

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.638.5

МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ И НАМАГНИЧЕННОСТЬ ГАДОЛИНИЯ В КВАЗИСТАЦИОНАРНЫХ И ИМПУЛЬСНЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ ДО 40 кЭ

© 2022 г. А. П. Каманцев^{a, *}, В. В. Коледов^a, В. Г. Шавров^a, Л. Н. Бутвина^b,
А. В. Головчан^c, В. И. Вальков^c, Б. М. Тодрис^c, С. В. Таскаев^{d, e}

^aИнститут радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,
ул. Моховая, 11, корп. 7, Москва, 125009 Россия

^bИнститут общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Научный центр волоконной оптики
им. Е.М. Дианова, ул. Вавилова, 38, Москва, 119333 Россия

^cГУ «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина», ул. Р. Люксембург, 72, Донецк, 283072 ДНР

^dЧелябинский государственный университет, ул. Братьев Кашириных, 129, Челябинск, 454001 Россия

^eЮжно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет),
просп. Ленина, 76, Челябинск, 454080 Россия

*e-mail: kaman4@gmail.com

Поступила в редакцию 17.11.2021 г.

После доработки 22.11.2021 г.

Принята к публикации 27.11.2021 г.

Целью настоящей работы является отработка новых экспериментальных методов исследования магнитных и термодинамических свойств твердотельных магнитных материалов вблизи фазовых переходов в условиях сильных магнитных полей на примере поликристаллического Gd. Магнитокалорический эффект и намагниченность образцов Gd вблизи комнатной температуры в квазистационарных и импульсных магнитных полях до 40 кЭ измеряли одновременно при помощи двух различных методов. В работе приводится сравнение результатов экспериментов, полученных разными методами, а также оценка влияния вихревых токов на результаты. Максимальное полученное значение магнитокалорического эффекта в образцах Gd составило $\Delta T = 7.3$ К при $T_0 = 299.3$ К в импульсном магнитном поле 40 кЭ.

Ключевые слова: магнитокалорический эффект, сильные магнитные поля, гадолиний

DOI: 10.31857/S0015323022040064

ВВЕДЕНИЕ

Во всем мире активно ведется разработка новой технологии охлаждения на основе магнитных твердотельных материалов с фазовыми переходами, демонстрирующими магнитокалорический эффект (МКЭ) [1]. Публикация 1976 г. о применении чистого Gd в качестве материала рабочего тела в прототипе магнитного холодильника, работающего при комнатной температуре, вызвала большой интерес к исследованию МКЭ [2]. Чистый Gd остается рабочим материалом в большинстве прототипов магнитных холодильников и сегодня [1, 3], либо используются его производные соединения [4–8]. Максимальные значения МКЭ в Gd наблюдаются вблизи температуры Кюри $T_C \approx 293$ К. Наиболее цитируемой работой по прямому измерению МКЭ в монокристалле Gd является [9], в которой значение $\Delta T = 15.4$ К было получено в импульсном магнитном поле 75 кЭ. Из-

мерения МКЭ в высокочистых поликристаллических образцах Gd дают значения $\Delta T = 5$ К в квазистационарном (КС) магнитном поле 18 кЭ [10] и $\Delta T = 19.5$ К в КС магнитном поле 140 кЭ [11] вблизи температуры Кюри. Однако результаты измерений МКЭ сильно зависят от химической чистоты образцов Gd. Для сравнения, на описанных ниже поликристаллических образцах Gd получены значения $\Delta T = 4$ К в КС поле 18 кЭ в работе [12] и $\Delta T = 17.7$ К в КС поле 140 кЭ в работе [13]. Максимальное известное значение МКЭ, полученное на поликристаллическом Gd, составило $\Delta T = 63$ К в импульсном магнитном поле 550 кЭ [14].

Важной экспериментальной задачей является точное измерение температуры твердотельных магнитных материалов в КС и импульсных магнитных полях в условиях сильных электромагнитных помех. Для экспериментов в сильных импульсных магнитных полях использовали новый метод бесконтактного измерения температуры на

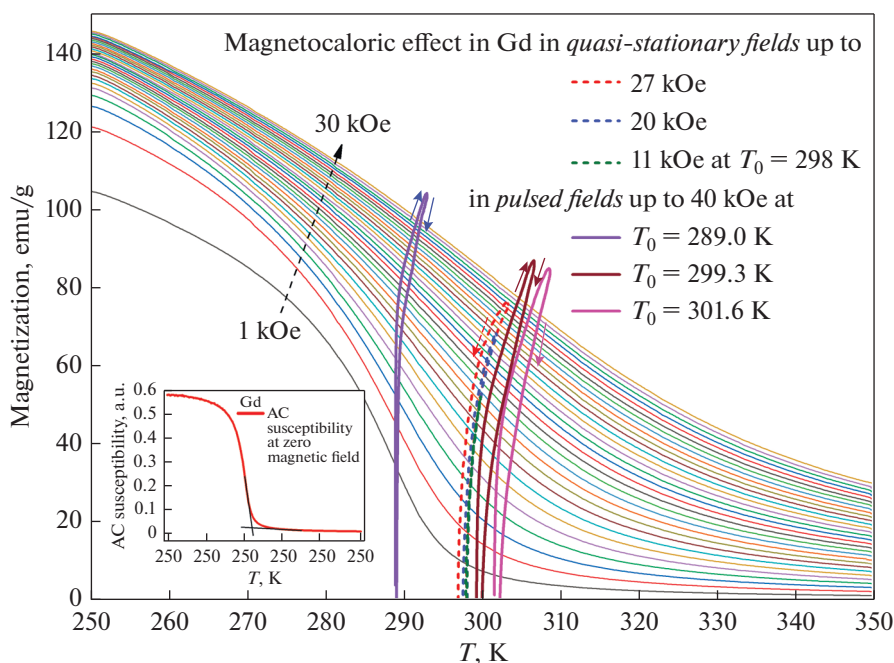


Рис. 1. Температурные зависимости намагниченности образца Gd в интервале температур 250–350 К в постоянных магнитных полях от 1 до 30 кЭ с шагом в 1 кЭ (тонкие кривые). Поверх кривых, полученных в постоянных полях, нанесены результаты $M(T)$ одновременных измерений МКЭ и намагниченности в КС (штриховые кривые) и импульсных (сплошные кривые) магнитных полях. На вставке: температурная зависимость магнитной восприимчивости образца Gd по переменному току в нулевом магнитном поле.

основе ИК волоконно-оптического датчика температуры (ВОДТ) [15, 16]. ВОДТ создан на основе оптического волокна среднего ИК-диапазона (5–15 мкм) из соединения $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$ ($0 < x < 1$) [17, 18] и узкозонного полупроводникового фоторезистора из CdHgTe , охлаждаемого жидким азотом (77 К), в качестве детектора [19]. ВОДТ хорошо защищен от воздействия электромагнитных помех, причем постоянная времени фоторезистора составляет не более 1 мкс. ВОДТ использовали для прямых измерений МКЭ в образцах Gd в импульсных магнитных полях до 40 кЭ, при этом одновременно измеряли намагниченность образцов индукционным методом, подробно описанным в [20]. Кроме того, проводили одновременные измерения МКЭ и намагниченности образцов Gd в КС магнитных полях [21], при этом температуру образцов измеряли с помощью платиновых терморезисторов, а намагниченность — с помощью двух дифференциальных датчиков Холла. Впервые подобный метод измерения намагниченности был представлен в [22].

Таким образом, в настоящей работе сравниваются результаты одновременных измерений МКЭ и намагниченности образцов Gd, полученные разными методами в магнитных полях с разными скоростями развертки: КС (2 кЭ/с) и импульсном (10 кЭ/мс).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Температурные зависимости намагниченности образцов Gd в постоянных магнитных полях от 1 до 30 кЭ с шагом в 1 кЭ были получены с помощью вибрационного магнитометра VersaLab Quantum Design в диапазоне температур 250–350 К (рис. 1). Температура Кюри исследованных образцов Gd составила $T_C = 293.6$ К — это значение получено экстраполяцией температурной зависимости магнитной восприимчивости по переменному току в нулевом магнитном поле. (вставка на рис. 1). Кроме того, на рис. 1 представлены (в виде толстых кривых) зависимости намагниченности от температуры $M(T)$, полученные из одновременных измерений МКЭ и намагниченности в КС (штриховые кривые) и в импульсных (сплошные кривые) магнитных полях.

В первом случае эксперименты проводили в КС магнитных полях биттеровского электромагнита E-150 [23] при медленном включении/выключении магнитного поля (2 кЭ/с) при начальной температуре $T_0 = 298$ К. Изменение температуры образца Gd в этой серии экспериментов измеряли с помощью платинового терморезистора (100 Ом), а намагниченность — с помощью дифференциальных датчиков Холла [21]. В увеличенном масштабе зависимости $M(T)$, полученные при намагничивании образца Gd в КС магнитных полях до 11 кЭ, 20 кЭ и 27 кЭ, представлены на

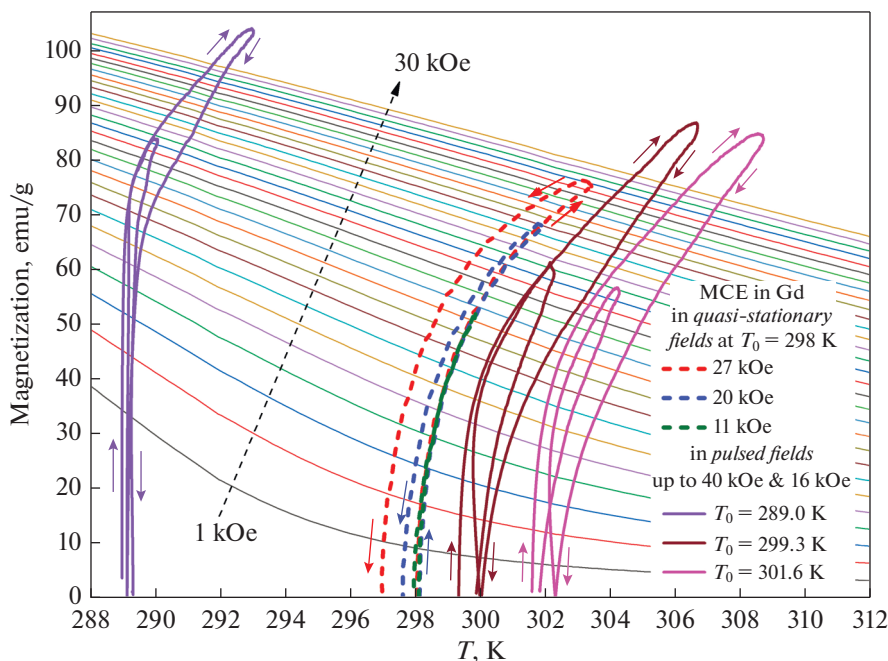


Рис. 2. То же, что на рис. 1 в сокращенном интервале температур 288–312 К. Кроме того, добавлены кривые от обратной полуволны импульсного магнитного поля до 16 кЭ (сплошные кривые).

рис. 2 (штриховые кривые). Данные кривые хорошо согласуются с температурными зависимостями намагниченности в различных постоянных магнитных полях от 1 до 30 кЭ (тонкие кривые, рис. 2).

Максимальный зарегистрированный МКЭ в этой серии экспериментов составил $\Delta T = 5.3$ К при $T_0 = 298$ К в КС магнитном поле 27 кЭ. Относительно низкое значение МКЭ в данном случае объясняется интенсивной теплопередачей от образца Gd в окружающую среду во время эксперимента, так как магнитное поле биттеровского электромагнита изменялось со скоростью всего 2 кЭ/с. Именно интенсивный теплообмен объясняет тот факт, что красная штриховая кривая на рис. 2 (соответствует КС магнитному полю до 27 кЭ) заканчивается на 1 К ниже начальной температуры.

Во втором случае эксперименты проводили в импульсных магнитных полях до 40 кЭ при разных начальных температурах. Измерение изменения температуры образца Gd в этой серии экспериментов проводили с помощью ВОДТ [15, 16], а измерения намагниченности – индукционным методом [20]. Кривые $M(T)$, полученные при начальных температурах 289, 299.3, 301.6 К в импульсных магнитных полях до 40 кЭ, представлены на рис. 2 (сплошные кривые). Данные кривые также хорошо согласуются с температурными зависимостями намагниченности в различных постоянных магнитных полях от 1 до 30 кЭ (рис. 2). Следует отметить, что импульс магнитного поля имел обратную полуволну в 16 кЭ, что приводило

к появлению небольшой вторичной петли на зависимости $M(T)$ (рис. 2).

Отдельно полевые зависимости МКЭ и намагниченности образца Gd при различных начальных температурах в импульсном магнитном поле до 40 кЭ показаны на рис. 3а и 3б соответственно. Для сравнения в импульсном магнитном поле 27 кЭ (рис. 3а): $\Delta T = 4.8$ К при $T_0 = 299.3$ К (против 5.3 К при $T_0 = 298$ К в КС поле). Максимальный МКЭ, зарегистрированный в этой серии экспериментов, составил $\Delta T = 7.3$ К при $T_0 = 299.3$ К в импульсном поле 40 кЭ (рис. 3а).

Полученные при одинаковых начальных температурах значения МКЭ в импульсных магнитных полях будут несколько выше, чем в квазистационарных, так как отличаются лучшей адиабатичностью. Магнитное поле импульсного соленоида изменялось со скоростью ~ 10 кЭ/мс, и образец Gd не успевал отдать какую-либо ощутимую часть тепла от МКЭ в окружающую среду за время эксперимента (10 мс). Однако за счет дополнительного разогрева проводящего образца Gd токами Фуко, возникающими на его поверхности в быстроизменяющемся магнитном поле, его конечная температура в импульсных экспериментах будет выше начальной на 0.1–0.5 К (рис. 3а). Соответствующую теоретическую оценку [24] можно сделать, используя соотношение

$$Q_e \sim \frac{\pi^2 d^2 B_m}{16 \Omega \rho} \left(\frac{dB}{dt} \right). \quad (1)$$

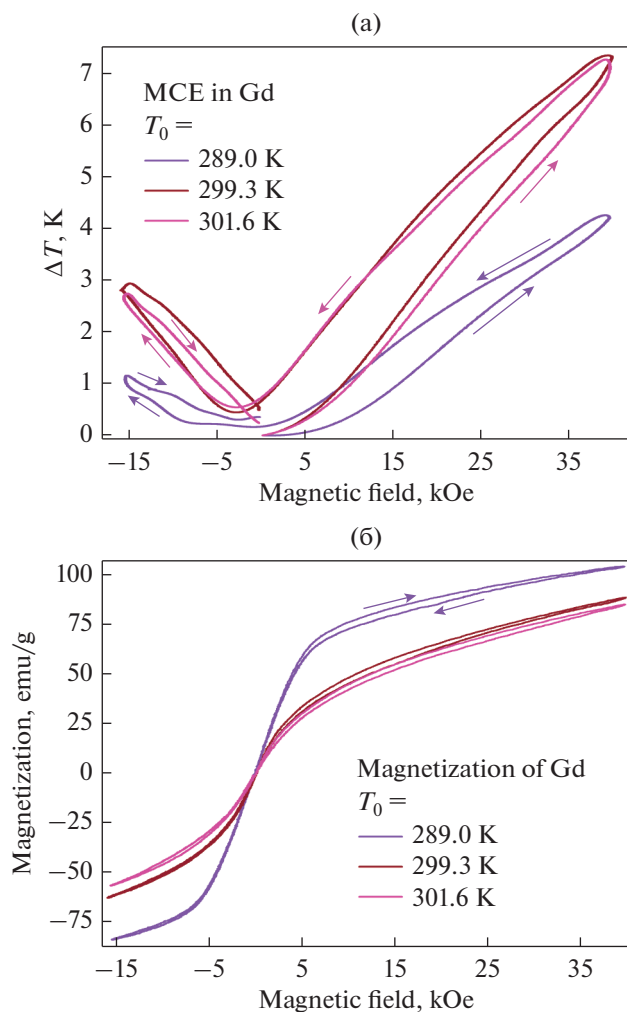


Рис. 3. Полевые зависимости (а) МКЭ и (б) намагниченности образца Gd при разных начальных температурах в импульсном магнитном поле до 40 кЭ.

Принимая для оценки скорость изменения магнитной индукции $dB/dt = 1$ Тл/мс, максимальную индукцию поля $B_m = 4$ Тл для образца в виде диска диаметром $d = 5$ мм из чистого Gd с плотностью $\rho = 7900$ кг/м³, удельным электропроводлением $\Omega = 130 \times 10^{-8}$ Ом · м при $T_0 = 298$ К [25], получим с учётом обратной полувольны магнитного поля удельную теплоту, вызванную вихревыми токами, на уровне $Q_e = 33$ Дж/кг (1). Удельная теплоемкость Gd составляет $C = 270$ Дж/(кг · К) при $T_0 = 298$ К [9], тогда образец Gd разогреется вихревыми токами на величину $\Delta T_e = 0.12$ К, что вполне соответствует результатам, полученным в прямом эксперименте.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Новый ВОДТ позволяет осуществить прямое измерение температурного отклика с временным

разрешением на уровне 1 мкс и погрешностью 0.1 К, исключая влияние электромагнитных помех на измерительный зонд.

Новая экспериментальная методика предполагает одновременное измерение изменения температуры и намагниченности образца магнитного материала, что совокупно позволяет получать надежные данные о быстроизменяющемся термодинамическом состоянии исследуемого материала. Полученные теоретические оценки разогрева образцов токами Фуко сопоставимы с результатами прямых измерений с помощью ВОДТ.

Исследования намагниченности в постоянных магнитных полях выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 18-42-06201. Исследования в импульсных магнитных полях выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 20-19-00745.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Franco V., Blázquez J.S., Ipus J.J., Law J.Y., Moreno-Ramírez L.M., Conde A. Magnetocaloric effect: From materials research to refrigeration devices // Prog. Mater. Sci. 2018. V. 93. P. 112–232.
2. Brown G.V. Magnetic heat pumping near room temperature // J. Appl. Phys. 1976. V. 47. P. 3673–3680.
3. Taskaev S., Khovaylo V., Karpenkov D., Radulov I., Ulyanov M., Bataev D., Dyakonov A., Gunderov D., Skokov K., Gutfleisch O. Plastically deformed Gd–X (X = Y, In, Zr, Ga, B) solid solutions for magnetocaloric regenerator of parallel plate geometry // J. Alloy. Comp. 2018. V. 754. P. 207–214.
4. Taskaev S., Skokov K., Khovaylo V., Ulyanov M., Bataev D., Karpenkov D., Radulov I., Dyakonov A., Gutfleisch O. Magnetocaloric effect in cold rolled foils of Gd_{100-x}In_x (x = 0, 1, 3) // J. Magn. Magn. Mater. 2018. V. 459. P. 46–48.
5. Taskaev S., Skokov K., Karpenkov D., Khovaylo V., Ulyanov M., Bataev D., Dyakonov A., Fazlitdinova A., Gutfleisch O. The effect of plastic deformation on magnetic and magnetocaloric properties of Gd–B alloys // J. Magn. Magn. Mater. 2017. V. 442. P. 360–363.
6. Taskaev S., Skokov K., Khovaylo V., Buchelnikov V., Pellenen A., Karpenkov D., Ulyanov M., Bataev D., Usenko A., Lyange M., Gutfleisch O. Effect of severe plastic deformation on the specific heat and magnetic properties of cold rolled Gd sheets // J. Appl. Phys. 2015. V. 117. P. 123914.
7. Taskaev S.V., Buchelnikov V.D., Pellenen A.P., Kuz'min M.D., Skokov K.P., Karpenkov D.Y., Bataev D.S., Gutfleisch O. Influence of thermal treatment on magnetocaloric properties of Gd cold rolled ribbons. // J. Appl. Phys. 2013. V. 113. P. 17A933.
8. Taskaev S.V., Kuz'min M.D., Skokov K.P., Karpenkov D.Y., Pellenen A.P., Buchelnikov V.D., Gutfleisch O. Giant induced anisotropy ruins the magnetocaloric effect in gadolinium // J. Magn. Magn. Mater. 2013. V. 331. P. 33–36.

9. *Dan'kov S.Y., Tishin A.M., Pecharsky V.K., Gschneidner K.A.* Magnetic phase transitions and the magnetothermal properties of gadolinium // *Phys. Rev. B.* 1998. V. 57. P. 3478.
10. *Burkhanov G.S., Kolchugina N.B., Tereshina E.A., Tereshina I.S., Politova G.A., Chzhan V.B., Badurski D., Chistyakov O.D., Paukov M., Drulis H., Havela L.* Magnetocaloric properties of distilled gadolinium: Effects of structural inhomogeneity and hydrogen impurity // *Appl. Phys. Lett.* 2014. V. 104. P. 242402.
11. *Koshkid'ko Y.S., Ćwik J., Ivanova T.I., Nikitin S.A., Miller M., Rogacki K.* Magnetocaloric properties of Gd in fields up to 14 T // *J. Magn. Magn. Mater.* 2017. V. 433. P. 234–238.
12. *Kamantsev A.P., Koledov V.V., Shavrov V.G., Tereshina I.S.* Thermodynamic and relaxation processes near Curie point in gadolinium // *Solid State Phenom.* 2014. V. 215. P. 113–118.
13. *Kamantsev A.P., Koledov V.V., Mashirov A.V., Dilmi-eva E.T., Shavrov V.G., Ćwik J., Tereshina I.S.* Magnetocaloric effect of gadolinium at adiabatic and quasi-isothermal conditions in high magnetic fields // *Solid State Phenom.* 2015. V. 233–234. P. 216–219.
14. *Kihara T., Kohama Y., Hashimoto Y., Katsumoto S., Tokunaga M.* Adiabatic measurements of magneto-caloric effects in pulsed high magnetic fields up to 55 T // *Rev. Sci. Instrum.* 2013. V. 84. P. 074901.
15. *Kamantsev A.P., Koledov V.V., Mashirov A.V., Shavrov V.G., Yen N.H., Thanh P.T., Quang V.M., Dan N.H., Los A.S., Gilewski A., Tereshina I.S., Butvina L.N.* Measurement of magnetocaloric effect in pulsed magnetic fields with the help of infrared fiber optical temperature sensor // *J. Magn. Magn. Mater.* 2017. V. 440. P. 70–73.
16. *Каманцев А.П., Коледов В.В., Шавров В.Г., Бутвина Л.Н., Головчан А.В., Сиваченко А.П., Тодрис Б.М., Вльков В.И., Кошелев А.В., Шандрюк Г.А.* Магнито-калорический эффект и намагниченность композитного материала на основе MnAs в импульсных магнитных полях до 40 кЭ // *Челяб. физ.-мат. журн.* 2020. Т. 5. С. 537–544.
17. *Butvina L.N., Sereda O.V., Dianov E.M., Lichkova N.V., Zagorodnev V.N.* Single-mode microstructured optical fiber for the middle infrared // *Opt. Lett.* 2007. V. 32. P. 334–336.
18. *Butvina L.N., Sereda O.V., Butvina A.L., Dianov E.M., Lichkova N.V., Zagorodnev V.N.* Large-mode-area single-mode microstructured optical fibre for the mid-IR region // *Quantum Electron.* 2009. V. 39. № 3. P. 283.
19. *Пономаренко В.П.* Теллурид кадмия–ртути и новое поколение приборов инфракрасной фотоэлектроники // *УФН.* 2003. Т. 173. № 6. С. 649–665.
20. *Вуль А.Ф., Тодрис Б.М.* Импульсный магнитометр для измерений в сильных магнитных полях под давлением // *Донецк: ДонФТИ АН УССР,* 1988.
21. *Дильмиева Э.Т., Каманцев А.П., Коледов В.В., Маширов А.В., Шавров В.Г., Терешина И.С.* Экспериментальное моделирование цикла магнитного охлаждения в сильных магнитных полях // *ФТТ.* 2016. Т. 58. № 1. С. 82–86.
22. *Viehmann W.* Magnetometer based on the Hall effect // *Rev. Sci. Instrum.* 1962. V. 33. P. 537–539.
23. *Нижанковский В.И., Цебро В.И.* История создания и развития Международной лаборатории сильных магнитных полей и низких температур // *УФН.* 2013. Т. 183. № 2. С. 219–224.
24. *Lammeraner J., Štafl M.* Eddy currents // *CRC Press,* 1966.
25. *Colvin R.V., Legvold S., Spedding F.H.* Electrical resistivity of the heavy rare-earth metals // *Phys. Rev.* 1960. V. 120. P. 741–745.