# УДК 621.318.2

Р.Б. Моргунов<sup>1</sup>, В.П. Пискорский<sup>1</sup>, Р.А. Валеев<sup>1</sup>, Д.В. Королев<sup>1</sup>

# ТЕМПЕРАТУРНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МАГНИТОВ, ПОДДЕРЖИВАЕМАЯ С ПОМОЩЬЮ МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА

## DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-88-94

Рассмотрена возможность стабилизации рабочей температуры магнита с помощью охлаждающих устройств, основанных на магнитокалорическом эффекте. Приведены результаты исследования магнитного гистерезиса, полученные для образцов сложной структуры MgO(111)/W(5 нм)/Ho(400 нм)/W(5 нм). Оценена величина магнитокалорического эффекта путем расчета магнитной энтропии. Полученные результаты сравниваются с современными работами в области магнитной калориметрии и материалами, которые признаны наиболее перспективными для реализации охлаждающих циклов в магнитном поле. Установлено, что пленки гольмия при температурах 120–140 К применимы для разработки на их основе магнитоохлаждающих устройств.

**Ключевые слова:** магнитокалорический эффект, магнитная энтропия, гольмий, точка Кюри, ось намагничивания, магнитный порядок, редкоземельные магниты.

R.B. Morgunov<sup>1</sup>, V.P. Piskorskiy<sup>1</sup>, R.A. Valeev<sup>1</sup>, D.V. Korolev<sup>1</sup>

# THE THERMAL STABILITY OF RARE-EARTH MAGNETS SUPPORTED BY MEANS OF THE MAGNETOCALORIC EFFECT

The possibility of stabilizing the working temperature of the magnet by means of cooling devices based on the magnetocaloric effect is considered. The results of magnetic hysteresis study obtained by the authors for MgO(111)/W(5 nm)/Ho(400 nm)/W(5 nm) samples are presented. The magnitude of the magnetocaloric effect is estimated by calculating the magnetic entropy. The obtained results are compared with modern works in the field of magnetic calorimetry and materials that are recognized as the most promising for the implementation of cooling cycles in a magnetic field. It was found that holmium films in the range of 120–140 K are applicable for the development of magneto-cooling devices on their basis.

**Keywords:** magneto calorometric effect, magnetic entropy, holmium, Curie temperature, direction of magnetization, the magnetic order, rare earth magnets.

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

#### Введение

Температурная стабильность работы редкоземельных магнитов является актуальной технической проблемой, решаемой с помощью оптимизации их химического состава и термической обработки. Существенное внимание уделено разработке и созданию новых типов сплавов и редкоземельных магнитов [1-5]. Значительный опыт в материаловедении и в создании магнитов с заданными свойствами обобщен в работе [6]. Альтернативным методом стабилизации может служить активное поддержание рабочей температуры магнитов. При этом величина температурного коэффициента индукции (ТКИ) не имеет решающего значения, а изготовление магнита с низким ТКИ может быть заменено разработкой охлаждающей платформы для магнита. Это может быть достигнуто с помощью магнитной

калориметрии. В последние годы наблюдается значительный подъем интереса к магнитокалориметрии – науке об изменении температуры материалов, их энтропии и термодинамических параметров в изменяющемся магнитном поле. Так, идея магнитного охлаждения была реализована около века назад в 1926 г., когда установили, что парамагнитные соли при достаточно низких температурах демонстрируют сильный магнитокалорический эффект, который впоследствии был использован для получения низких температур. В первых экспериментах при размагничивании солей гадолиния была достигнута температура 0,25 К [7]. Метод основан на эффекте выделения теплоты из парамагнитных солей при их намагничивании и последующем поглощении теплоты при их размагничивании. Это позволяет получать температуры вплоть до

0,001 К от начальной температуры вблизи температуры жидкого гелия. В упомянутых экспериментах спины парамагнитных атомов редкоземельных или переходных металлов должны были находиться как можно дальше друг от друга, чтобы предотвратить их упорядочение и этим дать возможность спиновой системе получить как можно большую энтропию S. Такой подход обеспечивал наибольшее изменение энтропии при переходе от упорядоченных в магнитном поле спинов к беспорядку в их ориентации при отсутствии магнитного поля. В данной статье представлены прямо противоположные ситуации, основанные на магнитоупорабочего рядоченных состояниях телахладагента и возможности осуществления магнитных фазовых переходов в магнитном поле, связанных с изменением энергии спиновой конфигурации. Этот новый подход к магнитным

системам охлаждения при комнатной температуре возник в конце 1990-х годов, когда появился прототип магнитного холодильника, разработанный авторами работы [8], и был обнаружен гигантский магнитокалорический эффект (GMCE) [9]. Главным преимуществом магнитоупорядоченных хладагентов является возможность их использования при комнатной температуре при соответствующем подборе температуры Кюри (T<sub>C</sub>) (рис. 1). Поэтому упомянутые ранее открытия привели к значительному увеличению количества работ на тему магнитного охлаждения при комнатной температуре и оптимизации магнитокалорических материалов. Главным элементом этой является магнитный материал, технологии поскольку GMCE связан с переходом первого рода, возникающим из-за сильного спинрешеточного взаимодействия.



Рис. 1. Изменение магнитной энтропии  $\Delta S_M$  в поле напряженностью 50 кЭ для RECo<sub>2</sub>, REAl<sub>2</sub>, Gd<sub>5</sub>(Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>)<sub>4</sub>, Mn(As<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>), MnFe(P<sub>1-x</sub>As<sub>x</sub>) и La(Fe<sub>13-x</sub>Si<sub>x</sub>) и некоторых отдельных соединений в зависимости от их температуры Кюри ( $T_C$ ); SOMT, FOMT – магнитные фазовые переходы первого и второго родов соответственно. Значения в квадратных скобках после химической формулы – плотность соединений, г/см<sup>3</sup> [11]

Редкоземельные магниты требуются для магнитного холодильника в двух видах:

 в качестве рабочего тела, способного обмениваться теплом при «намагничивании размагничивании»;

- в качестве постоянного магнита, который служит для создания магнитного поля, намагничивающего рабочее тело.

Цель данной работы – рассмотрение первого из упомянутых применений.

Магнитокалорический эффект или адиабатическое изменение температуры определяется как нагрев или охлаждение магнитных материалов, вызванное изменением внешнего магнитного поля [10]. Первоначально этот эффект был обнаружен в железе в 1881 г., является неотъемлемой частью всех магнитных материалов и связан с взаимодействием магнитной подрешетки с магнитным полем, которое изменяет магнитную часть энтропии твердого тела. Изотермическое намагничивание парамагнетика или «мягкого» ферромагнетика, так же как сжатие газа, уменьшает энтропию, а в обратимом процессе размагничивания (аналогичном расширению газа) восстанавливается нулевая магнитная энтропия системы. При постоянном давлении энтропия магнитного тела S(T, H), которая является функцией напряженности поля (H) и температуры (T), представляет собой суммарную совокупность магнитной энтропии S<sub>M</sub>, энтропии кристаллической решетки S<sub>L</sub> и электронного вклада S<sub>E</sub>:

## $S(T, H)=S_M+S_L+S_E$ .

Далее в статье рассматривается только магнитная энтропия  $S_M$ , связанная с обменным взаимодействием электронных спинов. Для понимания последующих результатов важно опираться на соотношение Максвелла, устанавливающее взаимосвязь между изменением магнитного момента (M) с температурой при постоянном магнитном поле и изменением энтропии при постоянной температуре:

$$(\partial S(T, H)/\partial H)_T = (\partial M(T, H)/\partial T)_H.$$
 (1)

Эта дифференциальная формула может быть представлена в виде дискретного соотношения [4, 5]:

$$\Delta S_{M}(T, H_{0}) = \mu_{0} \Sigma(M_{i+1}(T_{i+1}, H) - M_{i}(T_{i}, H)) \Delta H/(T_{i+1} - T_{i}), \quad (2)$$

где  $\mu_0$  – магнитная постоянная вакуума;  $M_{i+1}(T_{i+1}, H)$  – магнитный момент образца на (i+1)-й полевой зависимости;  $M_i(T_i, H)$  – магнитный момент образца на *i*-й полевой зависимости при том же внешнем магнитом поле H.

Формула (2) позволяет из набора изотерм M(H), записанных с шагом  $\Delta H$  при разных температурах, получить изменение энтропии в окрестности выбранного спинового перехода в несколь-

ко этапов. На первом этапе исследуют температурную зависимость M(T) и определяют температуры фазовых переходов, так как величина магнитокалорического эффекта имеет наибольшее значение вблизи фазовых переходов первого и второго рода. Далее в определенном температурном диапазоне получают зависимости М(Н) при различных температурах с интервалом 5 К. При необходимости этот интервал можно уменьшить главное, чтобы все кривые М(Н) в выбранном температурном диапазоне были получены с одинаковым интервалом. Далее каждую зависимость M(H) интегрируют по величине изменения магнитного поля  $\Delta H$ . В данном случае измерения вели в диапазоне магнитных полей от 0 до 50 кЭ, т. е. значения  $\Delta H$  – соответственно 10; 20; 30; 40 и 50 кЭ. Затем определяют изменение магнитного момента в единичном интервале дискретного изменения температуры. Для этого магнитные моменты при соседних температурах (например, разделенных интервалом 5 К) вычитают и делят на температурный интервал эту разность. Такие действия выполняют для всех пар точек, полученных при разных магнитных полях. В результате получается функция  $\Delta M \cdot \Delta H / \Delta T(H)$ . Каждую точку этой функции относят к средней температуре между соседними измерениями. В результате вышеперечисленных операций получается матрица данных, состоящая из колонки, обозначающей средние температуры, и дополнительных колонок, количество которых равно числу точек на полевой зависимости. Эти дополнительные колонки представляют собой зависимости прироста энтропии от температуры  $\Delta S_M(T)$  для разных полей, т. е. конечный результат вычисления по формуле (2). Приведем пример использования вышеописанного алгоритма в данной работе.

#### Материалы и методы

Для исследования выбран элемент гольмий (Но), поскольку он обладает большим набором сложных неколлинеарных состояний (рис. 2 и 3), что дает возможность работы элемента в качестве рабочего тела магнитного холодильника при относительно высоких температурах. Согласно работам, выполненным методом нейтронографии многими международными коллективами, гольмий является ферромагнетиком при температуре  $T \le T_{\rm C}$ , т. е. при ~19 К; становится геликоидальным антиферромагнетиком в диапазоне температур 19<7<133 К, а при температуре  $T > T_N$ , т. е. при ~133 К, превращается в парамагнетик. Согласно диаграмме магнитных состояний (рис. 3), в диапазоне температур 20-140 К наблюдается переход из геликоидального в коническое состояние (рис. 2). В антиферромагнитном состоянии магнитный момент вращается вокруг оси с, образуя спираль вдоль нее. Эти спирали могут быть «левые» или «правые», приводя к хиральным спиновым доменам различных размеров. Шаг



Рис. 2. Низкотемпературная геликоидальная (*a*) и высокотемпературная коническая (*б*) конфигурации спинов в пленках гольмия по данным работы [12]



Рис. 3. Карта спиновых состояний *Н*-*Т* для пленок гольмия по данным работы [12]

спирали составляет обычно 1 мкм, что превышает толщину пленки гольмия, равную в этих экспериментах 400 нм. Поэтому пленки можно назвать «тонкими» по сравнению с шагом спиновой спирали.

Образцы, исследованные в данной работе, созданы в лаборатории Университета Лотарингии (г. Нанси, Франция) и представляли собой слоистые структуры MgO(111)/W(5 нм)/Ho(400 нм)/W (5 нм), выращенные при комнатной температуре на подложке кремния (100) с помощью магнетронного распыления при давлении <1,33.10-7 Па. Буферный слой вольфрама 5 нм толщиной, как и покровный слой вольфрама, служил для предотвращения окисления. Магнитные измерения произведены с помощью магнетометра Quantum Design Squid XL. Магнитные изотермы получены в диапазоне магнитных полей 0-50 кЭ в двух ориентациях магнитного поля магнетометра – в плоскости образца (рис. 4, а) и перпендикулярно плоскости образца (рис. 4, б). Видно, что магнитная анизотропия обеспечивает легкую ось намагничивания c в плоскости образца. В этой ориентации изменение магнитной части энтропии  $\Delta S_M$  в приложенном поле может быть рассчитано по дискретной формуле (2).

Наибольшие изменения кривых намагничивания на рис. 4, а видны в области магнитного поля 10-15 кЭ при изменении температуры со 120 до 140 К. Эта область на диаграмме состояний (рис. 3) соответствует переходу из состояния геликоидальной намагниченности в парамагнитное состояние. Пользуясь формулой (2) и известным объемом пленки 10-5 см3, можно оценить максимальное изменение энтропии. При  $\Delta H=5$  кЭ,  $\Delta T = T_{i+1} - T_i = 20$  К,  $\Sigma \Delta M / \Delta T = 5$  э. м. е. получим оцен- $\Delta S_{M} = 0,25$ Дж/(К · см<sup>3</sup>) снизу кγ или  $\Delta S_M = 25 \ Дж/(K \cdot кг)$ . Эту процедуру можно наглядно представить как приблизительное вычисление площади между кривыми намагничивания, записанными при температурах 120 и 140 К в пределах от 10 до 15 кЭ на рис. 4, а. В действительности



Рис. 4. Магнитные гистерезисы, записанные в диапазоне температур 2–140 К для образцов слоистой пленки MgO(111)/W(10 нм)/Ho(400 нм)/W(5 нм) при направлении магнитного поля в плоскости образца вдоль главной оси намагничивания (a) и перпендикулярно плоскости образца ( $\delta$ )

реальное значение еще больше, поскольку необходимо просуммировать еще и площади между соседними полевыми зависимостями при других температурах. Поэтому получили лишь оценку магнитокалорического эффекта снизу. Полученное значение  $\Delta S_M = 25 \ \text{Дж}/(\text{K} \cdot \text{к} \Gamma)$  в 7 раз превосходит максимальное изменение энтропии вблизи точки Кюри для пленки гадолиния такой же толщины, что и в данной работе [10–13]. Таким образом, пленка гольмия в районе перехода от геликоидального магнитного порядка к парамагнитному беспорядку является эффективным рабочим телом для магнитного охлаждающего устройства. Отметим, что с помощью таких пленок вовсе не обязательно создавать макроскопический холодильник, применяемый для стандартных целей. Микроскопические приборы электроники, спинтроники и квантового компьютинга нуждаются в локальном понижении температуры для сохранения в них электронной спиновой когерентности и обрабатываемой ими информации. Поэтому пленки, похожие на те, что исследованы в данной работе, могут применяться в микроинженерии современных электронных устройств малого размера.

#### Результаты и обсуждение

Приведенные ранее процессы охлаждения в магнитном поле никоим образом не относятся лишь к академическим проблемам или фундаментальным исследованиям. Более 20 лет назад в одной из лабораторий Astronautics Corporation of America создан достаточно мощный (~500 Вт) магнитный холодильник [14]. Этот холодильник работал при комнатной температуре, а создаваемый им перепад температуры 10 К и КПД, равный 35%, сравнимы со значениями этих парамет-

ров в обычном холодильнике с циркулирующим фреоном. Главным недостатком созданного устройства является необходимость в магнитном поле напряженностью 50 кЭ, создаваемом сверхпроводящим магнитом, который требует жидкого гелия. Рабочее тело в виде чистого гадолиния удобно подходящей температурой Кюри (20°С) и значительным магнитокалорическим эффектом, однако дороговизна этого редкоземельного металла не позволит широко применять его в бытовых холодильниках. В 1997 г. Ames Laboratory (США) сообщила об открытии GMCE в соединениях Gd<sub>5</sub>(Si<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub>)<sub>4</sub>. Это позволяет надеяться на возможность уменьшения доли дорогих редкоземельных металлов в рабочем теле холодильника. Величина температуры *T*<sub>C</sub> в таких соединениях может варьироваться от 320 К до комнатной температуры благодаря изменению соотношения концентраций Si и Ge. Наиболее перспективными для использования в качестве рабочих тел являются чистый гадолиний и его пленки с толщиной менее периода геликоидальной решетки (см. ранее), а также редкоземельные интерметаллиды типа  $Gd_5(GeSi)_4$  и La(FeSi)<sub>13</sub>. Применение этих материалов позволяет расширить рабочий интервал температур холодильника и существенно улучшить его экономические показатели. В 2002 г. в научно-популярном издании Science News сообщалось о создании в США первого в мире бытового магнитного холодильника, созданного совместно Astronautics Corporation of America и Ames Laboratory [15]. Рабочее тело вращается между областью с постоянным магнитным полем, периодически намагничиваясь и размагничиваясь. Поскольку температура меняется, рабочее тело проходит точку Кюри, выделяя или поглощая значительное количество энергии, соответствующее энтропии

подсистемы электронных спинов. Последние переходят из магнитоупорядоченного в разупорядоченное состояние, что требует передачи энергии от охлаждаемого тела. Рабочий прототип предлагаемого бытового магнитного холодильника запатентован и действует при комнатной температуре. В качестве источника постоянного магнитного поля в нем установлен магнит NdFeB. В настоящее время во всем мире идут поиски новых магнитных хладагентов и оптимизации процесса коммерческого производства чистого гадолиния и его необходимых соединений, приводящих к большей величине GMCE при меньших затратах. Магнитные холодильники делят на два класса по типу используемых в них источников постоянного магнитного поля: громоздкие и энергозатратные системы, в которых используются сверхпроводящие магниты, и системы на постоянных магнитах. Сверхпроводящие холодильники работают в широком диапазоне температур (поскольку стабилизация сверхпроводника реализуется при температуре жидкого гелия) и обладают относительно высокой выходной мощностью (поскольку постоянное поле в них велико - напряженностью до 50-100 кЭ). Холодильники на постоянных магнитах способны работать в узком температурном диапазоне, создавать понижение температуры не более 30°С и имеют относительно низкую мощность (до 100 Вт).

Кратко перечислим основные преимущества магнитоохлаждающих систем перед стандартными технологиями, существующими в настоящее время.

1. Повышенная экологичность, позволяющая относить магнитное охлаждение к «зеленым» технологиям. Рабочее тело не является жидкостью или газом и может использоваться многократно. Теплоотводящая среда не требует опасных реагентов (типа фреона), а может представлять собой всего лишь воду.

2. Высокий КПД, обусловленный обратимостью намагничивания, в отличие от «сжатия– расширения» газа в рабочем цикле обычного холодильника. Ожидается, что КПД магнитного холодильника на 30% выше, чем у обычного устройства.

3. Простота изготовления, обусловленная отсутствием необходимости в изоляции циркулирующего хладагента.

4. Увеличение срока использования холодильной установки обусловлено отсутствием высоких давления и скорости движения поршня и других процессов, приводящих к износу устройства.

#### Заключения

Пленки из гольмия толщиной, которая меньше, чем шаг спиновой спирали, обеспечивают изменение энтропии при намагничивании образца, сопоставимое с лучшими материалами, созданными для применения в магнитной калориметрии в диапазоне температур 120-140 К. В этом диапазоне происходит изменение «веерного» ферромагнитного упорядочения спинов на геликоидальное антиферромагнитное состояние спиновой подсистемы. Изменение магнитной энтропии пленки в таком процессе в 7 раз превышает изменение этого параметра для пленок из гадолиния аналогичных размеров.

Редкоземельные металлы и сплавы гольмия на их основе занимают одно из ведущих мест по величине магнитокалорического эффекта благодаря множеству неколлинеарных спиновых конфигураций и переходам между ними, который сопровождается «выделением-поглощением» тепла в магнитном поле. Наиболее перспективной группой материалов считаются сплавы RE-SiFe и RE-SiGe, демонстрирующие гигантский магнитокалорический эффект при температурах, близких комнатной. Разработка технологий наноустройств для локального охлаждения приборов способна значительно ускорить создание элементов квантового компьютинга. В массовом производстве развитие магнитных холодильников ограничивается качеством постоянных магнитов. Совершенствование свойств редкоземельных магнитов значительно увеличит эффективность холодильников.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
- Каблов Е.Н., Морозов Г.А., Крутиков В.Н., Муравская Н.П. Аттестация стандартных образцов состава сложнолегированных сплавов с применением эталона // Авиационные материалы и технологии. 2012. №2. С. 9–11.
- Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Пискорский В.П., Резчикова И.И., Валеев Р.А., Давыдова Е.А. Фазовый состав спеченных материалов системы Pr–Dy–Fe–Co–B // Авиационные материалы и технологии. 2015. №S2 (39). С. 5–10. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-S2-5-10.
- Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Чередниченко И.В., Резчикова И.И., Валеев Р.А., Пискорский В.П. Влияние содержания меди на фазовый состав и магнитные свойства термостабильных спеченных магнитов систем Nd–Dy–Fe–Co–B и Pr–Dy–Fe–Co–B // Авиационные материалы и технологии. 2015. №S2 (39). С. 11–19. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-S2-11-19.

### Испытания материалов

- 5. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Резчикова И.И., Пискорский В.П., Валеев Р.А., Королев Д.В. Зависимость свойств спеченных материалов системы Nd–Dy–Fe–Co–B от технологических параметров // Авиационные материалы и технологии. 2015. №S2 (39). С. 24–29. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-S2-24-29.
- 6. Пискорский В.П., Королев Д.В., Валеев Р.А., Моргунов Р.Б., Куницына Е.И. Физика и инженерия постоянных магнитов: учеб. пособие. М.: ВИАМ, 2018. 360 с.
- 7. Giauque W.F., MacDougall D.P. Attainment of Temperatures Below 1 K Absolute by Demagnetization of Gd<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·8H<sub>2</sub>O // Physical Review. 1933. No. 9. Vol. 43. P. 768.
- Zimm C., Jastrab A., Sternberg A. et al. Description and performance of a near-room temperature magnetic refrigerator // Advances in Cryogenic Engineering. 1998. Vol. 43. P. 1759–1766.
- Pecharsky V.K., Gschneidner K.A. Giant magnetocaloric effect in Gd<sub>5</sub>(Si<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>) // Physical Review Letters. 1997. Vol. 78. P. 3–6.
- Pecharsky V.K., Gschneidner K.A. Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 1999. Vol. 200. P. 44–56.
- Gschneidner K.A., Pecharsky V.K., Tsokol A.O. Recent developments in magnetocaloric materials // Reports on Progress in Physics. 2005. Vol. 68. P. 1479.
- Zverev V.I., Tishin A.M., Min Zou et al. Magnetic and magnetothermal properties, and the magnetic phase diagram of single-crystal holmium along the easy magnetization direction // Journal of Physics: Condensed Matter. 2015. Vol. 27. P. 146002.
- Miller C.W., Williams D.V., Bingham N.S., Srikanth H. Magnetocaloric effect in Gd/W thin film heterostructures // Journal of Applied Physics. 2010. Vol. 107. P. 09A903.
- 14. Тишина Е.Н. Магнитное охлаждение уже реальность [Электронный pecypc]. URL: http://www.amtc.ru/ publications/articles/2054/ (дата обращения: 25.12.2018).
- 15. Gschneidner K.A., Pechersky V.K. Thirty years of near room temperature magnetic cooling: Where we are today and future prospects // International journal of refrigeration. 2008. Vol. 31. P. 945–961.