

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.638.5

МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ ПРИ АДИАБАТИЧЕСКОМ РАЗМАГНИЧИВАНИИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СПЛАВА $DuNi_2$

© 2022 г. А. С. Кузнецов^{a, b, *}, А. В. Маширов^a, А. М. Алиев^c, А. О. Петров^a, М. С. Аникин^d,
И. И. Мусабилов^e, А. А. Амиров^c, И. А. Кон^a, В. В. Коледов^a, В. Г. Шавров^a

^aИнститут радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Москва, Россия

^bНациональный исследовательский университет “МЭИ”, Москва, Россия

^cИнститут физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН, Махачкала, Россия

^dУральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

^eИнститут проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа, Россия

*e-mail: kuznetsovalserg@gmail.com

Поступила в редакцию 28.10.2020 г.

После доработки 27.12.2020 г.

Принята к публикации 07.12.2021 г.

Проведено прямое измерение магнитокалорического эффекта в сплаве $DuNi_2$ в квазиadiaбатических условиях с помощью сверхпроводящей криомагнитной системы в магнитных полях до 10 Тл и диапазоне температур от 15 до 70 К. По результатам измерений показано, что в сплаве $DuNi_2$ в области фазового перехода при температуре криостатирования 46 К и магнитном поле 10 Тл, максимальное значение адиабатического изменения температуры составляет $\Delta T_{ad} = -6.2$ К.

Ключевые слова: магнитокалорический эффект, $DuNi_2$, фазы Лавеса

DOI: 10.31857/S0015323022040076

ВВЕДЕНИЕ

Актуальным направлением в области твердотельного магнитного охлаждения при низких температурах является применение магнитных материалов, обладающих магнитными фазовыми переходами в данной области температур [1, 2]. Воздействие магнитного поля на такие материалы вызывает магнитокалорический эффект (МКЭ), характеризующийся изменением энтропии магнитной подсистемы твердого тела ΔS_{mag} в изотермических условиях или его температуры ΔT_{ad} в адиабатических [3, 4].

Перспективными материалами для применения в области криогенных температур являются редкоземельные металлы [5–7] и интерметаллические соединения фаз Лавеса [8, 9], которые демонстрируют высокие значения МКЭ. Немаловажным аспектом являются методы исследования параметров МКЭ. Зачастую исследователи в своих работах используют либо косвенные методы, основанные на измерении намагниченности материалов и последующем расчете по результатам измерений изотермического изменения энтропии [10–13], либо прямые методы измерения величины ΔT_{ad} в адиабатических условиях [13–20].

В настоящей работе был реализован метод прямого измерения магнитокалорического эффек-

та, позволяющий непосредственно определить величину ΔT_{ad} исследуемого материала в адиабатических условиях. С помощью данного метода проведено исследование соединения $DuNi_2$ в диапазоне криогенных температур (от 15 до 70 К) в квазиadiaбатических условиях в магнитных полях до 10 Тл.

ОБРАЗЕЦ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Поликристаллический образец интерметаллического соединения $DuNi_2$ был синтезирован методом дуговой плавки в атмосфере аргона на медном водоохлаждаемом кристаллизаторе вакуумной печи из высокочистых (99.99%) навесок металлов Du и Ni . Образец помещали в рабочую камеру, где в атмосфере аргона производили плавление с четырьмя переплавками. Далее с целью гомогенизации сплав отжигали в вакууме в течение 10 ч при температуре 850 К с последующим естественным охлаждением. Фазовый анализ и определение параметров кристаллической структуры выполнены с помощью рентгеноструктурного анализа методом рентгеновской дифракции с применением порошкового дифрактометра D8 Advance (Bruker) с источником излучения $CuK\alpha$,

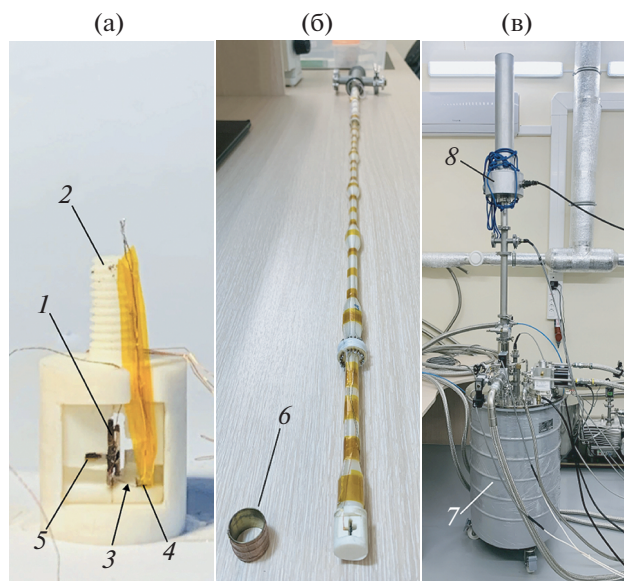


Рис. 1. Держатель образца с закрепленным образцом, дифференциальной термопарой, датчиком Сегнох и датчиком Холла (а); немагнитный шток с держателем и нагревателем термостабилизации (б); внешний вид собранной и работающей криомагнитной установки 10 Тл для прямого измерения магнитокалорического эффекта (в).

$\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$. Обработка рентгенограмм проведена с помощью полнопрофильного метода Ритвельда [21] с применением программного обеспечения FullProf Suite. Определение элементного состава сплава выполнено на растровом электронном микроскопе Vega 3 SBH (Tescan) посредством энергодисперсионного анализа X-Act (Oxford Instruments). Согласно полученным данным, содержание компонентов сплава соответствует ожидаемому стехиометрическому составу. Для исследования микроструктуры металлографического шлифа использовали детектор обратно-рассеянных электронов (ДОРЭ), также установленный на растровом электронном микроскопе.

Измерения температурных зависимостей намагниченности в магнитных полях до 5 Тл выполнены на универсальной установке для измерения физических свойств PPMS-9T Quantum Design. Измерения проводили в диапазоне температур от 2 до 100 К. Скорость нагрева и охлаждения при измерении намагниченности составляла 1–1.5 К/мин. Измерения теплоемкости проводили также на вышеуказанной установке.

На рис. 1а приведено изображение закрепленного образца в установке для прямого измерения ΔT_{ad} . Исследуемый сплав, изготовленный в виде двух пластин $5 \times 6 \times 1 \text{ мм}^3$ (1), помещали в держатель из ABS-пластика (2). Для измерения квазиадиабатического изменения температуры ΔT_{ad} , использовали дифференциальную термопару типа

Т с диаметром проводов 50 мкм (3), один из спаев которой был помещен между пластинами образца с помощью клеевого соединения БФ-6. Второй спай приклеивали на рабочую поверхность датчика Сегнох (4). Оба спая термопары размещали в центре магнитного поля соленоида. Таким образом, можно было пренебречь чувствительностью термопары к магнитному полю. Для контроля магнитного поля был установлен датчик Холла ПХЭ 606817А (5). Вставка была выполнена в виде составного немагнитного штока из ABS-пластика (рис. 1б). На одном из концов измерительной вставки размещали резистивный нихромовый нагреватель (6). Измерения проводили в вакууме 10^{-5} мбар.

Прямой метод измерения МКЭ в квазиадиабатических условиях основывается на вводе или выводе образца в рабочую зону сверхпроводящего магнита за время 1 с (рис. 1в). Источником магнитного поля служила криомагнитная система, которая состоит из соленоидов Nb–Sn и Nb–Ti и криостата замкнутого цикла (криокулер SHI Cryogenics Group), разработанная и изготовленная ООО “Криотрейд Инжиниринг” (7). Измерительную вставку с исследуемым образцом помещающую в шахту диаметром 29 мм. Механическое перемещение вставки в рабочей области сверхпроводящего магнита обеспечивает линейный электродвигатель фирмы LinMot (8), размещенный в едином вакуумном объеме со вставкой, держателем и образцом.

Показания дифференциальной термопары регистрировали с частотой 3–6 Гц и измеряли при помощи нановольтметра Keithley 2182a. Показания датчика Холла регистрировали мультиметром Keithley 2100, показания датчика Сегнох и питание нихромового нагревателя – при помощи термомониторинга LakeShore 336.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

По результатам фазового анализа экспериментальной рентгенограммы синтезированного сплава, полученной при комнатной температуре, установлено, что кристаллическая структура DyNi_2 с высокой степенью сходимости описывается гранцентрированной кубической $Fd\text{-}3m$ пространственной группой. Уточненное значение параметра решетки $a = 7.1628(2) \text{ \AA}$. Рентгенофазовый анализ образца DyNi_2 показал, что образец преимущественно однофазный. Аналогичные результаты были получены авторами в [13].

Анализ элементного состава исследуемого сплава показал, что образец имеет следующее содержание компонентов: $\text{Dy}_{33.4}\text{Ni}_{66.6}$ (at %) (DyNi_2).

При проведении локализованного анализа поверхности металлографического шлифа (рис. 3а) были обнаружены примесные фазы оксида дис-

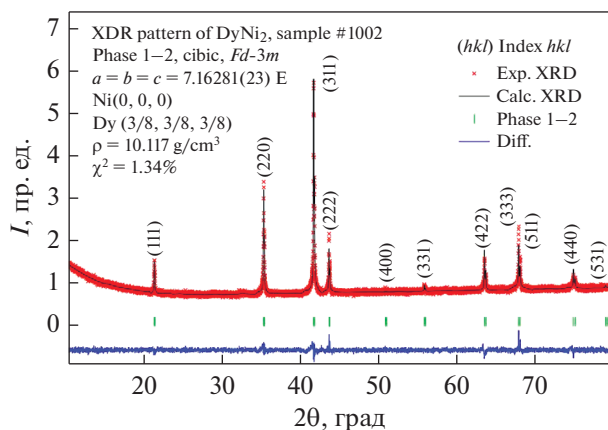


Рис. 2. Экспериментальные (точки) и расчетные (линия) рентгенограммы образца DyNi_2 ; линии внизу – разность между рентгенограммами; штрихи – угловые положения брэгговских рефлексов основной фазы, в круглых скобках приведены соответствующие индексы Миллера.

прозия Dy_xO_y , наблюдаемые посредством ДОРЭ как светлые и темные локализованные участки округлой и продолговатой формы (рис. 3б). Задача определения точного состава оксидов методом энергодисперсионного анализа и растровой электронной микроскопии труднореализуемая, вследствие малого размера соответствующих частиц.

Для определения температуры фазового превращения были проведены измерения намагниченности в зависимости от температуры в магнитных полях от 0.001 до 5 Тл. Результаты соответствующих измерений намагниченности DyNi_2 представлены на рис. 4а. Температурный ход намагниченности в слабых магнитных полях характерен для ферромагнитных материалов с фазовым переходом второго рода [3, 21, 23].

Температура Кюри была определена из слабополевых зависимостей $M(T)$ путем экстраполяции зависимости намагниченности от температуры и для исследуемого образца составила $T_C = 22$ К. Аналогичные результаты отмечаются в [13, 22]. На рис. 4б представлен результат измерения теплоемкости образца в зависимости от температуры, демонстрирующий наличие λ -аномалии в окрестности магнитного фазового перехода, что характерно для фазовых переходов второго рода [24].

На рис. 5 представлены результаты измерения изменения температуры образца DyNi_2 при адиабатическом размагничивании, которому соответствуют максимальные значения $\Delta T_{\text{ad}} = -2.2$ К для магнитного поля 2 Тл и $\Delta T_{\text{ad}} = -6.2$ К для магнитного поля 10 Тл. Максимальное значение магнитокалорического эффекта для DyNi_2 при адиабатическом размагничивании смещено относительно точки Кюри $T_C = 22$ К на +13.2 К в магнитном поле 2 Тл и на +24 К в магнитном поле 10 Тл. Данное смещение наблюдается и объясняется в работе [25], в которой продемонстрировано различие значений МКЭ при адиабатическом намагничивании или размагничивании при одной и той же температуре в сильных магнитных полях до 14 Тл для поликристаллического гадолиния в области комнатных температур. Но отмечается, что по абсолютной величине эти значения МКЭ равны. На рис. 4а видно, что точка перегиба зависимости намагниченности от температуры смещается в область более высоких температур. При адиабатическом размагничивании и снятии магнитного поля величиной 2 и 10 Тл данная точка перегиба имеет различные значения, что вероятно и демонстрируется на приведенных экспериментальных результатах. В работе [26] также демонстрируется смещение максимума МКЭ $k = -2.4$ К/Тл при адиабатическом размагничивании в магнит-

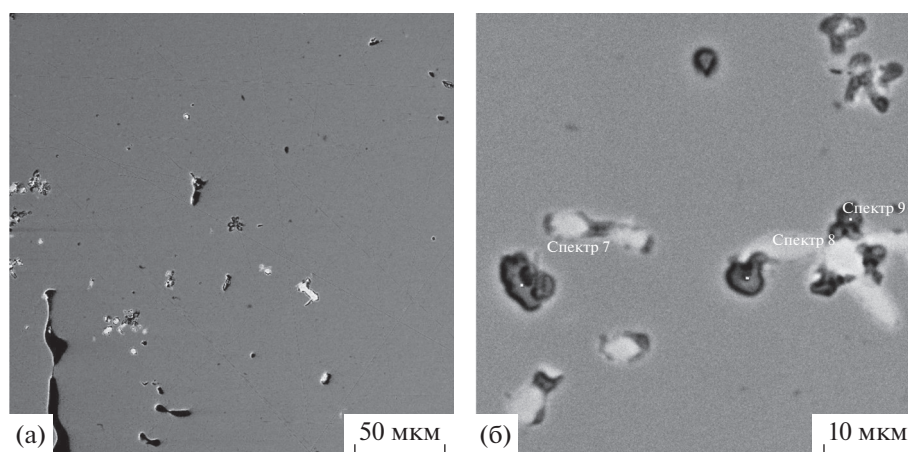


Рис. 3. SEM-изображение микроструктуры образца DyNi_2 в состоянии после гомогенизационного отжига в течение 10 ч при температуре 850 К: (а) приближение 50 мкм; (б) 10 мкм.

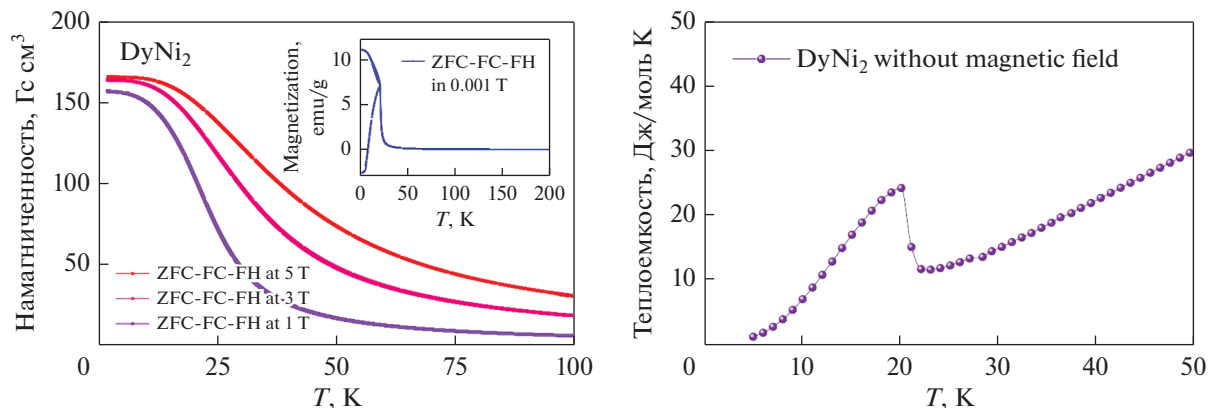


Рис. 4. Зависимость намагниченности DyNi₂ от температуры в магнитных полях 0.001, 1, 3, 5 Тл (а); теплоемкость образца DyNi₂ в зависимости от температуры (б).

ных полях до 2 Тл поликристаллического гадолиния и отмечается, что оно имеет линейный характер. В нашем случае для образца DyNi₂ при адиабатическом размагничивании смещение пика МКЭ наблюдается по экспоненциальной зависимости, а не по линейной.

Максимальное значение ΔT_{ad} для DyNi₂ наблюдается в магнитном поле 10 Тл и составляет $\Delta T_{ad} = -6.2$ К. Это значение не согласуется с результатами, полученными в работе [13], где величина ΔT_{ad} составляла 10.6 К при $\mu_0 H = 10$ Тл. При $\mu_0 H = 2$ Тл авторами было получено значение магнитокалорического эффекта $\Delta T_{ad} = 3.6$ К в точке Кюри 21.8 К против максимального значения $\Delta T_{ad} = -2.2$ К при 35.2 К в настоящей работе. В работе [23] при $\mu_0 H = 2$ Тл величина $\Delta T_{ad} \approx 4.1$ К при температуре Кюри 21.8 К.

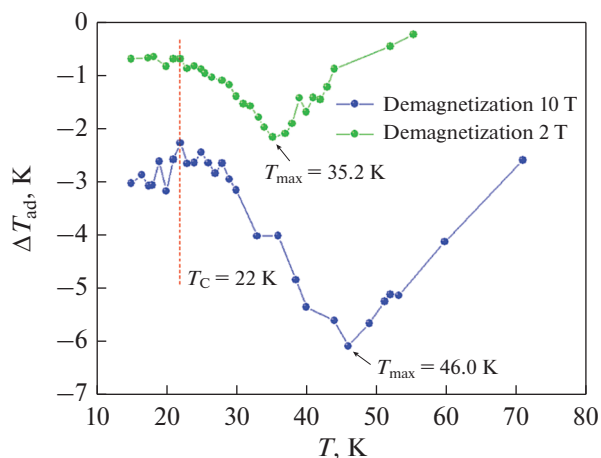


Рис. 5. Значение ΔT_{ad} при адиабатическом размагничивании образца DyNi₂ в зависимости от температуры при снятии магнитных полей 2 и 10 Тл.

Различие абсолютных значений МКЭ с литературными данными можно объяснить тем, что в данной работе при выводе образца из магнитного поля 10 Тл на расстояние 250 мм на него продолжает действовать остаточное магнитное поле, величина которого составляет 4% (0.4 Тл). В свою очередь, в работе [13] остаточное магнитное поле составляет не более 2% (0.2 Тл), при выводе из магнитного поля 10 Тл.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено прямое измерение магнитокалорического эффекта для образца сплава DyNi₂ в квазиадиабатических условиях в вакууме при криогенных температурах в диапазоне 15–70 К на основе криомагнитной системы замкнутого цикла со сверхпроводящим соленоидом 10 Тл и линейного электромагнитного двигателя.

Характер смещения начальной температуры максимума ΔT_{ad} при адиабатическом размагничивании, в сильных магнитных полях до 10 Тл меняется на нелинейный, против установленного ранее исследователями линейного изменения. В нашем случае, для образца DyNi₂ при адиабатическом размагничивании, смещение пика МКЭ наблюдается по экспоненциальной зависимости.

Максимальное значение МКЭ для образца сплава DyNi₂ составило $\Delta T_{ad} = -6.2$ К при адиабатическом размагничивании в магнитном поле 10 Тл при температуре 46 К.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-79-10197).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Numazawa T., Kamiya K., Utaki T., Matsumoto K. Magnetic refrigerator for hydrogen liquefaction // Supercond. And Cryogenics. 2013. V. 15. P. 1–8.

2. *Park J., Jeong S., Park I.* Development and parametric study of the convection-type stationary adiabatic demagnetization refrigerator (ADR) for hydrogen re-condensation // *Cryogenics*. 2015. V. 71. P. 82–89.
3. *Tishin A.M., Spichkin Y.I.* The Magnetocaloric Effect and its Applications. Institute of Physics Publishing, Bristol 2003. P. 476.
4. *Flerov N., Mikhaleva E.A., Gorev M.V., Kartashev A.V.* // *Phys. of the Solid State*. 2015. V. 57. P. 429–441.
5. *Belov K.P.* Magneto thermal phenomena in the rare-earth magnetic. ed. *Nauka*, Moscow. 1990 (in Russian).
6. *Nikitin S.A.* Magnetic properties rare-earth metals and their alloys. ed. MSU. Moscow. 1989 (in Russian).
7. *Andreenko A.S., Belov K.P., Nikitin S.A., Tishin A. M.* Magnetocaloric effects in rare-earth magnetic materials // *Sov. Phys. Usp.* 1989. V. 32. P. 649–664.
8. *Chzhan V.B., Tereshina I.S., Karpenkov A.Yu., Tereshina-Chitrova E.A.* Persistent values of magnetocaloric effect in the multicomponent Laves phase compounds with varied composition // *Acta Mater.* V. 154. 2018. P. 303–310.
9. *Ćwik J.* Magnetism and magnetocaloric effect in multicomponent Laves-phase compounds: Study and comparative analysis // *J. Solid State Chemistry*. 2014. V. 209. P. 13–22.
10. *Kainuma R., Imano Y., Ito W., Sutou Y., Morito H., Okamoto S., Kitakami O., Oikawa K., Fujita A., Kanomata T., Ishida K.* Magnetic-field-induced shape recovery by reverse phase transformation // *Nature*. 2006. V. 439. P. 957–960.
11. *Stern-Taulats E., Castillo-Villa P.O., Mañosa L., Frontera C., Pramanick S., Majumdar S., Planes A.* Magnetocaloric effect in the low hysteresis Ni–Mn–In metamagnetic shape-memory Heusler alloy // *J. Appl. Phys.* 2014. V. 115. P. 173907.
12. *Emre B., Yüce S., Stern-Taulats E., Planes A., Fabricci S., Albertini F., Mañosa L.* Large reversible entropy change at the inverse magnetocaloric effect in Ni–Co–Mn–Ga–In magnetic shape memory alloys // *J. Appl. Phys.* 2013. V. 113. P. 213905.
13. *Ćwik J., Koshkid'ko Yu.S., de Oliveira N.A., Nenkov K., Hackemer A., Dilmieva E., Kolchugina N., Nikitin S., Rogacki K.* Magnetocaloric effect in Laves-phase rare-earth compounds with the second-order magnetic phase transition: Estimation of the high-field properties // *Acta Mater.* 2017. V. 133. P. 230–239.
14. *Маширов А.В., Каманцев А.П., Дильмиева Е.Т., Цвик Я., Нижанковский В.И., Терешина И.С., Шавров В.Г.* Исследование мультифункционального сплава Гейслера $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.8}\text{In}_{12.2}\text{Co}_7$ с помощью экстракционного магнитного калориметра // *Журн. радиоэлектроники*. 2014. V. 12. P. 9–9.
15. *Koshkid'ko Yu.S., Dilmieva E.T., Cwik J., Rogacki K., Kowalska D., Kamantsev A.P., Koledov V.V., Mashirov A.V., Shavrov V.G., Valkov V.I., Golovchan A.V., Sivachenko A.P., Shevyrталov S.N., Rodionov V.V., Shchetinin I.V., Sampath V.* Giant reversible adiabatic temperature change and isothermal heat transfer of MnAs single crystals studied by direct method in high magnetic fields // *J. Alloys of Comp.* 2019. V. 798. P. 810–819.
16. *Dilmieva E.T., Koshkid'ko Yu.S., Kamantsev A.P., Koledov V.V., Mashirov A.V., Shavrov V.G., Cwik J., Khovaylo V.V., Grande B.* Research of Magnetocaloric Effect For Ni–Mn–In–Co Heusler Alloys by the Direct Methods in Magnetic Fields Up to 14 T // *IEEE*. 2017. V. 53.
17. *Kamantsev A.P., Amirov A.A., Koshkid'ko Yu.S., Salazar Mejía C., Mashirov A.V., Aliev A.M., Koledov V.V., Shavrov V.G.* Magnetocaloric Effect in Alloy $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ in Pulsed Magnetic Fields up to 50 T // *Phys. of the Solid State*. 2020. V. 62. P. 160–163.
18. *Kamantsev A.P., Koledov V.V., Mashirov A.V., Dilmieva E.T., Shavrov V.G., Cwik J., Los A.S., Nizhankovskii V.I., Rogacki K., Tereshina I.S., Koshkid'ko Yu.S., Lyange M.V., Khovaylo V.V., Pnina Ari-Gur.* Magnetocaloric and thermomagnetic properties of $\text{Ni}_{2.18}\text{Mn}_{0.82}\text{Ga}$ Heusler alloy in high magnetic fields up to 140 kOe // *J. Appl. Phys.* 2015. V. 117. P. 163903.
19. *Gottschall T., Kuz'min M.D., Skokov K.P., Skourski Y., Fries M., Gutfleisch O., Ghorbani M. Zavareh, Schlagel D.L., Mudryk Y., Pecharsky V., Wosnitza J.* Magnetocaloric effect of gadolinium in high magnetic fields // *Phys. Rev. B*. 2019. V. 99. P. 134429.
20. *Gottschall T., Skokov K.P., Scheibel F., Acet M., Zavareh M.G., Skourski Y., Wosnitza J., Farle M., Gutfleisch O.* Dynamical Effects of the Martensitic Transition in Magnetocaloric Heusler Alloys from Direct ΔT_{ad} Measurements under Different Magnetic-Field-Sweep Rates // *Phys. Rev. Applied*. 2016. V. 5. P. 024013.
21. *von Ranke P.J., de Oliveira N.A., Tovar Costa M.V., Nobrega E.P., Caldas A., de Oliveira I.G.* The influence of crystalline electric field on the magnetocaloric effect in the series RAI_2 (R = Pr, Nd, Tb, Dy, Ho, Er, and Tm) // *JMMM*. 2001. V. 226–230. P. 1, 970–972.
22. *Ibarra-Gaytan P.J., Sánchez-Valdes C.F., Sánchez Llamazares J.L., Álvarez-Alonso P., Gorria P., Blanco J.A.* Texture-induced enhancement of the magnetocaloric response in melt-spun DyNi_2 ribbons // *Appl. Phys.* 2013. V. 103. P. 152401.
23. *von Ranke P.J., Pecharsky V.K., Gschneidner K.A., Jr.* Influence of the crystalline electrical field on the magnetocaloric effect of DyAl_2 , ErAl_2 , and DyNi_2 // *Phys. Rev. B*. 1998. V. 58. P. 12110.
24. *Tohei T., Wada H.* Change in the character of magnetocaloric effect with Ni substitution in $\text{Ho}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ // *JMMM*. 2004. V. 280. P. 101–107.
25. *Koshkid'ko Yu.S., Cwik 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.* V. 433. 2017. P. 234–238.
26. *Ghahremani M., Seyoum H.M., ElBidweihy H., Della Torre E., Bennett L.H.* Adiabatic magnetocaloric temperature change in polycrystalline gadolinium—A new approach highlighting reversibility // *AIP Advances*. 2012. V. 2. P. 032149.