

**К 90-ЛЕТИЮ
ВЛАДИМИРА ГРИГОРЬЕВИЧА ШАВРОВА**

УДК 537.638.5

**МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ФАЗЕ ЛАВЕСА $GdNi_2$
В СИЛЬНЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ**

© 2023 г. М. В. Утарбекова^{a, *}, М. А. Оршулевич^a, А. П. Каманцев^b, В. В. Коледов^b,
В. Г. Шавров^b, Д. В. Плахотский^a, М. Ю. Богущ^a

^a Челябинский государственный университет,

ул. Братьев Кашириных, 129, Челябинск, 454001 Российская Федерация

^b Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,
ул. Моховая, 11 корп. 7, Москва, 125009 Российская Федерация

*E-mail: shchichko.marina.csu@gmail.com

Поступила в редакцию 13.09.2022 г.

После доработки 19.10.2022 г.

Принята к публикации 19.10.2022 г.

Проведены экспериментальные исследования магнитных и магнитокалорических свойств фазы Лавеса $GdNi_2$ во внешних статических до 3 Тл и импульсных до 50 Тл магнитных полях. Установлено, что в магнитном поле 3 Тл изменение магнитной энтропии сплава достигает максимального значения $\Delta S_m = -8$ Дж/(кг К) в окрестности температуры Кюри $T_C = 73.6$ К. Соответствующее адиабатическое изменение температуры в этом случае, рассчитанное косвенным методом, составит $\Delta T_{ad} \approx 3$ К. Максимальное значение адиабатического изменения температуры, измеренное прямым методом в импульсном магнитном поле в 50 Тл при $T_0 = 77$ К, составило $\Delta T_{ad} = 15$ К, что хорошо согласуется с теоретическими предсказаниями.

DOI: 10.31857/S0033849423040137, EDN: PFZESS

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время природный газ является стратегически важным энергоносителем и наблюдается тенденция к росту его производства и потребления. Для хранения и транспортировки природного газа предпочтительным является сжижение; однако для этого процесса требуются сложные и энергоёмкие компрессорные установки, работающие при криогенных температурах (ниже 120 К), а эффективность традиционных методов сжижения при таких температурах довольно низка. Вместе с тем, существует принципиально иной подход к сжижению газов – это технология криомагнитного охлаждения, которая базируется на использовании магнитных материалов со значительным магнитокалорическим эффектом (МКЭ) [1]. Одним из известных классов таких материалов являются фазы Лавеса AB_2 , интерес к которым за последние несколько лет значительно вырос [2]. Фазы Лавеса изучались на предмет выявления их сверхпроводящих свойств [3], а также как перспективные материалы для хранения водорода [4], однако наличие в них МКЭ в области низких температур и революционные успехи в области создания источников сильного магнитного поля (сверхпроводящие магниты, генерирующие поля с индукцией 10...20 Тл), делает их по-

тенциальными кандидатами для использования в технологии сжижения природных газов.

Сплавы системы RNi_2 (R – редкоземельный элемент) исследовались различными методами, включая неупругое рассеяние нейтронов для серии кубических соединений RNi_2 ($R = Pr, Nd, Tb, Ho, Er, Tm$) [5]. Интерпретация спектров, полученных у образцов в магнитоупорядоченном состоянии, была предпринята с учетом магнитных дипольных и квадрупольных взаимодействий $4f$ -электронов в приближении среднего поля. МКЭ в сплавах RNi_2 изучался теоретически, например, обычный и анизотропный МКЭ были исследованы в сплавах RNi_2 ($R = Nd, Gd, Tb$) [6]. Теоретическим исследованиям МКЭ в $HoNi_2$ также посвящен ряд работ [7, 8], в которых использовался модельный гамильтониан, учитывающий электрическое поле кристалла и обменное взаимодействие.

Экспериментальные исследования МКЭ проводились в сплавах RNi_2 ($R = Sm, Tb, Gd$). Для сплава $SmNi_2$ максимальное значение изменения магнитной энтропии в магнитном поле 5 Тл составило $\Delta S_m = 1.82$ Дж/(кг К), а относительная охлаждающая способность оказалась равной 23.5 Дж/кг [9]. Для сплава $TbNi_2$ в форме лент, полученных методом быстрой закалки из расплава, сообща-

лось об изменении магнитной энтропии $\Delta S_m \approx -13.9$ Дж/(кг К) в магнитном поле 5 Тл [10]. “Классический” МКЭ наблюдался в интервале температур 18...44 К в двухфазной системе $x(DyNi_2) + y(TbNi_2)$ с $0 < x < 1$ и $y = 1 - x$, состоящей из $DyNi_2$ и $TbNi_2$ в виде лент, полученных из расплава методом быстрой закалки [11]. Отметим, что несмотря на перспективы применения редкоземельных металлов и их соединений существуют особенности их термомеханической обработки. Как показано в работах [12, 13], ферромагнитные редкоземельные элементы и сплавы на их основе при пластической деформации испытывают значительные изменения магнитных и термодинамических характеристик, однако эти изменения являются обратимыми.

В работе [14] приведены результаты экспериментальных исследований МКЭ в сплаве $GdNi_2$, приготовленном в виде сферического порошка размером 355...500 мкм, наибольшее изменение магнитной энтропии в котором $\Delta S_m \approx -3.9$ Дж/(кг К) наблюдалось в окрестности температуры Кюри $T_C = 75$ К при изменении магнитного поля в 5 Тл. Измерения теплоемкости сплава $GdNi_2$, представленные в [15], показали, что увеличение магнитной энтропии, вероятно, связано со спиновыми флуктуациями, вызванными $f-d$ -обменом в $3d$ -электронной подсистеме Ni.

Фазы Лавеса могут кристаллизоваться с тремя типами кристаллических структур: $MgCu_2$ (C15), $MgZn_2$ (C14) и $MgNi_2$ (C36) [2, 16]. Если говорить о сплавах RNi_2 , то обычно они кристаллизуются с кубической структурой типа C15. Сплавы RNi_2 при низкой температуре показывают ферромагнитное упорядочение [17], а из-за слабого обменного взаимодействия между редкоземельными элементами R и Ni температура Кюри T_C в RNi_2 изменяется от ~ 7 К в $ErNi_2$ до 75 К в $GdNi_2$ [18]. Как видно из этих данных, соединения RNi_2 интересны в связи с их высоким магнитным моментом и низкой температурой Кюри. В случае соединения $GdNi_2$, изучаемого в данной работе, она всего на 3 К ниже ($T_C \approx 74$ К) температуры кипения жидкого азота (77 К). Таким образом, соединение $GdNi_2$ представляет интерес для практического использования в качестве материала финального рабочего тела в многокаскадной системе криомагнитного охлаждения для сжижения азота [1].

Цель данной работы — изучить магнитные и магнитокалорические свойства фазы Лавеса $GdNi_2$ в статических магнитных полях до 3 Тл и импульсных магнитных полях до 50 Тл.

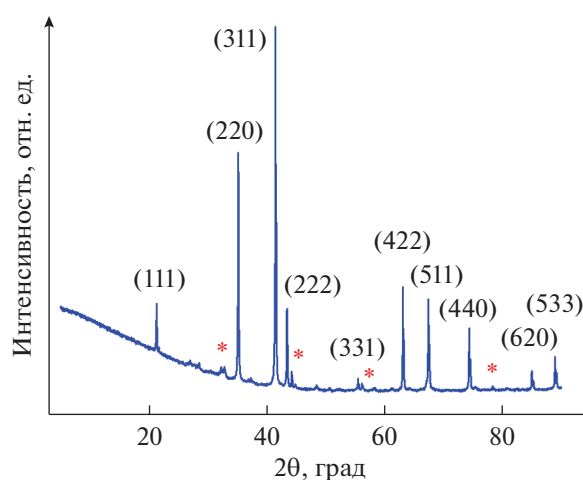


Рис. 1. Рентгенограмма образца сплава $GdNi_2$ (сплошная кривая) и примесной фазы $GdNi$ (звездочки).

1. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИСЛЕДОВАНИЙ

Поликристаллические образцы $GdNi_2$ синтезированы дуговой плавкой в защитной атмосфере аргона из химически чистых элементов. Слиток был трижды переплавлен для обеспечения большей однородности. Кристаллическую структуру образцов изучали при комнатной температуре с помощью метода рентгеновской дифракции (XRD) на дифрактометре RIGAKU Ultima IV с $Cu-K\alpha$ -излучением (длина волны $\lambda = 0.154$ нм). Фазовый контраст в режиме отраженных электронов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Tescan Vega 3. Химический состав и однородность состава образцов определяли методом энергодисперсионного рентгеновского анализа (EDX). Магнитные измерения проводились в диапазоне температур от 50 до 300 К с помощью вибрационного магнитометра Quantum Design Versa Lab (PPMS) в магнитных полях до 3 Тл. Прямые измерения адиабатического изменения температуры были выполнены в импульсных магнитных полях до 50 Тл в Дрезденской лаборатории сильных магнитных полей (HLD-EMFL) по методике, подробно описанной в работах [19, 20].

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты изучения синтезированных образцов методом рентгеновской дифракции при комнатной температуре показывают, что кристаллическая структура исследуемых образцов соответствует кубической фазе Лавеса с параметром кристаллической решетки $a = 0.7206$ нм. Пики меньшей интенсивности, наблюдаемые непосредственно возле некоторых пиков основной фазы (например, (220), (222), (331), (440)) на

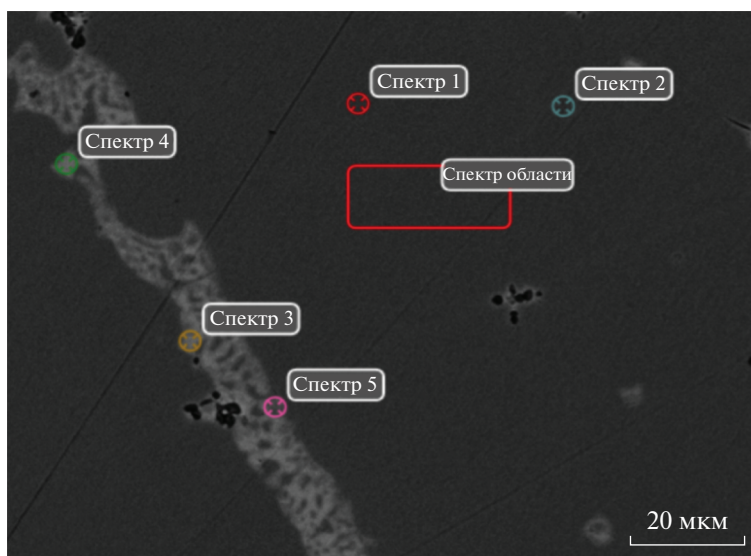


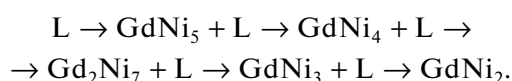
Рис. 2. Электронная микроскопия шлифа образца сплава GdNi₂.

дифракционной картине (рис. 1), соответствуют незначительному количеству примесной фазы GdNi.

Таблица 1. Элементный состав образца (EDX)

Элемент	Весовое содержание, %	Атомное содержание, %
	Спектр 1	
Gd	55.86	32.09
Ni	44.14	67.91
	Спектр 2	
Gd	56.19	32.38
Ni	43.81	67.62
	Спектр 3	
Gd	70.71	47.40
Ni	29.29	52.60
	Спектр 4	
Gd	68.08	44.32
Ni	31.92	55.68
	Спектр 5	
Gd	67.69	43.88
Ni	32.31	56.12
	Спектр области	
Gd	55.95	32.17
Ni	44.05	67.83

Как видно из рис. 2, присутствие примесной фазы очевидно из изображения, полученного с помощью метода СЭМ, где основная фаза GdNi₂ показана серым цветом, а примесная фаза GdNi изображена светло-серым цветом. Причину наличия фазы GdNi можно лучше понять, рассматривая бинарную фазовую диаграмму Gd–Ni. Согласно [21] GdNi₂ образуется в результате перитетической реакции:



Это означает, что в некоторых локальных областях с избытком Gd наряду с основной фазой GdNi₂ может образовываться фаза GdNi. По полученному СЭМ-изображению (рис. 2) количество примесной фазы GdNi можно оценить примерно в 5%. В табл. 1 представлены результаты энергодисперсионной спектроскопии областей, обозначенных на рис. 2. Как видно из представленных результатов, элементный состав сплава соответствует запланированному.

Температурные и полевые зависимости намагниченности представлены на рис. 3. Из температурных зависимостей (см. рис. 3а) видно, что на всем изучаемом интервале температур 50...300 К наблюдается единственный магнитный фазовый переход из парамагнитного в ферромагнитное состояние. Полевые зависимости намагниченности, измеренные во внешних магнитных полях до 3 Тл в диапазоне температур 50...300 К с шагом 5 К, показаны на рис. 3б. Сплав обладает низкой магнитной анизотропией и уже в полях 3 Тл выходит на насыщение. Насыщение намагниченности

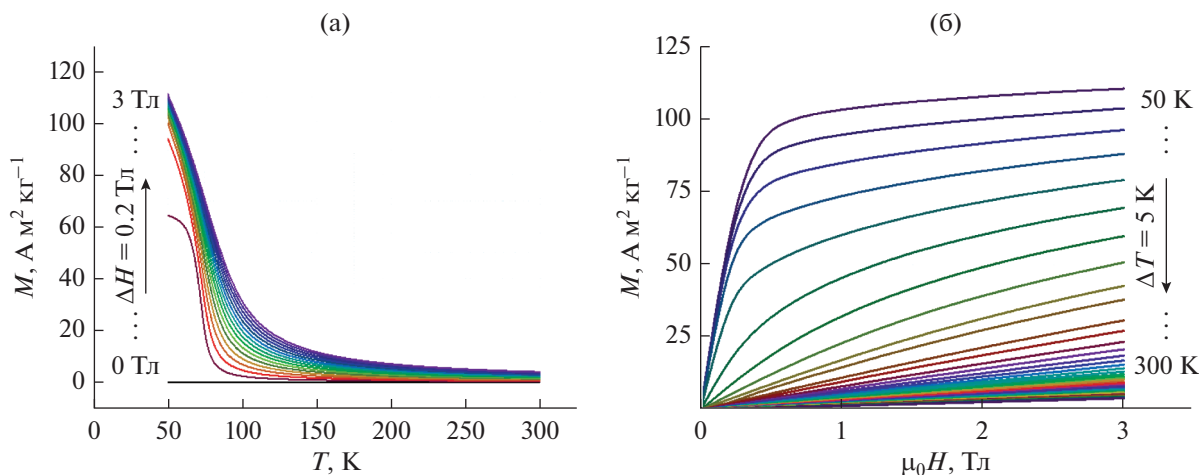


Рис. 3. Температурные (а) и полевые (б) зависимости намагниченности сплава GdNi₂.

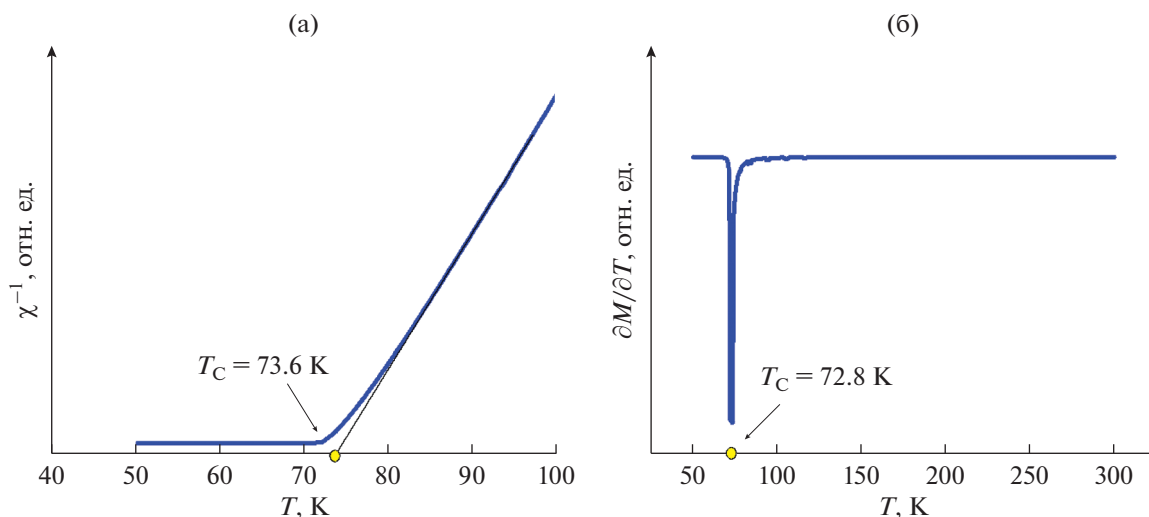


Рис. 4. Температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости (а) и первой производной намагниченности по температуре (б) сплава GdNi₂.

GdNi₂ при $T = 50$ К в поле 3 Тл равно 110.7 А м²/кг, что хорошо согласуется с литературными данными [17].

Температура Кюри изучаемого сплава GdNi₂ была определена тремя способами:

- 1) из обратной магнитной восприимчивости материала (рис. 4),
- 2) из температурной производной намагниченности в малых полях (см. рис. 4),
- 3) из кривых Белова–Аррота (рис. 5).

На рис. 4 представлены температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости и первой температурной производной, из которых были определены температуры Кюри, составляющие соответственно 73.6 и 72.8 К. Кривые Белова–Аррота для GdNi₂ изображены на рис. 5, по

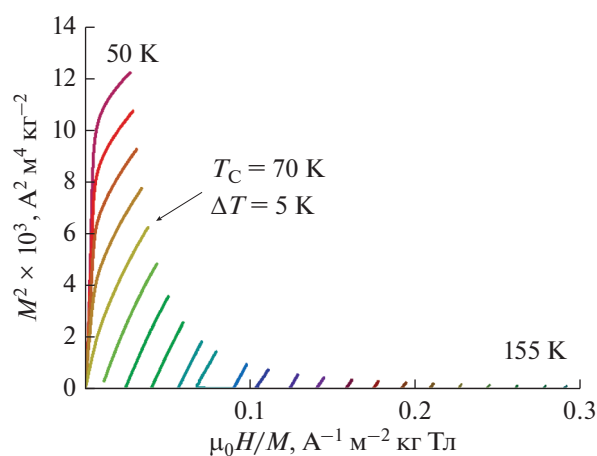


Рис. 5. Кривые Белова–Аррота для сплава GdNi₂.

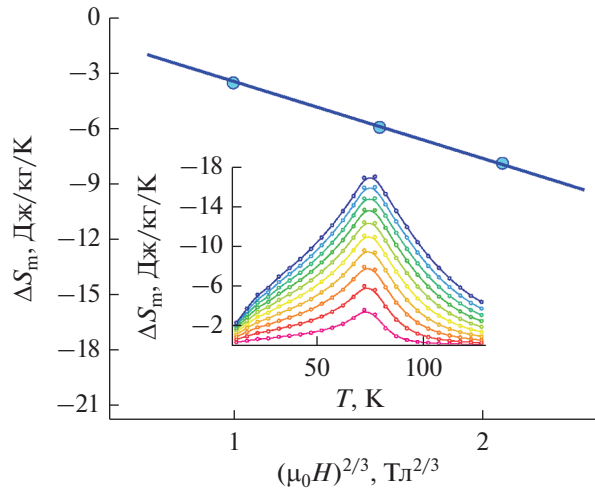


Рис. 6. Зависимость изменения магнитной энтропии для сплава GdNi_2 от магнитного поля в степени $2/3$ (сплошная линия). На вставке – температурная зависимость изменения магнитной энтропии в разных магнитных полях из работы [24]: от 1 до 10 Тл (снизу вверх).

ним возможно определить температуру Кюри за счет исключения влияния нежелательных эффектов, возникающих из-за внешнего магнитного поля [22]. На основании этих данных температура Кюри GdNi_2 оказалась чуть выше 70 К. Как видно, наилучший результат, совпадающий с литературными данными [14, 17], дал метод определения по поведению обратной магнитной восприимчивости.

Учитывая, что коллинеарный ферромагнетик GdNi , который представлен в нашем образце GdNi_2 как примесная фаза, проявляет магнитные свойства ($T_C \sim 70$ К и магнитный момент $\sim 8.5\mu_B$ [23]), близкие к аналогичным параметрам исследуемого сплава GdNi_2 , мы предполагаем, что полученные экспериментально магнитные характеристики можно рассматривать как соответствующие чистой фазе GdNi_2 .

Для магнитных фазовых переходов второго рода изотермическое изменение магнитной энтропии ΔS_m и адиабатическое изменение температуры ΔT_{ad} можно рассчитать с помощью соотношений Максвелла по формулам

$$\Delta S_m = \int_0^{H_{\text{max}}} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH, \quad (1)$$

$$\Delta T_{\text{ad}} = -\frac{T}{C_{p,H}} \int_0^{H_{\text{max}}} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH.$$

Результаты расчета изотермического изменения энтропии ΔS_m из намагниченности по формуле (1) показаны на рис. 6, на вставке приведены данные, полученные для схожего состава в работе

[24]. При изменении магнитного поля в 3 Тл изменение магнитной энтропии достигает максимального значения $\Delta S_m = -8$ Дж/(кг К) в окрестности температуры Кюри $T_C = 73.6$ К. Учитывая широкий температурный диапазон, в котором наблюдается МКЭ (см. вставку на рис. 6), составляющий порядка 50 К, считаем, что данный материал может быть использован в качестве рабочего тела для криомагнитного охлаждения [1].

Согласно работе [25] поведение ΔS_m подчиняется линейной зависимости от величины внешнего магнитного поля в степени $2/3$, в частности, выражение (2) описывает полевую зависимость ΔS_m в ферромагнетике вблизи T_C , полученную в рамках приближения среднего поля:

$$\Delta S_m \approx -1.07qR \left(\frac{g\mu_B JH}{kT_C} \right)^{2/3}, \quad (2)$$

где q – число магнитных ионов на моль, R – газовая постоянная, g – множитель Ланде, μ_B – магнетон Бора, k – коэффициент Больцмана, J – значение полного момента, H – магнитное поле.

Температурные зависимости адиабатического изменения температуры ΔT_{ad} , измеренные непосредственно в импульсных магнитных полях до 50 Тл при начальной температуре $T_0 = 77$ К, показаны на рис. 7. Адиабатическая температура ΔT_{ad} линейно зависит от магнитного поля как $\sim H^{2/3}$, что хорошо согласуется с теоретической оценкой, использующей соотношение (2). Максимальное значение адиабатического изменения температуры составило $\Delta T_{\text{ad}} = 15$ К в импульсном магнитном поле 50 Тл, что является довольно высоким

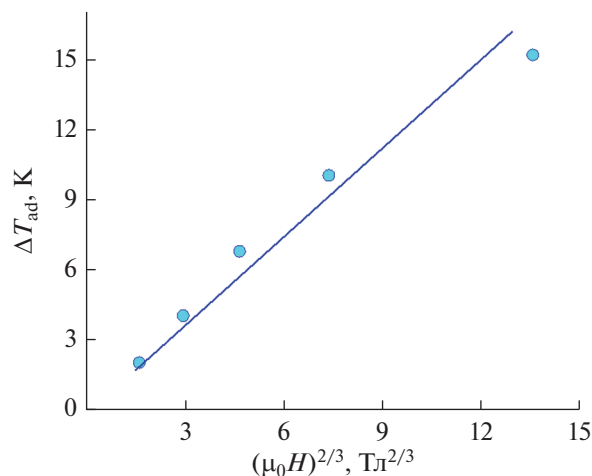


Рис. 7. Зависимость адиабатического изменения температуры в сплаве GdNi₂ при начальной температуре $T_0 = 77$ К от величины импульсного магнитного поля в степени 2/3.

результатом для материала с фазовым переходом второго рода при криогенной температуре [26].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Материалы с магнитными фазовыми переходами второго рода, при возможности использования стационарных сильных магнитных полей в 10...20 Тл, становятся наилучшими кандидатами на роль рабочего тела в устройствах для криомагнитного сжижения природных газов. Фазы Лавеса можно рассматривать как наиболее простые и перспективные системы для этого. В частности, в поле 10 Тл в сплаве GdNi₂ вблизи $T_C = 73.6$ К наблюдается адиабатическое изменение температуры $\Delta T_{ad} = 6.8$ К за один цикл намагничивания, а учитывая широкий температурный диапазон в 50 К, в котором наблюдается МКЭ, для создания таких устройств достаточно будет всего нескольких каскадов теплообменников из подобных материалов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Лаборатории сильных полей (HLD) Центра им. Гельмгольца Дрезден-Россендорф (HZDR) за проведение измерений в импульсных полях.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-22-20033).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сулов Д.А., Шавров В.Г., Коледов В.В. и др. // Челябинский физико-математический журн. 2020. Т. 5. № 4. С. 612. <https://doi.org/10.47475/2500-0101-2020-15420>
2. Stein F., Leineweber A. // J. Mater. Sci. 2021. V. 56. № 9. P. 5321. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-05509-2>
3. Chu F., Chen Z.W., Fuller C.J. et al. // J. Appl. Phys. 1996. V. 79. № 8. P. 6405. <https://doi.org/10.1063/1.362013>
4. Young K-H., Chang S., Lin X. // Batteries. 2017. V. 3. № 3. P. 27. <https://doi.org/10.3390/batteries3030027>
5. Goremychkin A., Natkaniec I., Mühle E., Chistyakov O.D. // J. Magn. Magn. Mater. 1989. V. 81. P. 63. [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(89\)90229-1](https://doi.org/10.1016/0304-8853(89)90229-1)
6. Plaza J.R., de Sousa V.S.R., von Ranke P.J. et al. // J. Appl. Phys. 2009. V. 105. № 1. P. 013903. <https://doi.org/10.1063/1.3054178>
7. von Ranke P.J., Nobrega E.P., de Oliveira I.G. et al. // J. Alloys Compound. 2002. V. 344. № 1-2. P.145. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00354-7](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00354-7)
8. Gomes M., Oliveira I.S., Guimarães A.P., et al. // J. Appl. Phys. 2003. V. 93. № 10. P. 6939. <https://doi.org/10.1063/1.1558251>
9. Nouri K., Saidi M., Walha S. et al. // Chemistry Africa. 2020. V. 3. № 1. P. 111. <https://doi.org/10.1007/s42250-019-00095-6>
10. Sánchez Llamazares J.L., Sánchez-Valdes C.F., Ibarra-Gaytan P.J. et al. // J. Appl. Phys. 2013. V. 113. № 17. P. 17A912. <https://doi.org/10.1063/1.4794988>
11. Ibarra-Gaytán P.J., Sánchez Llamazares J.L., Álvarez-Alonso P. et al. // J. Appl. Phys. 2015. V. 117. № 17. P. 17C116. <https://doi.org/10.1063/1.4915480>
12. Taskaev S.V., Buchelnikov V.D., Pellenen A.P. et al. // J. Appl. Phys. 2013. V. 113. № 13. P. 17A933. <https://doi.org/10.1063/1.4799256>
13. Taskaev S., Skokov K., Khovaylo, V. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2018. V. 459. P. 42. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.12.052>
14. Matsumoto K., Asamoto K., Nishimura Y. et al. // J. Phys.: Conf. Ser. 2012. V. 400. № 5. Article No. 052020. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/400/5/052020>
15. Baranov N.V., Proshkin A.V., Gerasimov E.G. et al. // Phys. Rev. B 2007. V. 75. № 9. P. 092402. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.092402>
16. Jiang C. // Acta Mater. 2007. V. 55. P. 1599. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.10.020>
17. Skrabec E.A., Wallace W.E. // J. Appl. Phys. 1963. V. 34. № 4. P. 1356. <https://doi.org/10.1063/1.1729507>
18. Coey J.M.D. Magnetism and Magnetic Materials. Cambridge University. N.Y.: Press, 2009.

19. *Gottschall T., Kuz'min M.D., Skokov K.P. et al.* // Phys. Rev. B. 2019. V. 99. № 13. P. 134429.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.99.134429>
20. *Каманцев А.П., Амиров А.А., Кошкидько Ю.С. и др.* // ФТТ. 2020. Т. 62. № 1. С. 117.
<https://doi.org/10.21883/FTT.2020.01.48747.492>
21. *Pan Y.Y., Nash P.* // Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys / Ed. by P. Nash. Materials Park: ASM International, 1991. P. 382.
22. *Fiorillo F.* Characterization and Measurement of Magnetic Materials. Amsterdam: Elsevier, 2004. P. 554.
23. *Paudyal D., Mudryk Y., Lee Y.B. et al.* // Phys. Rev. B 2008. V. 78. № 18. P. 184436.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.184436>
24. *Taskaev S., Khovaylo V., Skokov K. et al.* // J. Appl. Phys. 2020. V. 127. № 22. P. 233906.
<https://doi.org/10.1063/5.0006281>
25. *Oesterreicher H., Parker T.F.* // J. Appl. Phys. 1984. V. 55. № 12. P. 4334.
<https://doi.org/10.1063/1.333046>
26. *Khovaylo V.V., Taskaev S.V.* // Encyclopedia of Smart Materials. 2022. V. 5. P. 407.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815732-9.00132-7>