

01,05,13

Магнитокалорический эффект в порошке высокоэнтропийного сплава GdTbDyHoEr

© А.В. Свалов, Д.С. Незнахин, А.В. Архипов, С.В. Андреев, А.А. Юшков,
А.С. Русалина, 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 20 ноября 2024 г.

В окончательной редакции 7 декабря 2024 г.

Принята к публикации 11 декабря 2024 г.

В работе представлены результаты исследования структурных, магнитных и магнитокалорических свойств порошка высокоэнтропийного сплава GdTbDyHoEr, полученного разломом в шаровой мельнице быстрозакаленной нанокристаллической ленты данного сплава. При изменении температуры и внешнего магнитного поля в порошке реализуется магнитный фазовый переход между геликоидальным антиферромагнетиком и ферромагнетиком. Изменение магнитной части энтропии ΔS_M было определено на основе соотношения Максвелла по данным измерений магнитных изотерм. Максимальная величина ΔS_M наблюдается при температуре 178 К и для амплитуды изменения магнитного поля 9 Т составляет $12.1 \text{ Jkg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Ключевые слова: высокоэнтропийный сплав, кристаллическая структура, магнитные фазовые переходы, магнитокалорический эффект, хладоемкость.

DOI: 10.61011/FTT.2024.12.59598.313

1. Введение

Технология магнитного охлаждения в настоящее время рассматривается как перспективная альтернатива парогазовой технологии, обещающая снизить энергопотребление, уровень шума и механических колебаний, устранить использование озоноразрушающих газов. Магнитокалорический эффект (МКЭ), описывающий обратимое изменение температуры магнитного материала при воздействии изменяющегося магнитного поля, составляет основу магнитного охлаждения [1]. Активные исследования ведутся по поиску соответствующих магнитокалорических материалов, способных обеспечить большие величины адиабатического изменения температуры, изменения магнитной части энтропии и высокую хладоемкость [2]. Эти параметры во многом определяются величиной магнитного момента материала, типом магнитного фазового перехода (первого или второго рода), реализующегося в материале хладагента, а также особенностями этого перехода [2]. С точки зрения величины магнитного момента наиболее перспективными остаются тяжелые редкоземельные элементы [3].

Немаловажным фактором является механическая прочность рабочего тела магнитного холодильника, поэтому в последнее время при поиске новых эффективных магнитокалорических материалов все большее внимание уделяется высокоэнтропийным сплавам (ВЭС), обладающим улучшенными механическими свойствами [1,4]. Сравнительно недавно было показано, что пять и более металлических компонентов, взятых в равных мольных долях, могут образовывать однофазный кристаллический

сплав. При этом атомы разных типов располагаются в узлах кристаллической решетки случайным образом. ВЭС является разупорядоченным твердым раствором замещения, в котором для каждого типа атомов дальний порядок отсутствует. Неупорядоченное положение всех атомов в узлах кристаллической решетки приводит к повышенной конфигурационной энтропии такой фазы, именно этим и обусловлено название таких сплавов [5]. Исследования магнитокалорических свойств ВЭС на основе тяжелых редкоземельных элементов продемонстрировали перспективность данных материалов для магнитного охлаждения [6]. Кроме присущей тяжелым редкоземельным элементам большой величины изменения магнитной части энтропии этому способствует и наличие в некоторых из них двух последовательных магнитных фазовых переходов при уменьшении температуры: парамагнетик — геликоидальный антиферромагнетик и геликоидальный антиферромагнетик — ферромагнетик [7–9]. В присутствии внешнего магнитного поля при изменении температуры в этих элементах реализуется последовательность магнитных фазовых переходов между рядом разнообразных магнитных фаз [10]. Следствием этого является широкий максимум на температурной зависимости изменения магнитной части энтропии и увеличение хладоемкости [11]. В настоящее время предпринимаются попытки повысить эффективность МКЭ в высокоэнтропийных сплавах на основе тяжелых редкоземельных элементов путем варьирования их элементного состава [11–13].

Эффективность магнитного холодильника определяется не только материалом его рабочего тела, но и

формой, в которой он представлен. Порошок обладает дополнительными преимуществами как с точки зрения эффективности теплопередачи, так и конструирования конкретных устройств. Однако относительно магнитокалорических свойств материала в порошкообразном состоянии имеются различные данные. В частности, на примере гадолиния было показано, что порошок может как практически не уступать по свойствам объемным образцам [14], так и существенно им проигрывать [15].

Настоящая работа посвящена сравнительному исследованию особенностей кристаллической структуры, магнитных и магнитокалорических свойств порошка высокоэнтропийного сплава GdTbDyHoEr.

2. Методика исследований

Порошок GdTbDyHoEr был получен в результате размола быстрозакаленной нанокристаллической ленты данного сплава в среде этилового спирта в течение 10 hours. Соотношение масс стальных шаров и размываемой ленты было 66:1. Лента GdTbDyHoEr была сформирована быстрой закалкой путем разлива полученного индукционной плавкой сплава GdTbDyHoEr на поверхность вращающегося медного диска. Компоненты сплава были взяты в равных мольных долях. Линейная скорость вращения закалочной поверхности диска составляла 40 m/s. Полученная лента имела ширину 1 mm и толщину 30 μm .

Структура порошков исследовалась с помощью рентгенофазового анализа (дифрактометр PHILIPS X'PERT PRO (излучение Cu- K_{α})) и просвечивающей электронной микроскопии (микроскоп JEM-2100). Магнитные измерения проводились на измерительном комплексе PPMS DynaCool 9T.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены изображения частиц порошка, полученные с помощью оптического микроскопа (a) и просвечивающей электронной микроскопии (b), а также Фурье-обработка снимка высокого разрешения (c). Видно, что это частицы неправильной формы, с большим разбросом по размеру от десятков микрон до десятков нанометров. Наиболее крупные частицы, составляющие основной объем порошка, имеют форму чешуек или хлопьев, что, видимо, обусловлено тем, что исходным материалом для размола являлась лента. Частицы разных размеров могут объединяться в конгломераты.

Рентгенофазовый анализ показал, что частицы порошка GdTbDyHoEr имеют гексагональную структуру (пространственная группа $P63/mmc$). При этом наилучшее совпадение эксперимента и расчёта получилось для параметров решётки $a = 3.6029(10)$ Å и $c = 5.66901(46)$ Å (рис. 2, вставка), что хорошо соотносится как с рассчитанными, так и экспериментальными данными, приведенными для аналогичного сплава в работе [11].

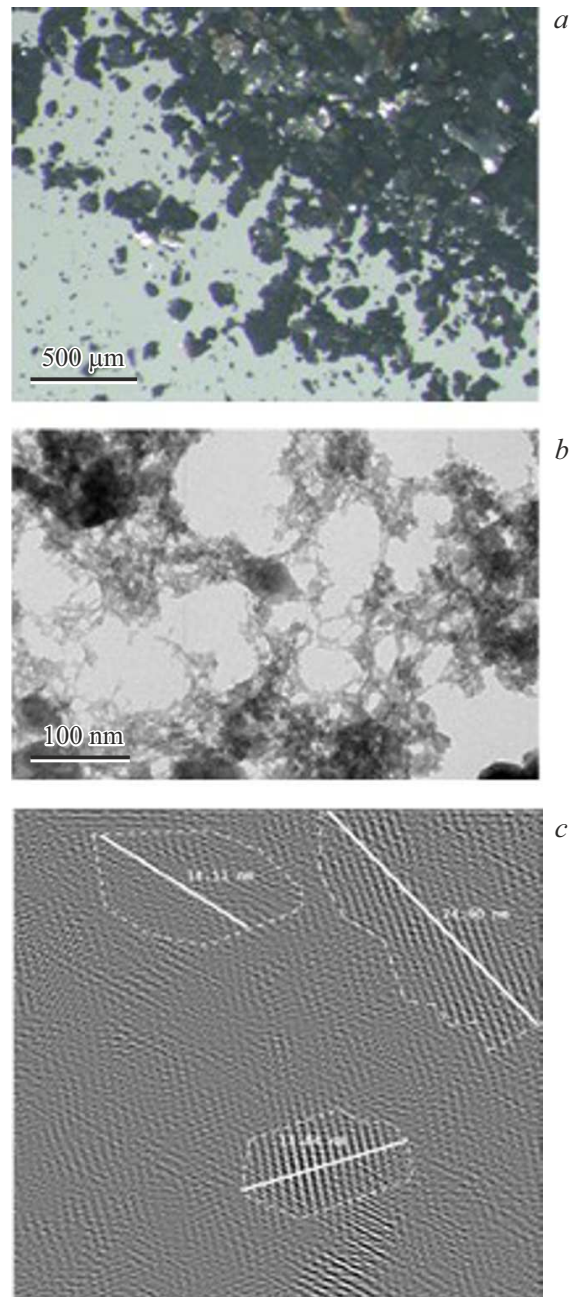


Рис. 1. Изображения частиц порошка GdTbDyHoEr, полученные с помощью оптического микроскопа (a) и просвечивающей электронной микроскопии (b), Фурье-обработка снимка высокого разрешения (c).

На дифрактограммах также присутствуют линии малой интенсивности, не относящиеся к основной фазе GdTbDyHoEr. Как правило, их связывают с твердым раствором редкоземельных элементов с симметрией $Fm-3m$ [16]. Вероятное присутствие такой фазы в исследованных порошках было учтено при рентгенофазовом анализе (рис. 2, вставка). Две линии неустановленной фазы (вертикальные линии на вставке рис. 2) могут быть следствием образования оксидов или гидридов редких

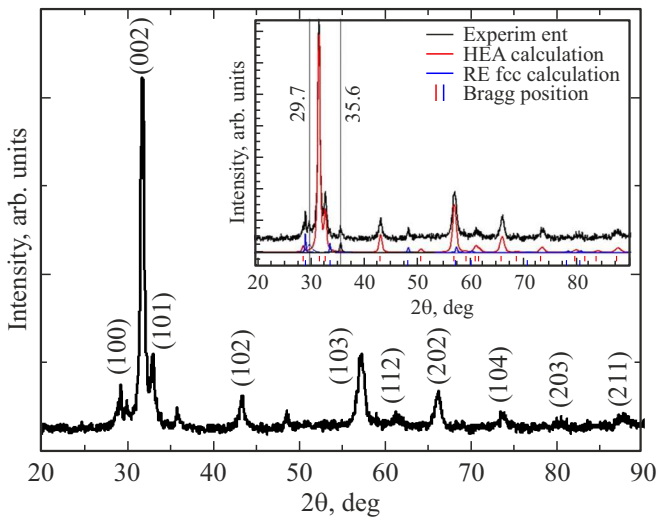


Рис. 2. Дифрактограмма порошка Gd Tb Dy Ho Er. На вставке показаны результаты обработки экспериментальной дифрактограммы с учетом фаз высокоэнтропийного сплава Gd Tb Dy Ho Er (HEA calculation) и твердого раствора редкоземельных элементов с симметрией $Fm-3m$ (RE fcc calculation); вертикальными линиями обозначены линии, соответствующие неустановленной фазе.

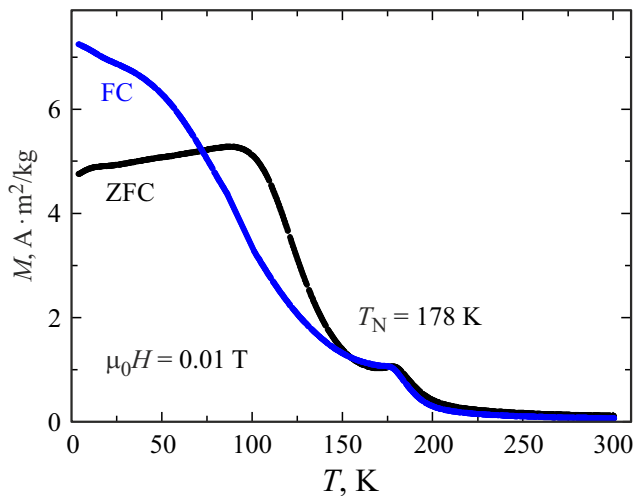


Рис. 3. Температурные зависимости намагниченности порошка Gd Tb Dy Ho Er, измеренные по методике ZFC-FC при $\mu_0 H = 0.01$ Т.

земель, учитывая способ приготовления порошка [13]. При этом относительное содержание фазы высокоэнтропийного сплава Gd Tb Dy Ho Er составляет примерно 95%.

Обращает на себя внимание интенсивная линия (002), что, скорее всего, говорит о том, что предпочтительной является ориентация кристаллитов, при которой базисная плоскость параллельна поверхности частиц (чешуек). С использованием этой линии был определен средний размер кристаллитов с помощью формулы Шеррера, он составил 26 ± 3 nm. Оценки показали, что содержание примесей не превышает 5 wt.%.

На рис. 3 показаны температурные зависимости намагниченности $M(T)$ порошка Gd Tb Dy Ho Er, измеренные в поле $\mu_0 H = 0.01$ Т по методике ZFC-FC (охлаждение в нулевом поле или охлаждение в магнитном поле заданной величины). Вид кривой FC напоминает поведение аналогичной зависимости $M(T)$ для Tb, Dy, Er и Ho, в которых при понижении температуры наблюдаются два последовательных магнитных фазовых перехода: переход из парамагнитного состояния (ПМ) в состояние геликоидального антиферромагнетика (ГАФМ) и спин-переориентационный переход из состояния ГАФМ в ферромагнитное состояние (ФМ) [7,17]. Первый переход относится к фазовым переходам второго рода, а температура $T_N = 178$ К, при которой на зависимости $M(T)$ наблюдается локальный максимум (рис. 3), близка к температуре Нееля для диспрозия $T_N = 179$ К [7,9], а также значениям T_N для объемных образцов сплава Gd Tb Dy Ho Er [6,11]. Быстрый рост намагниченности при $T_N < 150$ К есть следствие фазового перехода ГАФМ-ФМ [7,17]. Температурный гистерезис в интервале $70 < T < 150$ К подтверждает, что данный переход относится к фазовым переходам первого рода.

Хорошо известно, что внешнее магнитное поле оказывает влияние на особенности данных магнитных фазовых переходов. На монокристаллических образцах тяжелых редкоземельных элементов было показано, что при ориентации внешнего магнитного поля в базисной плоскости кристалла температура фазового перехода ГАФМ-ФМ сдвигается в область более высоких температур, а перехода ПМ-ГАФМ — в область низких температур. При некоторой критической величине поля состояние ГАФМ не реализуется, и образец при понижении температуры сразу переходит из парамагнитного состояния в ферромагнитное [7,17]. Для исследованного порошка Gd Tb Dy Ho Er величина такого критического поля оказалась примерно равна 1.6 Т, как следует из рис. 4, на котором показаны зависимости $M(T)$, измеренные при охлаждении образца в присутствии разного по величине магнитного поля.

Наличие метамагнитного фазового перехода ГАФМ-ФМ, индуцированного внешним магнитным полем, подтверждается и особенностями на кривых намагничивания, измеренных при разных температурах. На рис. 5 показаны некоторые зависимости $M(H)$. В интервале температур примерно от 120 до 170 К на кривых намагничивания линейный участок в малых полях сменяется более быстрым увеличением намагниченности M в больших полях. Локальные максимумы на зависимостях $M(T)$ (рис. 3) и перегибы на зависимостях $M(H)$ (рис. 5) для порошка Gd Tb Dy Ho Er выражены менее ярко, чем это наблюдается на соответствующих зависимостях для монокристаллических образцов тяжелых редкоземельных элементов [7,17]. Величина критического поля, в котором происходит разрушение ГАФМ-структуры, зависит от ориентации магнитного поля относительно кристаллографических осей [7]. Поэтому поликристаллическая природа частиц исследованного порошка Gd Tb Dy Ho Er

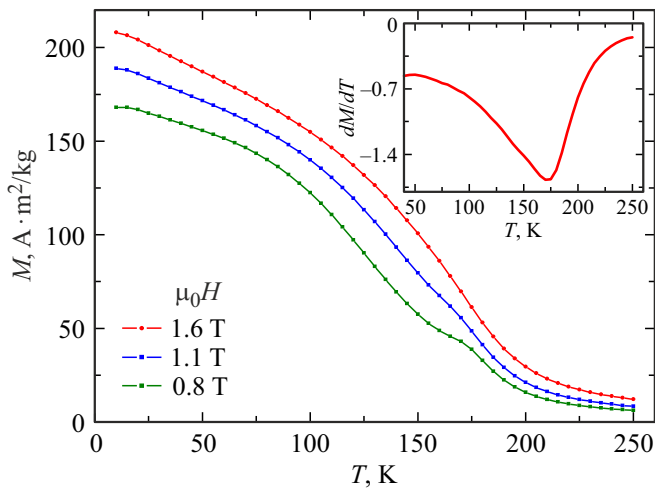


Рис. 4. Температурные зависимости намагниченности порошка GdT_bDyHoEr, измеренные при охлаждении образца в присутствии разного по величине магнитного поля. На вставке показана температурная зависимость производной dM/dT для $\mu_0H = 1.6$ Т.

обуславливает сглаженность перегибов на зависимостях $M(H)$. Кроме того, в отличие от чистых редкоземельных элементов, случайное распределение магнитных редкоземельных атомов по узлам решетки в высокоэнтропийном сплаве приводит к возникновению сложного магнетизма в этих неупорядоченных твердых растворах. Механизм косвенного обмена за счет взаимодействия Рудермана–Киттеля–Касуи–Йосиды (РККИ) может формировать различные магнитные состояния [12], что провоцирует размытую по температуре и величине магнитного поля череду фазовых переходов между рядом разнообразных магнитных фаз [10,18].

С использованием магнитных изотерм, часть которых показана на рис. 5, *a*, на основе соотношения Максвелла было определено изменение магнитной части энтропии ΔS_M :

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

где H — магнитное поле, M — намагниченность, T — температура. На рис. 6 представлены температурные зависимости $-\Delta S_M(T)$ порошка GdT_bDyHoEr для различных амплитуд изменения внешнего поля $\Delta\mu_0H$.

Видно, что при $\Delta\mu_0H < 3$ Т на кривых $-\Delta S_M(T)$ наблюдается локальный минимум при $T \sim 165$ К. Подобный характер зависимостей наблюдали для редкоземельных элементов, в частности, для Dy и Tm [7]. Пик вблизи T_N связан с тем, что происходит выделение тепла вследствие возрастания степени магнитного порядка под действием внешнего магнитного поля при парапроцессе и уменьшения энтропии магнитной подсистемы, что в свою очередь приводит к возрастанию энтропии кристаллической решетки. При более низких температурах

внешнее поле способствует не только увеличению степени магнитного порядка, но и разрушению антиферромагнитной структуры, что сопровождается поглощением тепла. В интервале температур от T_N до 165 К эффект

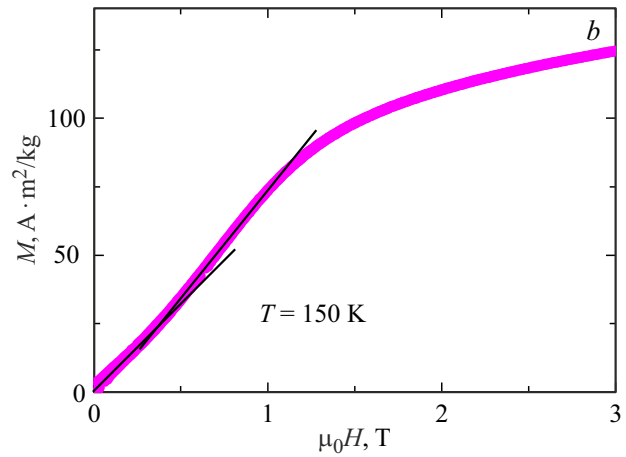
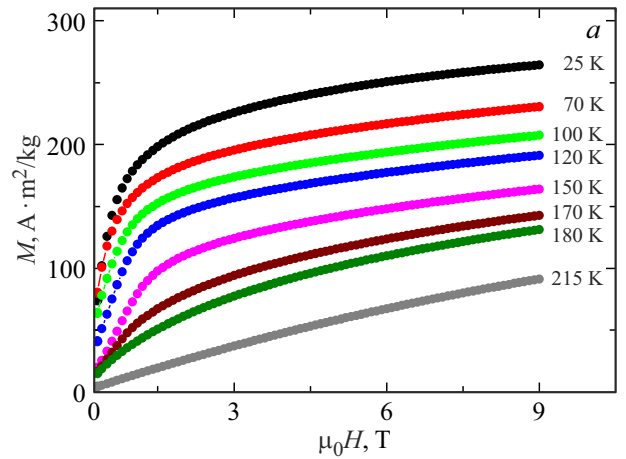


Рис. 5. Кривые намагничивания порошка GdT_bDyHoEr, измеренные при разных температурах (*a*). Более подробный вид части кривой намагничивания, измеренной при $T = 150$ К (*b*).

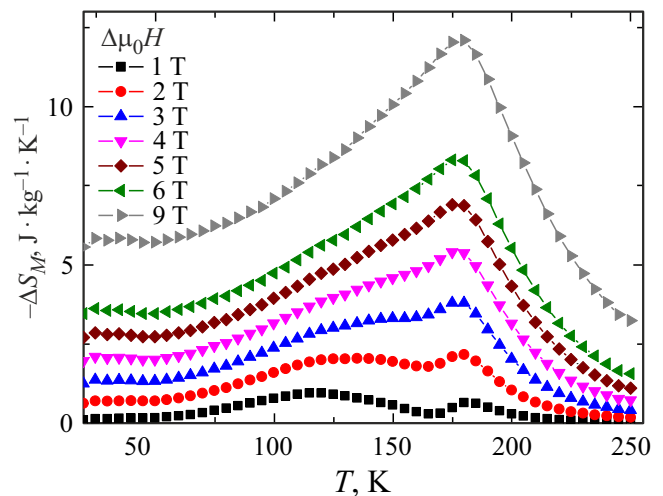


Рис. 6. Температурная зависимость изменения магнитной части энтропии порошка GdT_bDyHoEr.

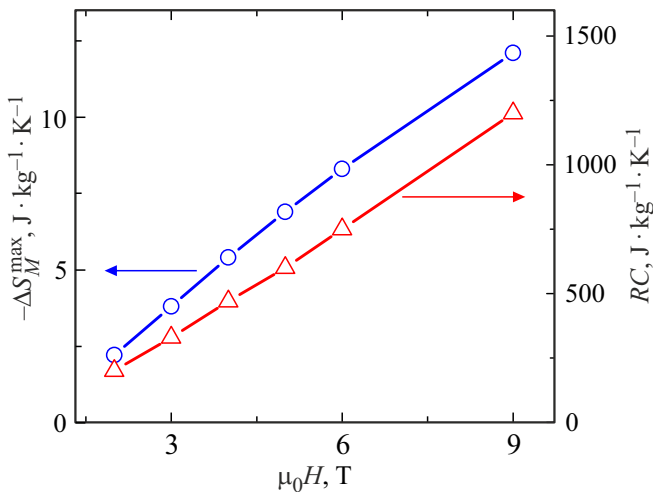


Рис. 7. Полевые зависимости изменения магнитной части энтропии $-\Delta S_M^{\max}$ и хладоемкости RC порошка $Gd Tb Dy Ho Er$.

разрушающего действия поля преобладает, что приводит к уменьшению величины $-\Delta S_M(T)$. При дальнейшем понижении температуры увеличение степени порядка в результате воздействия поля на разрушающуюся антиферромагнитную структуру становится преобладающим, и $-\Delta S_M(T)$ снова увеличивается. При $\Delta\mu_0 H \geq 3$ Т поле подавляет образование фазы ГАФМ, поэтому при понижении температуры реализуется фазовый переход ПМ-ФМ, минуя фазу ГАФМ, а зависимость $-\Delta S_M(T)$ приобретает типичный для такого фазового перехода вид с одним максимумом. Отметим также, что для порошка $Gd Tb Dy Ho Er$ вблизи минимума около 165 К зависимость $-\Delta S_M(T)$ не меняет знак, как это наблюдалось для объемных образцов сплава $Gd Tb Dy Ho Er$ при $\Delta\mu_0 H \leq 2$ Т в узком интервале температур (отрицательный МКЭ) [6].

Другой значимой характеристикой магнитокалорического материала выступает хладоемкость (RC), показывающая количество теплоты, передаваемое при охлаждении 1 kg материала за один термодинамический цикл при определенном изменении магнитного поля [19,20]. Величина RC рассчитывается в процессе интегрирования как площадь под кривой $-\Delta S_M(T)$. При этом пределами интегрирования служат температуры на половине высоты пика:

$$RC = \int_{T_1}^{T_2} |\Delta S_M(T)| dT, \quad (2)$$

где T_1 и T_2 — температуры, соответствующие величине $-\Delta S_M(T)$ на половине высоты пика. Полевые зависимости RC и $-\Delta S_M^{\max}$ представлены на рис. 7.

В работе [6] приведены данные для $-\Delta S_M^{\max}$ ($8.6 J kg^{-1} \cdot K^{-1}$) и хладоемкости RC ($627 J kg^{-1}$) при $\Delta\mu_0 H = 5$ Т для объемного образца сплава $Gd Tb Dy Ho Er$. Полученная для исследованного порошка $Gd Tb Dy Ho Er$ величина $-\Delta S_M^{\max}$ ($6.9 J kg^{-1} \cdot K^{-1}$) за-

метно уступает параметру объемного образца, но по величине хладоемкости RC ($600 J kg^{-1}$) порошок аналогичен объемному образцу. Магнитные системы на основе современных постоянных магнитов создают поля до 2 Т [20]. Поэтому с точки зрения практических применений важны величины параметров, характеризующих магнитокалорический материал, при $\Delta\mu_0 H \leq 2$ Т. Так для гранулированного порошка Gd была получена величина $-\Delta S_M^{\max} = 5 J kg^{-1} \cdot K^{-1}$ при $\Delta\mu_0 H = 2$ Т [14], что в два раза превосходит аналогичную величину для порошка $Gd Tb Dy Ho Er$ (рис. 7). Однако величина $RC = 200 J kg^{-1}$ не уступает данному параметру для фольги Gd толщины 0.215 mm, полученной холодной прокаткой [21].

4. Заключение

Исследован порошок высокоэнтропийного сплава $Gd Tb Dy Ho Er$, полученный размолотом в шаровой мельнице быстрозакаленной ленты данного сплава. Он обладает гексагональной структурой, средний размер кристаллитов составляет примерно 26 nm. При понижении температуры в порошке последовательно реализуются магнитные фазовые переходы парамагнетик–геликоидальный антиферромагнетик–ферромагнетик. Температура Нееля составляет 178 К. При $T < T_N$ внешнее магнитное поле индуцирует метамагнитный переход ГАФМ-ФМ. Наличие магнитных фазовых переходов, осуществляющихся через формирование различных промежуточных магнитных фаз, температурный диапазон существования которых зависит от величины внешнего магнитного поля, является причиной большой величины хладоемкости, которая не уступает аналогичной величине для фольги Gd , полученной холодной прокаткой. Таким образом, порошок высокоэнтропийного сплава $Gd Tb Dy Ho Er$ может рассматриваться как перспективный материал для рабочего тела магнитного холодильника.

Благодарности

Авторы благодарят А.И. Медведева и И.В. Бекетова за сотрудничество.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-29-00199, <https://rscf.ru/project/24-29-00199/>.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J.Y. Law, V. Franco. *J. Mater. Res.* **38**, 37 (2023).
- [2] В.В. Соколовский, М.А. Загребин, В.Д. Бучельников, В.В. Марченков. *ФММ* **124**, 11, 1019 (2023).

- [3] С.Н. Кашин, О.В. Коплак, Р.А. Валеев, В.П. Пискорский, М.В. Бурканов, Р.Б. Моргунов. ФТТ **65**, 5, 782 (2023).
- [4] А.С. Рогачев. ФММ **121**, 8, 807 (2020).
- [5] J.-W. Yeh, S.-K. Chen, S.J. Lin, J.-Y. Gan, T.-S. Chin, T.-T. Shun, C.-H. Tsau, S.-Y. Chang. Adv. Eng. Mater. **6**, 299 (2004).
- [6] Y. Yuan, Y. Wu, X. Tong, H. Zhang, H. Wang, X.J. Liu, L. Ma, H.L. Suo, Z.P. Lu. Acta Mater. **125**, 481 (2017).
- [7] А.С. Андреев, К.П. Белов, С.А. Никитин, А.М. Тишин. УФН **158**, 4, 553 (1898).
- [8] R.R. Gimaev, V.I. Zverev, V.D. Mello. J. Magn. Magn. Mater. **505**, 166781 (2020).
- [9] V.I. Zverev, R.R. Gimaev, A.S. Komlev, B.B. Kovalev, F.G. Queiroz, V.D. Mello. J. Magn. Magn. Mater. **524**, 167593 (2021).
- [10] R.R. Gimaev, A.S. Komlev, A.S. Davydov, B.B. Kovalev, V.I. Zverev. Crystals **11**, 82 (2021).
- [11] L. Wang, Z. Lu, H. Guo, Y. Wu, Y. Zhang, R. Zhao, S. Jiang, X. Liu, H. Wang, Z. Fu, J. Zhao, D. Ma, Z. Lu. J. Alloys Compd. **960**, 170901 (2023).
- [12] S.A. Uporov, S.Kh. Estemirova, E.V. Sterkhov, I.A. Balyakin, A.A. Rempel. Intermetallics **151**, 107678 (2022).
- [13] S.A. Uporov, E.V. Sterkhov, I.A. Balyakin, V.A. Bykov, I.S. Sipatov, A.A. Rempel. Intermetallics **165**, 108121 (2024).
- [14] S. Wolf, T.M. Riedemann, J. Barclay, J. Holladay, I.E. Anderson, J. Cui. Powder Tech. **359**, 331 (2020).
- [15] A.V. Svalov, A.V. Arkhipov, S.V. Andreev, D.S. Neznakhin, A. Larrañaga, G.V. Kurlyandskaya. Mater. Lett. **284**, 128921 (2021).
- [16] A.E. Curzon, H.G. Chlebek. J. Phys. F: Metal Phys. **3**, 1 (1973).
- [17] С.А. Никитин. Магнитные свойства редкоземельных металлов и их сплавов. Изд-во МГУ, М. (1989). 248 с.
- [18] O. Koplak, R. Morgunov, R. Medapalli, E.E. Fullerton, S. Mangin. Phys. Rev. B **102**, 134426 (2020).
- [19] А.М. Тишин, Y.I. Spichkin. The Magnetocaloric Effect and Its Applications. Series in Condensed Matter Physics. Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia (2003). 475 p.
- [20] A. Kitanovski. Adv. Energy Mater. **10**, 1903741 (2020).
- [21] S.V. Taskaev, V.D. Buchelnikov, A.P. Pellenen, M.D. Kuz'min, K.P. Skokov, D.Yu. Karpenkov, D.S. Bataev, O. Gutfleisch. J. Appl. Phys. **113**, 17A933 (2013).

Редактор Т.Н. Василевская