаждения.

Ключевые слова: микропровода, магнитная энтропия, магнито-упругая анизотропия, температура Кюри.

DOI: 10.21883/FTT.2022.11.53332.424

1. Введение

Магнитокалорический эффект (МКЭ) обычно в экспериментах имеет два типа проявлений: изменение температуры тела при включении-выключении магнитного поля и изменение магнитной части энтропии, рассчитываемой по величине магнитного момента и его зависимости от поля. Печарским и Шнейднером был обнаружен гигантский МКЭ в сплавах с гадолинием [1]. Адиабатическое изменение температуры тела при наложении магнитного поля или изотермическое изменение намагниченности при изменении поля при температуре Кюри особенно велики в гадолинии и его сплавах [1-4]. Создание "магнитного холодильника", позволяющего уменьшать температуру на 20-30 К возможно уже сейчас при использовании в качестве рабочего тела гадолиниевых сплавов. Гадолиний удобен также тем, что его температура Кюри 292 К близка к комнатной температуре. Это решает проблемы энергопотребления при охлаждении, а также экологическую проблему, связанную с использованием ядовитых газов в охлаждающих устройствах классического типа. Поэтому множество исследовательских групп во всем мире ищут пути модификации гадолиния и оптимизации его магнитокалорических свойств.

Обычно в таких исследованиях варьируемыми параметрами являются химический и фазовый состав сплава. Добавление различных химических элементов и вариации термической обработки и режима охлаждения расплава действительно приводят к увеличению МКЭ в гадолиниевых сплавах и способны в перспективе сделать магнитоохлаждающие устройства еще более эффективными. Другим способом оптимизации МКЭ является создание внутренних напряжений, которые могут влиять на магнитоупругую анизотропию, изменять температуру Кюри. В частности, было показано, что изменение ориентации подложки пленки Gd, которое приводит к механическим напряжениям на интерфейсе, способно значительно влиять на величину МКЭ [5]. Следует ожидать, что в микропроводах, полученных сверхбыстрым охлаждением расплава микронапряжения могут достигать высоких значений и приводить к значительному изменению МКЭ. Кроме того, микропровода являются удобным рабочим телом холодильника потому, что имеют значительную площадь удельной поверхности и обеспечивают хороший теплообмен с окружающей средой. Этот факт отражен в работах последнего времени, в основном направленных на исследование микропроводов бинарных и тройных сплавов гадолиния с переходными металлами [6-8]. В основном в этих исследованиях прибавка энтропии при температуре Кюри оказывается меньше, чем в объемном гадолинии, а температуры Кюри понижаются до 100-150 К, что значительно меньше нужной в практических применениях комнатной температуры. Даже микропровода чистого Gd [9] демонстрируют максимум энтропии при 80-100 К, что говорит о значительном снижении МКЭ в аморфизированных микропроводах.



Рис. 1. SEM-изображения микропроводов Gd (a); поверхность контакта с диском-экстрактором (c, d); изображения на рисунках c и d соответствуют увеличенному масштабу области, обведенной эллипсом на рис. b.

Целью работы является получение данных о магнитокалорическом эффекте в микрокристаллических микропроводах Gd и анализ изменений магнитной энтропии, вызванных микроструктурированием.

2. Методика и образцы

Микропровода гадолиния были получены методом экстракции висящей капли расплава (ЭВКР) [10]. Заготовка в виде слитка Gd с размерами $5 \times 5 \times 50$ mm подвешивалась над вращающимся водоохлаждаемым диском-экстрактором с острой кромкой в вакуумной камере. Слиток гадолиния использовался промышленной частоты с концентрацией 99.4 mass%. Камера вакуумировалась до давления $1 \cdot 10^{-2}$ Pa. Разогрев свободной части образца проводился путем направления электронного луча диаметром 5 mm, генерируемого электронной пушкой. Затем расплав подавался на вращающийся дискэкстрактор. При контакте капли расплава с кромкой диска происходил выброс расплава в свободное пространство камеры. Полученные таким образом микропровода

Физика твердого тела, 2022, том 64, вып. 11

имели длину до 100 mm и диаметр от 25 до $100\,\mu$ m (рис. 1).

На изображениях электронной микроскопии можно заметить, что имеет место различная структура микропроводов относительно свободной поверхности и поверхности контакта с диском-экстрактором (рис. 1, *a*). Свободная поверхность микропровода имеет темные пятна, отвечающие образованию оксидов Gd. При быстрой закалке температурный фронт направлен от поверхности контакта с диском экстрактором к свободной поверхности. В следствии этого поверхность микропровода с диском практически не имеет следов окисления (рис. 1, b-d), так как скорость охлаждения в этой области максимальна ($\sim 10^5\,{\rm K/s}).$ Об этом свидетельствует форма поверхности застывшего в потоке расплава (рис. 1, b). Свободная поверхность имеет более гладкий рельеф и округлую форму, так как остывает значительно медленнее в процессе выброса микропровода с диска-экстрактора. Высокая скорость охлаждения, однако оказалась недостаточной для формирования аморфной фазы. Микроструктура поверхности контакта микропровода состоит из зерен размером 2-5 mkm и содержащихся в них дентритов размером 100-200 nm (рис. 1, c, d).

Для установления структуры образцов был применен рентгеноструктурный (XRD) и рентгенофлуоресцентный (XRF) анализ. Соответствующие спектры микропроводов Gd представлены на рис. 2 (XRD) и рис. 3 (XRF).

Спектр XRD на рис. 2 (черная линия 1) является экспериментальными данными на микропроводе Gd. Остальные спектры смоделированы с помощью базы данных и содержат пики, близкие к полученному экспериментально спектру образца. Модельный спектр 3, содержит вклады hcp- и fcc-фаз гадолиния (кривые 2 и 4 соответственно), а также вклад оксида Gd_2O_3 (кривая 5). Положение пиков модельного спектра в



Рис. 2. Рентгеноструктурный анализ микропроводов Gd. *1* — экспериментальный дифракционный спектр исследуемого образца микропровода Gd; *2* — дифракционный спектр hcpфазы Gd из базы данных Pdf № 000-65-7943; *3* — суммарный модельный спектр многофазного материала; *4* — дифракционный спектр fcc-фазы Gd из базы данных Pdf № 000-45-0912; *5* — дифракционный спектр Gd₂O₃ из базы данных Pdf № 000-86-2477.



Рис. 3. Рентгенофлуоресцентный спектр микропровода Gd.

Фазовый состав и объемные концентрации фаз в микропроводах Gd по данным рентгенофазового анализа

Фаза	№базы данных PDF	Концентрация, отн. ед.
hcp-Gd	000-02-0864	0.375
fcc-Gd	000-65-7943	0.459
Gd_2O_3	000-65-9199	0.166
Сумма		1.000

основном согласуется с экспериментальными данными. Однако пики экспериментального спектра XRD в основном имеют меньшую интенсивность по сравнению с базой данных спектров возможных соединений, что говорит о том, что микропровода имеют мелкозернистую многофазную структуру. Основная стабильная hcpфаза является гексагональной плотноупакованной фазой с параметрами a = 3.606 и c = 5.786 Å для объемного материала. Другая фаза fcc гранецентрированная кубическая с параметром решетки a = 5.336 Å. Эта фаза является метастабильной и часто обнаруживается в тонких пленках и микроструктурированных образцах гадолиния [11].

Фазовый состав с соответствующими номерами соединений из базы данных PDF и определенными по площади пиков спектра XRF (рис. 3). Концентрации выявленных фаз представлены в таблице. В результате быстрой закалки в микропроводах Gd формируются hcp- и fcc-фазы гадолиния и оксида гадолиния Gd₂O₃. Наличие оксида Gd связано с присутствием остаточного кислорода в камере при быстрой закалке из расплава.

Изображения микропроводов в сканирующем электронном микроскопе (SEM) были получены с помощью комплекса сверхвысокого разрешения Tescan Clara при ускоряющем напряжении 15 kV на поперечном срезе, подготовленном ионным травлением и полировкой в комплексе Technoorg Linda SEMPrep2. Микроструктуру и локальный химический состав микропроводов определяли с помощью сканирующего микроскопа с приставкой для микроэнергодисперсионного анализа (EDX). EDX спектр представлен на рис. 4 вместе с изображением фрагмента микропровода, подвергнутого анализу (рис. 4, a) и распределение гадолиния на этом участке (рис. 4, b). В этом спектре преимущественно видны линии гадолиния (рис. 4, c), что свидетельствует о высокой чистоте исследуемого образца.

3. Экспериментальные результаты

На рис. 5, a показаны температурные зависимости намагниченности M(T) одиночного микропровода, записанные в различных условиях. Кривые 1 и 2 точно накладываются друг на друга и являются температурными зависимостями, записанными в поле 1 kOe при нагреве образца от 2 K после его охлаждения без



Рис. 4. Энергодисперсионный анализ локальной микрообласти поверхности контакта с диском-экстрактором микропровода Gd: *a* — прямоугольником отмечена анализируемая область микропровода; *b* — распределение гадолиния в данной области; *c* — спектр EDX в выделенной области.

поля (режим ZFC) и в поле (режим FC). Увеличение поля до 9 и 10 kOe (кривые 3 и 4) приводит к изменению намагниченности при всех температурах, что делает температуру Кюри более распределенной по температурной шкале. На рис. 5, в показана серия температурных зависимостей ZFC, записанных в разных магнитных полях 0-9 Т. Видно, что по мере увеличения поля, при котором записывается зависимость M(H), температура Кюри T_{c1} сдвигается от 286 К в отсутствие поля (остаточная намагниченность) до 292 К в сильном поле 9 Т. Можно усмотреть и наличие второй температуры Кюри T_{c2} , но более явно ее существование будет продемонстрировано при обсуждении магнитной энтропии. На рис. 5, в вертикальными стрелками показаны температуры Кюри, определенные по максимумам на температурной зависимости энтропии при 9Т.

На рис. 6 показаны полевые зависимости намагниченности M(H), записанные дважды: при проходе из положительных полей в отрицательные и обратно. Обычно это позволяет выявлять наличие петли гистерезиса. В наших опытах магнитный гистерезис практически не наблюдался, за исключением температуры 2 K, где коэрцитивная сила составляла 10 Ое (на рисунке не показано). Для рабочего тела магнитного холодильника это очень важный и положительный результат. Наличие магнитного гистерезиса приводит к поглощению энергии и ее превращению в тепло, что нежелательно при циклическом изменении поля, в котором находится рабочее тело.

На рис. 7 приведены зависимости намагниченности микропровода Gd от внешнего магнитного поля, приложенного вдоль его оси, при температурах 247–347 К. Зависимости записаны с шагом 5 К в изотермическом режиме и поэтому они пригодны для вычисления магнитной части энтропии.

Величина МКЭ определяется вкладом магнитной энтропии ΔS , которую можно определить из соотношений Максвелла [12]:

$$\Delta S_M(T,H) = \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH,\tag{1}$$

где *H* — приложенное магнитное поле, *M* — намагниченность.

В реальности подсчет интеграла затруднен тем, что экспериментальные точки на зависимости M(H) записываются дискретно. Поэтому, согласно [12], формулу Максвелла (1) можно заменить дискретной формулой, учитывающей шаг по полю ΔH и суммирующие величины, зависящие от момента $M_i(T_i, H)$ с разным номером *i*:

$$\Delta S_M(T,H) = \sum_I \frac{M_{i+1}, (T_{i+1},H) - M_i(T_{i,H})}{T_{i+1} - T_i} \Delta H. \quad (2)$$

Рассчитанное изменение магнитной части энтропии $-\Delta S_M$ как функции поля представлено на рис. 8, *a*, а температурные зависимости прибавки величины $-\Delta S_M$ при приложенном поле H = 0-9 Т можно увидеть на рис. 8, *b*.



Рис. 5. a — температурные зависимости намагниченности в режимах охлаждения микропровода в поле FC и без поля ZFC, записанные в полях 1 (1 ZFC и 2 FC), 9, 10 kOe (FC); b — зависимости намагниченности микропровода Gd от температуры, измеренные в магнитных полях с индукцией 0, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 T.



Рис. 6. Полевые зависимости намагниченности микропровода Gd, записанные при нарастании и убывании поля при температурах 2, 100, 287 К. Наложение полевых зависимостей при прямой и обратной развертке поля свидетельствует об отсутствии гистерезиса.



Рис. 7. Зависимости намагниченности микропровода Gd от внешнего магнитного поля, приложенного вдоль его оси, при температурах 247–347 K и с шагом 5 K.

Из рис. 8, *а* видно, что при температурах ниже 293 К полевые зависимости в координатах $-\Delta S_{\max}(H^{2/3})$, предложенных для анализа роли дефектной структуры в [13], спрямляются. Выше 293 К линейность функции $\Delta S_{\max}(H^{2/3})$ нарушается. Низкотемпературные части зависимостей отклоняются от прямой линии. На рис. 8, *b* в слабых полях имеется один максимум энтропии при 286 К при 0.5 Т. Этот максимум смещается в сторону более высоких температур по мере увеличения поля, так что при 9 Т положение этого максимума соответствует температуре 292 К. Вместе с тем, при росте поля

постепенно растет правое крыло зависимости $\Delta S_M(H)$, и при 7–9 T становится очевидным, что появляется еще один максимум при температуре $T_{c2} = 312$ K при 9 T. Этот результат кажется интригующим потому, что ранее в объемных и микроструктурированных образцах гадолиния не наблюдали наличия двух максимумов энтропии на ее температурной зависимости.

4. Обсуждение

Дефекты структуры, возникшие при быстрой кристаллизации, создают распределение температур Кюри T_c и таким образом увеличивают ширину перехода ферромагнетик-парамагнетик. Это определяет полевые зависимости прироста магнитной части энтропии от поля (рис. 8, *a*), которые для образцов с дефектами описывают положение максимума энтропии формулой [13]:

$$-\Delta S_{\max} = AH^{2/3} + B, \qquad (3)$$

где $A = \alpha/(4b)^{2/3}$ и $B = -\alpha^2 T_c/(18b)$, константы материала, относящиеся к коэффициентам расширения. На рис. 8, *а* показана аппроксимация полевых зависимостей прироста магнитной энтропии формулой (3). Полевые зависимости прибавки энтропии спрямляются в координатах $-\Delta S_{\max}(H^{2/3})$ вплоть до 293 К. Далее при температурах 295–312 К начинается отклонение полевых зависимостей от этой закономерности, так как по крайней мере бездефектная часть образца перешла в парамагнитное состояние. Это подтверждает, что имеется бездефектная часть образца, которая имеет классическую температуру Кюри, свойственную объемным совершенным кристаллам, и еще одна часть с повышенной температурой Кюри, контролируемой остаточными механическими напряжениями.

Обсудим теперь температурные зависимости максимума энтропии при 293 К. Температура, соответствующая максимуму энтропии, может быть описана соотношением $T_{\text{max}} = T_{c1}(1 - \gamma)$, где γ — коэффициент, зависящий от формы распределения T_{c1} . Т. е. максимум на зависимости $\Delta S(T)$, строго говоря не соответствует температуре Кюри, но может быть в нее пересчитан. Этот максимум в наших опытах смещается по мере увеличения магнитного поля от 0.5 до 9Т (рис. 8, b). Это явление хорошо известно, и детально описано в работах [14-16]. Смещение температуры максимума энтропии линейно связано со смещением температуры Кюри. Смещение этого максимума в область высоких температур связано с изменением реального эффективного поля внутри ферромагнетика из-за вклада магнитного поля размагничивания. Рассчитать максимальное теоретическое отклонение температуры Кюри от истинной температуры Кюри ΔT_c можно по формуле, представленной в [14]:

$$\Delta T_{c1} = (J+1)\mu NM_S/3Jk,\tag{4}$$

где J = 7/2 — полный угловой момент Gd, $\mu = 7$ — магнитный момент Gd, $M_S = 2120 \text{ emu/cm}^3$ — намагниченность насыщения, k — константа Больцмана,



Рис. 8. a — температурные зависимости изменения магнитной части энтропии при изменении индукции внешнего магнитного поля 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 Т; b — полевые зависимости прироста магнитной части энтропии при температурах 275 (1), 284 (2), 300 (3), 310 К (4) (сверху вниз). Пунктирными линиями показаны аппроксимации зависимостей 1 и 2 формулой (1).

 $N = 4\pi \cdot 0.1$ — размагничивающий фактор стержня. Оценка отклонения температуры Кюри от "истинной температуры" T_{c1} 290 K по формуле (4) дает значение на уровне 5 K, что хорошо согласуется с экспериментально определенной нами разницей $\Delta T_c = 6$ K между температурами Кюри 286 K в слабом поле 0.5 T и 292 K в сильном поле 9 T (рис. 8, *b*).

Обсудим теперь причину появления второго пика на зависимости $\Delta S(T)$. Известно, что сдвиг температуры Кюри может быть обусловлен полем размагничивания в гадолинии [14–16]. Фактор формы должен учитываться потому, что реальное внутреннее поле в ферромагнетике оказывается иным по сравнению с внешним полем. Величина этого эффекта (изменения температуры Кюри ΔT_{c2}) в экспериментах варьируется в пределах 2–6 К/Т,

и поэтому при максимальном поле 9 T в наших экспериментах, этого могло быть вполне достаточно для объяснения сдвига температуры Кюри с 290 К (истинная температура Кюри [14]) до 312 К. Однако такая интерпретация могла бы быть разумной только в том случае, если бы наблюдался только один максимум энтропии, который смещается с ростом поля, как это наблюдалось в [14–16]. Объяснить с помощью поля размагничивания наличие сразу двух максимумов энтропии и двух температур Кюри $T_{c1} = 293$ К и $T_{c2} = 312$ К на одной и той же зависимости $\Delta S(T)$ не представляется возможным.

Другими причинами появления дополнительного максимума на зависимости $\Delta S(T)$ могут быть: 1) наличие метастабильной аллотропной fcc модификации гадолиния и оксидов гадолиния, подтвержденное нами с помощью XRD анализа; 2) наличие высоких внутренних механических напряжений, которые возникли при сверхбыстром охлаждении расплава и способны менять локально межатомные расстояния и соответствующую температуру Кюри в области дефектов структуры [5].

Поскольку оксиды гадолиния имеют чрезвычайно низкую температуру Кюри и не могут объяснять пика энтропии при 312 К [17], можно было бы принять во внимание сосуществование в микроструктурах двух ферромагнитных фаз гадолиния hcp и fcc [11]. Однако температура Кюри fcc-фазы составляет 280–285 К [11] (т.е. меньше, чем температура Кюри основной hcp-фазы), и поэтому наличие этой метастабильной фазы не может объяснять пик энтропии при 312 К.

Из работы [5] известно, что в гадолинии механические напряжения сдвигают температуру Кюри с коэффициентом ~ $1.5 \cdot 10^{-8}$ К/Ра. Это означает, что добиться изменения температуры Кюри в микронапряженных областях на величину $\Delta T_c = 19$ К можно уже при механических напряжениях 1.3 GPa, что составляет ~ 1.5-2% от модуля Юнга 55–80 GPa (в зависимости от приложенного поля [18]). Такие внутренние механические напряжения типичны для быстро охлажденных сплавов. Поэтому гипотеза о роли микронапряжений в сдвиге температуры Кюри выглядит реалистичной. Такие напряжения вполне могут возникать в областях с повышенной концентрацией дислокаций или в частично аморфизированной фазе.

5. Выводы

1. В микропроводах гадолиния обнаружен магнитокалорический эффект, который заключается в увеличении магнитной части энтропии при температурах 293 и 312 К в поле 9 Т.

2. При 5 Т изменение магнитной энтропии при 293 К составляет 12 J/kg K, что совпадает с известными данными для объемного кристаллического гадолиния. Наблюдается сдвиг температуры Кюри от 286 К в поле 0.5 Т до 292 К в поле 9 Т. Этот сдвиг обусловлен влиянием поля рассеяния и может быть рассчитан с помощью фактора формы.

3. С ростом магнитного поля до 9 Т на температурной зависимости магнитной энтропии появляется дополнительный пик при 312 К, который обусловлен механическими внутренними напряжениями в микропроводе, возникшими при сверхбыстром охлаждении расплава.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках тематической карты Института проблем химической физики АААА-А19-119111390022-2

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner, Jr. Phys. Rev. Lett. 78, 23, 4494 (1997).
- [2] S.Yu. Dan'kov, A.M. Tishin, V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner. Phys. Rev. B 57, 6, 3478 (1998).
- [3] M. Tadout. Crystals 9, 6, 278 (2019).
- [4] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner, A.O. Tsokol. Rep. Prog. Phys. 68, 1479 (2005).
- [5] I.S. Williams, E.S.R. Gopal, R. Street. Phys. Status Solidi A 67, 1, 83 (1981).
- [6] F.X. Qin, N.S. Bingham, H. Wang, H.X. Peng, J.F. Sun, V. Franco, S.C. Yu, H. Srikanth, M.H. Phan. Acta Materialia 61, 4, 1284 (2013).
- [7] Z. Xu, F. Wang, G. Lin. J. Supercond. Nov. Magn. 34, 1, 243 (2020).
- [8] J. Liu, G. Qu, X. Wang, H. Chen, Y. Zhang, G. Cao, R. Liu, S. Jiang, H. Shen, J. Sun. J. Alloys Comp. 845, 156190 (2020).
- [9] N.S. Bingham, H. Wang, F. Qin, H.X. Peng, J.F. Sun. Appl. Phys. Lett. 101, 10, 102407 (2012).
- [10] J. Strom-Olsen. Mater. Sci. Eng. A Struct. Mater. Prop. 178, 1-2, 239 (1994).
- [11] T.P. Bertelli, E.C. Passamani, C. Larica, V.P. Nascimento, A.Y. Takeuchi, M.S. Pessoa. J. Appl. Phys. 117, 20, 203904 (2015).
- [12] B.K. Banerjee. Phys. Lett. 12, 1, 16 (1964).
- [13] D.N. Ba, Y. Zheng, L. Becerra, M. Marangolo, M. Almanza, M. LoBue. Phys. Rev. Appl. 15, 6, 064045 (2021).
- [14] V.I. Zverev, R.R. Gimaev, A.M. Tishin, Ya. Mudryk, K.A. Gschneidner, Jr., V.K. Pecharsky. J. Magn. Magn. Mater. 323, 20, 2453 (2011).
- [15] C.R H. Bahl, K.K. Nielsen. J. Appl. Phys. 105, 1, 013916 (2009).
- [16] H. Shen, L. Luo, D. Xing, S. Jiang, J. Liu, Y. Huang, S. Guo, H. Sun, Y. Liu, J. Sun, M. Phan. Phys. Status Solidi A 216, 16, 1900090 (2019).
- [17] A. Zeleňáková, P. Hrubovčák, A. Berkutova. Sci. Rep. 12, *I*, 2282 (2022).
- [18] В.Ю. Бодряков, В.М. Зверев, А. Никитин. ЖЭТФ 114, 6(12), 2111 (1998).

Редактор К.В. Емцев