

01,05,13

Магнитные и магнитокалорические свойства микрочастиц на основе Gd в области криогенных температур

© А.В. Свалов, Д.С. Незнахин, А.В. Архипов, С.В. Андреев, А.А. Юшков,
А.Н. Горьковенко, Е.А. Бурбан, Г.В. Курляндская

Институт естественных наук и математики, Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия

E-mail: andrey.svalov@urfu.ru

Поступила в Редакцию 18 апреля 2024 г.

В окончательной редакции 18 апреля 2024 г.

Принята к публикации 8 мая 2024 г.

Представлены результаты исследования структурных, магнитных и магнитокалорических свойств микрочастиц на основе Gd, полученных размолом быстрозакаленной ленты Gd. Анализ структурных данных выявил присутствие фаз оксида и гидрида гадолиния. На основе измерения магнитных изотерм обнаружен достаточно высокий магнитокалорический эффект при криогенных температурах.

Ключевые слова: порошок гадолиния, высокоэнергетическое измельчение, структура, магнитокалорический эффект, криогенные температуры.

DOI: 10.61011/FTT.2024.06.58232.11NN

1. Введение

Необходимость принудительного охлаждения в промышленности и быту требует значительных затрат энергии. Уменьшить остроту проблемы мог бы переход на магнитное охлаждение, которое характеризуется более высокой энергоэффективностью в сравнении с традиционной компрессорной технологией, использующей в качестве рабочего тела газ. Кроме того, технология магнитного охлаждения обещает снижение уровня шума и механических вибраций работающих устройств, снижение экологических рисков вследствие отказа от разрушающих озоновый слой газов [1]. Одним из ключевых моментов в этом направлении является поиск соответствующих магнитокалорических материалов. В области комнатных температур гадолиний по-прежнему занимает лидирующие позиции как рабочий материал для реальных устройств, благодаря соответствующей величине температуры Кюри, большому магнитному моменту и отсутствию термического гистерезиса [2,3]. Рабочее тело магнитного холодильника в виде порошка обладает дополнительными преимуществами как с точки зрения эффективности теплопередачи, так и конструирования конкретных устройств. Недавно было показано, что измельчение Gd до состояния порошка позволяет увеличить показатель степени в полевой зависимости изменения магнитной части энтропии, что свидетельствует о повышении интенсивности отклика рабочего тела на внешнее магнитное поле [4]. В настоящее время увеличивается необходимость в развитии криогенного магнитного охлаждения в связи с возрастающей потребностью в сжижении газов [5–7]. До недавнего времени перспективными материалами для этой области температур рассматривались бинарные и тройные интерме-

таллические соединения на основе редкоземельных элементов и частицы оксида гадолиния [8,9]. В отличие от комнатных температур, магнитокалорические свойства порошков Gd при низких температурах исследованы слабо. В настоящей работе приведены результаты исследований магнитных и магнитокалорических свойств микрочастиц Gd в области криогенных температур.

2. Методика исследований

Процесс получения порошка Gd состоял из двух этапов. На первом этапе были получены быстрозакаленные ленты Gd методом спиннингования расплава на вращающийся медный диск. Чистота использованного Gd составляла 99.96%, линейная скорость вращения закалочной поверхности диска была 20 m/sec. В результате была получена лента Gd шириной 3 mm и толщиной 70 μ m. На втором этапе быстрозакаленная лента, предварительно разрезанная на части, длина которых не превышала 5 mm, а масса составляла 10 g, подвергалась многочасовому измельчению в шаровой мельнице в среде этилового спирта. Соотношение масс стальных шаров и размалываемой ленты было 66:1. Из-за высокой пластичности гадолиния лента испытывала лишь пластическую деформацию в течение первых часов обработки в мельнице, сопровождавшуюся увеличением площади и уменьшением толщины частей ленты. Предварительные эксперименты показали, что обработка в течение 6 h приводит к началу процесса уменьшения геометрических размеров частей обрабатываемой ленты. Исследованный в работе порошок Gd был получен в результате размола быстрозакаленной ленты в течение 12 h. На рис. 1, а представлен общий вид частиц порошка. Видно, что это частицы неправильной

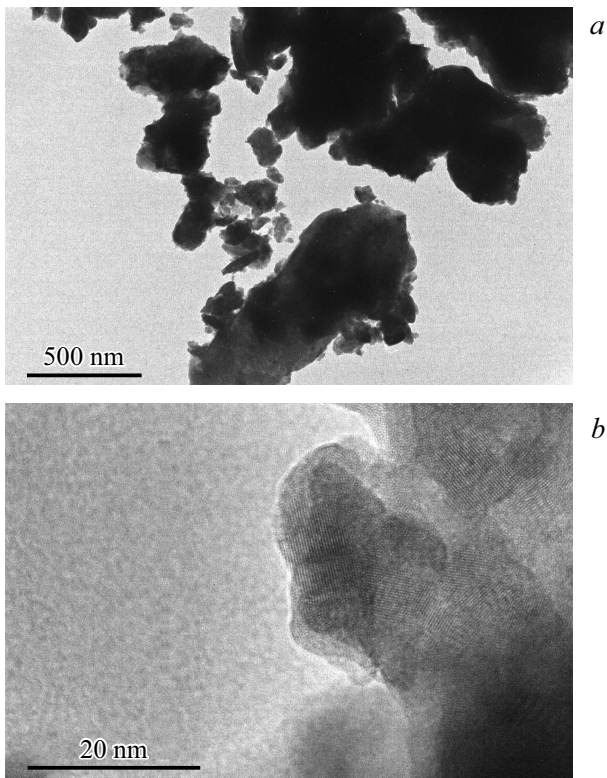


Рис. 1. Изображения частиц Gd, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии: общий вид (a), высокое разрешение (b).

формы, с большим разбросом по размеру от десятков нанометров до десятков микрон, причем, это может быть как отдельная частица, так и конгломерат частиц разных размеров.

Структура порошков исследовалась с помощью рентгеновской дифракции на автоматическом дифрактометре PHILIPS X'PERT PRO (излучение Cu-K α) и просвечивающей электронной микроскопии (микроскоп JEM-2100). Магнитные измерения проводились на СКВИД-магнетометре. Изменение магнитной части энтропии ΔS_M было определено по данным измерений магнитных изотерм на основе соотношения Максвелла.

3. Результаты и обсуждение

Анализ результатов структурных исследований свидетельствует о многофазности частиц Gd. На рис. 2 приведена дифрактограмма порошка Gd, параметры обозначенных на ней пиков собраны в таблице, где им поставлены в соответствие дифракционные линии г.п.у. решетки Gd, г.ц.к. решетки оксида гадолиния Gd₂O₃ и г.ц.к. решетки гидрида гадолиния GdH₂. Присутствие оксида и гидрида гадолиния, скорее всего, является следствием механической обработки порошка в среде этилового спирта. Отметим также, что не исключено присутствие и моноклинной фазы Gd₂O₃, чьи наиболее

Положение пиков на дифрактограмме и их соответствие дифракционным линиям различных соединений

| Пик | 2 θ (град.) | Gd, г.п.у. | Gd ₂ O ₃ , г.ц.к. | GdH ₂ , г.ц.к. |
|-----|--------------------|------------|---|---------------------------|
| 1 | 28.8 | (100) | (222) | |
| 2 | 29.4 | | | (111) |
| 3 | 31.1 | (002) | | |
| 4 | 32.6 | (101) | | |
| 5 | 33.9 | | | (002) |
| 6 | 35.4 | | (411) | |
| 7 | 42.7 | (102) | | |
| 8 | 47.9 | | (440) | |
| 9 | 48.7 | | | (022) |
| 10 | 50.5 | (110) | | |
| 11 | 52.4 | | (611) | |
| 12 | 56.2 | (103) | (622) | |
| 13 | 57.9 | | | (113) |
| 14 | 60.5 | (112) | | |
| 15 | 64.5 | | (642) | |
| 16 | 78.8 | (203) | | |

интенсивные дифракционные линии находятся в интервале углов 2 θ от 28° до 32.5° (карта JSPDS 43-1015) и пересекаются с линиями г.п.у. Gd и г.ц.к. Gd₂O₃ в этом диапазоне углов. Анализ изображений, полученных с помощью высокоразрешающей электронной микроскопии (рис. 1, b), подтвердил присутствие в порошке всех трех кристаллических фаз.

Определенным подтверждением присутствия GdH₂, температура магнитного упорядочения которого составляет примерно 22 К [10], являются особенности на температурных зависимостях намагниченности $M(T)$, измеренных по протоколу ZFC-FC, при температурах ниже 30 К (рис. 3). В литературе можно встретить увязывание этих особенностей с температурой Кюри метастабильной кубической фазы г.ц.к.-гадолиния [3], температурой блокировки суперпарамагнитных частиц

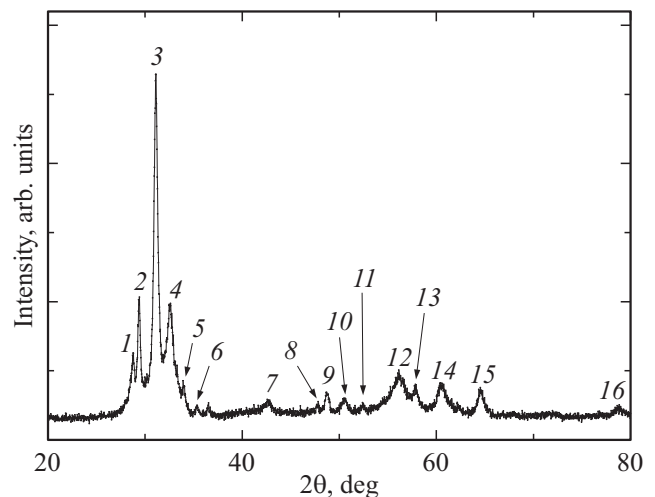


Рис. 2. Дифрактограмма порошка Gd.

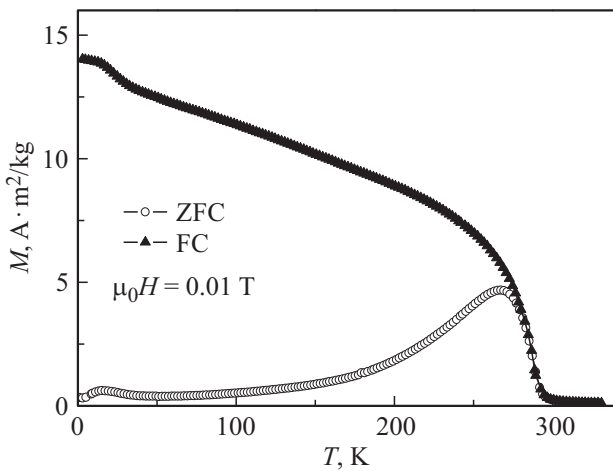


Рис. 3. Температурные зависимости намагниченности порошка Gd.

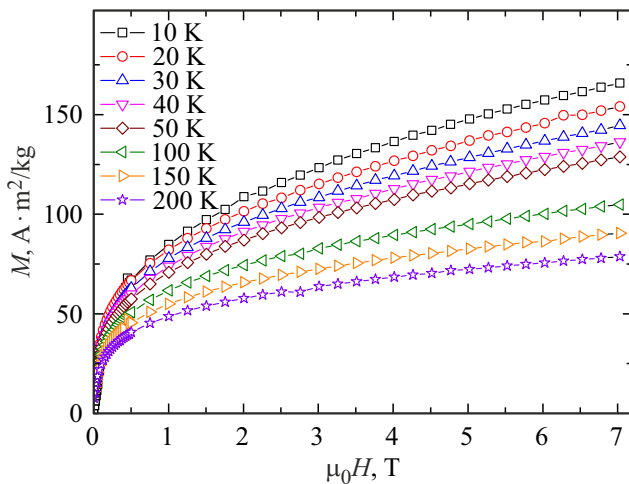


Рис. 4. Кривые намагничивания порошка Gd.

г.д.к.-Gd или г.п.у.-Gd [11], с фазовым переходом поверхностного Gd из парамагнитного состояния в состояние спинового стекла, которое обусловлено разориентацией спинов на поверхности частиц [12]. В частности, для г.п.у.-частиц Gd размером около 50 nm температура блокировки составляла примерно 35 K [13]. С учетом очень широкого разброса по размерам частиц в нашем порошке Gd, а также наличие высокой степени дефектности поверхности частиц вследствие условий их приготовления, ни одну из вышеперечисленных возможных причин возникновения особенностей на зависимостях $M(T)$ при $T < 50$ K нельзя исключить. Следует также отметить, что представленные на рис. 3 зависимости $M(T)$ свидетельствуют о том, что основной фазой микрочастиц Gd является гексагональный гадолиний, температура Кюри которого составляет 293 K.

Магнитные изотермы, с использованием которых было определено изменение магнитной части энтропии, были измерены с шагом по температуре 10 K при

изменении магнитного поля до 7 T. На рис. 4 в качестве примера показаны некоторые кривые $M(H)$.

Изменение магнитной части энтропии ΔS_M было определено по данным измерений магнитных изотерм на основе соотношения Максвелла

$$\Delta S_M = - \int_{H_2}^{H_1} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH, \quad (1)$$

где H — магнитное поле, M — намагниченность, T — температура. Температурная зависимость $\Delta S_M(T)$ для амплитуды изменения поля 7 T представлена на рис. 5. При температурах ниже 100 K наблюдается довольно резкий рост величины $-\Delta S_M(T)$. Максимальная величина изменения магнитной части энтропии $-\Delta S_M^{\max} = 5.2$ J/kgK при $T = 15$ K для $\Delta\mu_0 H = 7$ T, что значительно уступает аналогичному параметру для интерметаллических соединений на основе редкоземельных элементов и частиц Gd_2O_3 [8,9]. Однако ΔS_M^{\max} является не единственным важным показателем магнитокалорического материала, определяющим его эффективность. Другой значимой характеристикой выступает относительная мощность охлаждения (RCP) [14], которую определяют как произведение $-\Delta S_M^{\max}$ и разности температур ΔT_{FWHM} на половине высоты пика зависимости $-\Delta S_M(T)$:

$$RCP = -\Delta S_M^{\max} \Delta T_{FWHM}. \quad (2)$$

В нашем случае величину RCP можно оценить весьма приблизительно, сделав ряд допущений [15]. Будем считать, что величина $-\Delta S_M$ при $T = 15$ K соответствует пику на зависимости $-\Delta S_M(T)$, а пик является симметричным относительно этой температуры. Тогда половина ширины пика $-\Delta S_M(T)$ на его полувысоте равна 45 K. В результате получаем $RCP \approx 470$ J/kg. Данная величина RCP меньше, чем для чистого полукристаллического Gd вблизи температуры фазового

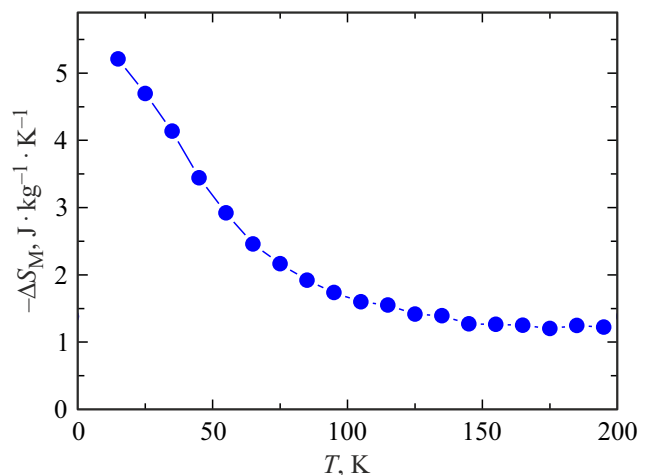


Рис. 5. Температурная зависимость изменения магнитной части энтропии порошка Gd. $\Delta\mu_0 H = 7$ T.

перехода 293 К ($RCP = 556 \text{ J/kg}$ для $\Delta\mu_0 H = 5 \text{ T}$) [16], но сравнима с аналогичным параметром для сложных оксидов редкоземельных элементов, рассматриваемых в качестве перспективного рабочего материала для устройств криогенного охлаждения [15].

В настоящий момент у нас нет однозначного ответа об источнике магнитокалорического эффекта (МКЭ) в исследованном порошке Gd в области криогенных температур. В наших образцах, как показали структурные исследования, могут присутствовать антиферромагнитные фазы Gd_2O_3 и GdH_2 , для которых температура Нееля составляет 2–3 К и 22 К соответственно [10,18]. Кроме того, возможен фазовый переход сильно деформированных аморфноподобных поверхностных частей частиц Gd из парамагнитного состояния в состояние спинового стекла при $T < 50 \text{ K}$. Любой из упомянутых фазовых переходов даст прирост магнитной части энтропии.

4. Заключение

В микрочастицах на основе Gd обнаружен достаточно высокий магнитокалорический эффект при криогенных температурах ($\Delta S_M^{\text{max}} = 5.2 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$ для $\Delta\mu_0 H = 7 \text{ T}$ при $T = 15 \text{ K}$). Его причину еще предстоит выяснить. С учетом того, что наибольшая величина ΔS_M наблюдается вблизи температуры фазового перехода [6], можно предположить, что основной вклад в МКЭ в данном случае вносят фазы оксида и гидрида гадолиния, температуры магнитного упорядочения которых находятся ниже 30 К, присутствие которых было обнаружено структурными исследованиями. Не стоит также исключать возможность фазового перехода из парамагнитного состояния в состояние спинового стекла, которое обусловлено разориентацией спинов на сильно деформированной поверхности частиц Gd.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-29-00025, <https://rscf.ru/project/23-29-00025/>.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] В.В. Соколовский, М.А. Загребин, В.Д. Бучельников, В.В. Марченков. ФММ **124**, 11, 1019 (2023).
- [2] R. Iglesias-Rey, A. Vieites-Prado, B. Argibay, F. Camposa, M. Vañobre-López, T. Sobrino, J. Rivas, J. Castillo. J. Appl. Biomed. **15**, 33 (2017).
- [3] О.В. Коплак, С.Н. Кашин, Д.В. Королев, М.В. Жидков, В.П. Пискорский, Р.А. Валеев, Р.Б. Моргунов. ФГТ **65**, 3, 424 (2023).
- [4] A.V. Svalov, A.V. Arkhipov, S.V. Andreev, D.S. Neznakhin, A. Larrañaga, G.V. Kurlyandskaya. Mater. Lett. **284**, 128921 (2021).
- [5] H. Zhang, R. Gimaev, B. Kovalev, K. Kamilov, V. Zverev, A. Tishin. Phys. B: Condens. Matter **558**, 65 (2019).
- [6] W. Liu, E. Bykov, S. Taskaev, M. Bogush, V. Khovaylo, N. Fortunato, A. Aubert, H. Zhang, T. Gottschall, J. Wosnitza, F. Scheibel, K. Skokov, O. Gutfleisch. Appl. Mater. Today **29**, 101624 (2022).
- [7] М.В. Утарбекова, М.А. Оршулевич, Д.С. Батаев, А.Г. Фазлитдинова, С.В. Таскаев. ФММ **124**, 11, 1086 (2023).
- [8] L. Li, M. Yan. J. Alloys Compd. **823**, 153810 (2020).
- [9] А.В. Свалов, И.В. Бекетов, А.Д. Максимов, А.И. Медведев, Д.С. Незнахин, А.В. Архипов, Г.В. Курляндская. ФММ **124**, 9, 806 (2023).
- [10] S. Hému, R.A. Cowley, R.C.C. Ward, M.R. Wells, L. Douysset, H. Ronnow. J. Phys.: Condens. Matter **12**, 5011 (2000).
- [11] T.P. Bertelli, E.C. Passamani, C. Larica, V.P. Nascimento, A.Y. Takeuchi, M.S. Pessoa. J. Appl. Phys. **117**, 203904 (2015).
- [12] A. Zelenáková, P. Hrubovčák, O. Kapusta, V. Zelenák, V. Franco. Appl. Phys. Lett. **109**, 122412 (2016).
- [13] X.G. Liu, D.Y. Geng, Q. Zhang, J.J. Jiang, W. Liu, Z.D. Zhang. Appl. Phys. Lett. **94**, 103104 (2009).
- [14] K.A. Gschneidner Jr., V.K. Pecharsky. Annu. Rev. Mater. Sci. **30**, 387 (2000).
- [15] J.-H. Jia, Y.-J. Ke, X.-X. Zhang, J.-F. Wang, L. Su, Y.-D. Wu, Z.-C. Xia. J. Alloys Compd. **803**, 992 (2019).
- [16] J. Shen, J.-F. Wu, J.-R. Sun. J. Appl. Phys. **106**, 083902 (2009).
- [17] A.E. Miller, F.J. Jelinek, K.A. Gschneidner, B.C. Gerstein. J. Chem. Phys. **55**, 2647 (1971).

Редактор К.В. Емцев