

ISSN 0033-8494

Том 68, Номер 4

Апрель 2023



РАДИОТЕХНИКА И ЭЛЕКТРОНИКА

www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 68, номер 4, 2023

К 90-ЛЕТИЮ ВЛАДИМИРА ГРИГОРЬЕВИЧА ШАВРОВА

Магнитокалорические материалы для низкотемпературного магнитного охлаждения

*Ю. С. Кошкидько, Э. Т. Дильмиева, А. П. Каманцев, А. В. Маширов, Я. Цвик,
Н. Б. Кольчугина, В. В. Коледов, В. Г. Шавров* 315

О возможности полуметаллических свойств в ферромагнитных сплавах Гейслера Fe_2RhZ ($Z = Al, Si, Ga, Ge, In, Sn$)

К. Р. Ерагер, Д. Р. Байгутлин, В. В. Соколовский, В. Д. Бучельников 326

Функциональные свойства сплавов системы Ni–Ti с эффектом памяти формы и эффективность их использования в качестве исполнительных элементов актуаторов для микроэлектромеханических систем

*В. С. Калашиников, В. В. Коледов, В. Г. Шавров, В. А. Андреев, А. В. Несоленов,
Д. С. Кучин, Р. Д. Карелин* 338

Магнитокалорический эффект в сплаве $Ni_{2.25}Mn_{0.75}Ga_{0.93}Si_{0.07}$

Р. Ю. Гайфуллин, А. Б. Гаджиев, А. М. Алиев, С. В. Таскаев, И. И. Мусабилов 346

Обратный магнитокалорический эффект в соединении Mn_5Si_3

*А. С. Кузнецов, А. В. Маширов, И. И. Мусабилов, В. И. Митюк, М. С. Аникин,
А. П. Каманцев, В. В. Коледов, В. Г. Шавров* 353

Контактное термосопротивление в области криогенных температур в сильных магнитных полях

К. А. Колесов, А. В. Маширов, А. С. Кузнецов, В. В. Коледов, А. О. Петров, В. Г. Шавров 360

Магнитокалорические материалы на основе соединений RNi ($R = Gd$ и Dy)

А. А. Курганская, И. С. Терёшина 366

Магнитные и магнитокалорические характеристики сплава $Mn_{1.9}Cu_{0.1}Sb$

*В. И. Митюк, А. В. Гурбанович, А. В. Гурбанович, Т. М. Ткаченко, В. И. Вальков,
А. В. Головчан, А. В. Маширов, Э. Суворец* 372

Электронная структура и свойства основного состояния сплавов на основе Fe–Pt

О. О. Павлухина, В. В. Соколовский, В. Д. Бучельников 378

Магнитокалорический эффект в фазе Лавеса $GdNi_2$ в сильных магнитных полях

*М. В. Утарбекова, М. А. Орзулевич, А. П. Каманцев, В. В. Коледов, В. Г. Шавров,
Д. В. Плахотский, М. Ю. Богуш* 384

Магнитооптическая визуализация магнитных фаз в эпитаксиальной пленке феррита-граната вблизи точки компенсации

*П. М. Ветошко, В. Н. Бержанский, С. Н. Полулях, Д. А. Сулов, А. В. Маширов,
В. Г. Шавров, Е. И. Павлюк* 391

Применение термообработки для оптимизации магнитоотрицательной компоненты магнитоэлектрического композита

Е. Е. Ивашева, В. С. Леонтьев, М. И. Бичурин, В. В. Коледов 396

ПРИМЕНЕНИЕ РАДИОТЕХНИКИ И ЭЛЕКТРОНИКИ В БИОЛОГИИ И МЕДИЦИНЕ

Перспективы инфракрасной люминесцентной диагностики новообразований
поверхностной локации на основе иттербиевых комплексов порфиринов

*И. П. Шилов, В. Д. Румянцева, А. В. Иванов, Ю. В. Алексеев, А. С. Горшкова, М. В. Рябов,
А. М. Ковалева, М. И. Ковалев*

К 90-ЛЕТИЮ
ВЛАДИМИРА ГРИГОРЬЕВИЧА ШАВРОВА

УДК 537.638.5

МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
ДЛЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО МАГНИТНОГО ОХЛАЖДЕНИЯ

© 2023 г. Ю. С. Кошкидько^{a, b, *}, Э. Т. Дильмиева^b, А. П. Каманцев^b, А. В. Маширов^b, Я. Цвик^a,
Н. Б. Кольчугина^c, В. В. Коледов^b, В. Г. Шавров^b

^a Институт низких температур и структурных исследований им. В. Тшебятовского ПАН,
ул. Окульна, 2, Вроцлав, 50-422 Польша

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

^c Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
Ленинский просп., 49, Москва, 119334 Российская Федерация

*E-mail: y.koshkidko@intibs.pl

Поступила в редакцию 03.06.2022 г.

После доработки 31.10.2022 г.

Принята к публикации 11.11.2022 г.

Дан обзор современного состояния исследований в области изучения магнитокалорических материалов на основе редкоземельных металлов, перспективных для применения в технологии низкотемпературного магнитного охлаждения. Представлены физические основы и характеристики магнитокалорического эффекта в материалах на основе редкоземельных металлов с температурами магнитных фазовых переходов в области низких температур.

DOI: 10.31857/S003384942304006X, EDN: PFNKBG

ВВЕДЕНИЕ

Перспективная идея магнитного охлаждения путем адиабатического размагничивания парамагнитных солей принесла в начале 30-х годов XX в. новые возможности получения сверхнизких температур до 10^{-3} К [1]. Такое охлаждение основано на магнитокалорическом эффекте (МКЭ) – обратимом изменении энтропии магнетика в изотермических условиях ΔS_{iso} или его температуры в адиабатических условиях ΔT_{ad} при изменении внешнего магнитного поля. Большой интерес исследователей на сегодняшний день связан с поиском подходов к созданию принципиально новой технологии твердотельного магнитного охлаждения (ТМО) в области комнатных температур [2–9]. Известно, что МКЭ достигает максимальных значений в области магнитных фазовых переходов (ФП) [2, 3], поэтому для ТМО выбираются магнитные материалы, которые обладают магнитными ФП в необходимой области рабочих температур. В ряде работ отмечены перспективы применения ТМО в области низких температур [7, 10, 11, 13], например, для сжижения газов, таких как N_2 , He, H_2 , или природных газов [14], причем актуальным является использование именно магнитных материалов с магнитными ФП.

Преимущества таких материалов для охлаждения в области низких температур связаны с тем, что магнитная теплоемкость возрастает в области магнитного ФП и становится сопоставимой, а иногда и превышает теплоемкость кристаллической решетки твердого тела. Это делает ТМО более перспективным в области низких температур, где решеточная теплоемкость металлов значительно выше, чем в области комнатных температур. Воздействие внешнего магнитного поля на такой материал вызывает значительный МКЭ. Также немаловажным является значение теплопроводности этих материалов, которая в значительной степени влияет на частоту работы магнитных холодильников [13].

Таким образом, наиболее перспективными материалами для области низких температур могут являться редкоземельные металлы (РЗМ) [2, 3] и их интерметаллические соединения [4, 5], которые имеют магнитные ФП в области низких температур, демонстрируют высокие значения МКЭ и теплопроводности [15–17]. В настоящее время низкими (криогенными) температурами принято считать температуры ниже 120 К [18], поэтому мы ограничимся рассмотрением МКЭ в редкоземельных металлах и интерметаллических соединений на их основе, которые демонстрируют

максимальные значения МКЭ в интервале температур от 4 до 120 К. Также МКЭ является эффективным инструментом для изучения магнитных ФП, проблема исследования которых является одной из актуальных в современной физике твердого тела [2, 4, 5, 19].

1. ПРЯМОЙ И ОБРАТНЫЙ МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ

Известно, что МКЭ может быть как прямым (в этом случае важно не путать прямой МКЭ с методом прямого измерения МКЭ), так и обратным [2, 4]. Прямым МКЭ называется уменьшение энтропии при изотермическом намагничивании, или увеличение температуры при адиабатическом намагничивании магнетика. В случае обратного МКЭ наблюдается положительное изменение энтропии при изотермическом или понижении температуры при адиабатическом намагничивании магнетика. Как прямой, так и обратный МКЭ может быть использован для ТМО при низких температурах.

Обратный МКЭ может быть полезен, когда необходимо быстро охладить область, находящуюся в магнитном поле. Для этого достаточно ввести рабочее тело в магнитное поле. В результате этого рабочее тело охладится, а также охладит область магнитного поля. Это может быть использовано при охлаждении сверхпроводящего магнита и окружающего его сжиженного газа [20], что позволит уменьшить расход сжиженного газа. Высокие значения обратного МКЭ можно наблюдать в некоторых ферромагнитных (ФМ) сплавах Гейслера на основе Ni–Mn–Z ($Z = \text{In, Sb, Sn}$) [21–23]. Однако магнитоструктурные ФП в таких сплавах лежат, как правило, при температурах выше 120 К. В интерметаллических соединениях обратный МКЭ наблюдается в магнетиках с антиферромагнитным (АФМ) или ферримагнитным упорядочениями, например RCu_2 , R_2Fe_{17} , RFe_3 (R – тяжелый редкоземельный металл) и т.д. [3, 24–26]. Также обратный МКЭ может наблюдаться в результате вращения вектора намагниченности при намагничивании высокоанизотропного монокристаллического образца вдоль оси трудного намагничивания в RCO_5 , Tb–Gd [26–31].

В случае прямого МКЭ охлаждение рабочего тела происходит при его размагничивании, т.е. тогда, когда рабочее тело находится вне области магнитного поля (или магнитное поле было выключено после предварительного намагничивания магнетика). Поэтому прямой МКЭ может быть использован в тех случаях, когда сильное магнитное поле может негативно влиять на охлаждаемый объект, например, при охлаждении эле-

ментов электроники. Проблема негативного влияния магнитного поля на охлаждаемый объект также может быть решена за счет экранирования магнитного поля и (или) использования жидкого теплоносителя. Большими значениями прямого МКЭ обладают редкоземельные металлы и сплавы [32–37], целый ряд интерметаллических соединений [6, 11, 26], сплавы Гейслера Ni–Mn–Ga [38], соединение MnAs [39] и др. в области магнитного ФП. В большинстве случаев прямой МКЭ вызван эффектом парапроцесса, т.е. процессом упорядочения магнитных моментов, разупорядочение которых было вызвано тепловыми флуктуациями в области магнитного ФП [40].

2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА

Методы исследования и определения величины МКЭ можно разделить на две группы: прямые и косвенные [41, 42]. При прямых измерениях изменение температуры магнетика при включении магнитного поля фиксируется непосредственно датчиком температуры, например, при помощи термодпары. Ко второй группе относятся косвенные методы определения величины МКЭ из термодинамических соотношений Максвелла для изотермического изменения энтропии ΔS_{iso} и адиабатического изменения температуры ΔT_{ad} , соответственно:

$$\Delta S_{\text{iso}} = \int_0^H \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH, \quad (1)$$

$$\Delta T_{\text{ad}} = - \int_0^H \frac{T}{C_H} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH, \quad (2)$$

где $M(T, H)$ – функция намагниченности M от величины магнитного поля H и абсолютной температуры T , C_H – функция теплоемкости от температуры и магнитного поля.

Как видно из уравнения (1), для определения величины изотермического изменения энтропии необходимо иметь температурные зависимости намагниченности, измеренные при различных значениях магнитного поля, или полевые зависимости намагниченности, измеренные при различных температурах. В большинстве случаев ограничиваются определением магнитного вклада в энтропию. Однако, имея температурную зависимость теплоемкости магнитокалорического материала, можно также рассчитать значения адиабатического изменения температуры с использованием уравнения (2).

Также МКЭ может быть рассчитан из теплоемкости, измеренной в магнитном поле, с помощью уравнений:

$$\Delta S_{\text{iso}}(H, T) = \int_0^T \frac{C_H}{T} dT - \int_0^T \frac{C_0}{T} dT = \quad (3)$$

$$= S_H(T_H) - S_0(T_0),$$

$$\Delta T_{\text{ad}}(H, T) = T(S_H) - T(S_0). \quad (4)$$

При этом при расчете необходимо принимать во внимание, что в третьей части формулы (3) $T_H = T_0$ (изотермические условия), а в формуле (4) $S_H = S_0$ (адиабатические условия). Как видно из формулы (3), интегрирование по температуре проводится от 0 К. Известно, что проведение экспериментов при 0 К невозможно. Поэтому при расчете МКЭ этим методом может возникать ошибка, которая в значительной степени зависит от начальной температуры измерения, а также характерных особенностей поведения теплоемкости конкретного магнитокалорического материала в неучтенной области температур.

К прямым методам определения величины МКЭ относятся измерения адиабатического изменения температуры ΔT_{ad} [37], а также изотермического выделения (поглощения) тепла при изотермическом намагничивании ΔQ [43]. Основной проблемой подобного рода исследований является создание адиабатических условий измерений, т.е. условий в которых не происходит обмена тепла с окружающей средой. Адиабатические условия в случае прямого измерения МКЭ могут быть реализованы двумя способами: первый – это минимизация теплового контакта образца с окружающей средой, второй – это процесс быстрого намагничивания (квази-адиабатические условия).

Для исследования МКЭ в средних магнитных полях (до 2 Тл) в качестве источника магнитного поля могут выступать электромагниты или магнитная система на основе постоянных магнитов. Например, компанией АМТ&С была разработана магнитная система на основе двух цилиндров Хальбаха и создана установка для измерения МКЭ прямым методом в интервале магнитных полей от -1.8 до $+1.8$ Тл (https://www.amtc.org/images/automatic_measuring_system.pdf). Скорость развертки магнитного поля в данной установке может достигать 6 Тл/с, на сегодняшний день она является единственной на рынке подобного оборудования.

Для измерения МКЭ прямым методом в сильных полях используется экстракционный метод для стационарных магнитных полей [33, 37, 43–46], а также различные методы прямого измерения в импульсных магнитных полях [41, 47–51]. К основным преимуществам при проведении прямых

измерений в импульсных магнитных можно отнести короткое время импульса, которое позволяет сохранить адиабатические условия на время измерения, а также проведение измерений в сильных магнитных полях (до 62 Тл) [50]. К недостаткам этого метода можно отнести задержку реакции термомпары или датчика температуры на изменение температуры образца из-за короткого время импульса, а также влияние кинетических эффектов, наблюдаемых непосредственно в образце на результат измерения величины МКЭ. Также для измерения ΔT_{ad} применяют бесконтактные методы измерения температуры образца, основанные на использовании мираж-эффекта [49] или волоконно-оптического ИК-датчика температуры [51].

Экстракционный метод измерения ΔT_{ad} основан на быстром намагничивании образца за счет быстрого введения образца в область максимального магнитного поля [37]. В результате быстрого намагничивания образца выделяемое образцом тепло не успевает рассеиваться, тем самым реализуются адиабатические условия на время, достаточное для регистрации ΔT_{ad} . Помимо измерения ΔT_{ad} экстракционный метод позволяет проводить измерения ΔQ прямым методом [39, 43]. Данный метод основан на измерении изменения температуры массивного медного блока, находящегося в тепловом контакте с образцом (масса блока значительно превышает массу образца). Также из полученных прямым методом значений ΔQ можно рассчитать значения ΔS_{iso} (см. раздел 5). Следует отметить, что исследований такого важного параметра как ΔQ прямым методом для интерметаллических соединений и РЗМ остается довольно мало.

3. ЧИСТЫЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Одним из первых МКЭ при низких температурах был изучен в чистых РЗМ [32, 33]. Известно, что в некоторых из них, таких как Ho, Er, Tm, Nd, наблюдаются магнитные ФП в области низких температур. Эти РЗМ имеют гексагональные плотноупакованные (ГПУ) кристаллические структуры. В магнитном упорядоченном состоянии они демонстрируют сложные магнитные структуры [19, 34].

В связи со сказанным МКЭ (ΔT_{ad} и ΔS_{iso}) в рассматриваемых РЗМ имеет сложную температурную и полевую зависимость. Так, например, в чистом Tm в интервале температур от 38 до 54 К и магнитных полях до 5 Тл можно наблюдать обратный МКЭ [32, 35], который достигает $\Delta T_{\text{ad}} = -0.5$ К в поле 3 Тл. Отрицательные значения ΔT_{ad} в данном случае связаны с тем, что однородное поле противостоит синусоидальному АФМ порядку. Это также является одной из причин невысоких

значений прямого МКЭ, наблюдаемого в Tm в области температуры Нееля T_N . Так, в поле 7 Тл максимум $\Delta T_{ad} = 3$ К при $T_N = 56$ К. Другой причиной невысоких значений МКЭ исследуемого поликристалла являются высокие значения энергии магнитной анизотропии Tm [35].

Более высокие значения МКЭ наблюдаются в чистом Er. На температурной зависимости ΔT_{ad} поликристаллического Er наблюдается два максимума [32]. Первый максимум составляет $\Delta T_{ad} = 4$ К в поле 6 Тл при $T = 35$ К и обусловлен разрушением АФМ-структуры магнитным полем. Второй максимум наблюдается в области $T_N = 85$ К и составляет $\Delta T_{ad} = 3.2$ К в поле 6 Тл. Как видно, МКЭ, наблюдаемый в Er, сравнительно небольшой. Однако наличие двух максимумов МКЭ создает широкий интервал рабочих температур для потенциального применения Er в качестве рабочего тела магнитного холодильника.

Еще более широкий интервал рабочих температур можно наблюдать в Ho [32]. В достаточно высоком магнитном поле (6 Тл) можно наблюдать три максимума ΔT_{ad} . В этом случае интервал рабочих температур может превышать 100 К. Первый максимум наблюдается при $T_C = 20$ К и составляет $\Delta T_{ad} = 4.6$ К в поле 6 Тл. Второй максимум обусловлен сложной температурной зависимостью критического поля, разрушающего геликоидальную АФМ-структуру. В поле 6 Тл этот максимум достигает $\Delta T_{ad} = 4$ К при $T = 90$ К. Третий максимум наблюдается при $T_N = 132$ К и составляет $\Delta T_{ad} = 4.5$ К в поле 6 Тл.

МКЭ в Nd был исследован в работе [36], в нем, так же как и в Tm, наблюдается небольшой обратный МКЭ. При $T = 4$ К МКЭ составляет $\Delta T_{ad} = -0.1$ К в поле 1 Тл. В Nd наблюдается два магнитных ФП [34], по этой причине на температурной зависимости ΔT_{ad} два максимума. Первый максимум наблюдается при 8 К и составляет $\Delta T_{ad} = 2.5$ К в поле 7 Тл. Второй меньший максимум составляет по величине $\Delta T_{ad} = 1.6$ К при 20 К в поле 7 Тл. Значения МКЭ для Gd, Ho, Er, Tm, Nd приведены в табл. 1.

4. МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Другой более широкий класс магнитокалорических материалов составляют интерметаллические соединения на основе $3d$ - и $4f$ -переходных металлов. В роли $4f$ -переходных металлов в нашем случае выступают РЗМ, а в роли $3d$ -переходных металлов — Mn, Fe, Co, Ni и т.д. Также магнитные интерметаллические соединения могут быть образованы из немагнитных металлов с РЗМ, например, такими как Cu и Al. Магнитные

интерметаллические соединения включает в себя довольно обширный класс магнитных материалов. Поэтому в данном обзоре ограничимся в основном бинарными интерметаллическими соединениями, так как они являются удобными модельными объектами для определения общих тенденций в поведении магнитокалорических свойств магнитных интерметаллидов.

Для ряда бинарных интерметаллических соединений характерно ФМ-упорядочение, т.е. магнитный момент РЗМ подрешетки параллелен магнитному моменту подрешетки $3d$ -переходного металла. Например, ФМ-упорядочение наблюдается в соединениях Fe, Co с легкими РЗМ [2, 3], при этом соединениям Fe, Co с тяжелыми РЗМ характерно ферромагнитное упорядочение. В этом случае магнитный момент РЗМ подрешетки антипараллелен магнитному моменту подрешетки $3d$ -переходного металла. Ферромагнитное упорядочение снижает общий магнитный момент в соединениях, что в свою очередь также может приводить к уменьшению наблюдаемого в них МКЭ [24, 26]. Однако наличие в ферромагнитных соединениях ErCo₂, HoCo₂ и DyCo₂ магнитного ФП первого рода [52] и, как следствие, высоких значений МКЭ делает их перспективными для применения в ТМО [4, 6, 53]. Так, например, в соединении ErCo₂ наблюдается гигантское значение изотермического изменения энтропии, равное $\Delta S_{iso} = -36$ Дж/(кг К) в поле 5 Тл при температуре 35 К [4, 6]. Кроме того, соединения RCo₂ демонстрируют сильную зависимость температуры магнитного ФП от замещающего РЗМ [52], что позволяет использовать их в широком диапазоне температур (от 35 К для ErCo₂ до 231 К для TbCo₂).

В интерметаллических соединениях, таких как, например, фазы Лавеса РЗМ с Ni (соединения RNi₂), вследствие заполнения d -зоны Ni магнитный момент на атомах Ni практически отсутствует. Поэтому магнитный момент соединений RNi₂ определяется только РЗМ подрешеткой [54]. Почти все из перечисленных выше интерметаллических соединений обладают высокими значениями прямого МКЭ в области температуры магнитного упорядочения, обусловленного парапроцессом. Характерной особенностью бинарных интерметаллических соединений $3d$ -переходных металлов с тяжелыми РЗМ является понижение температуры магнитного ФП с увеличением номера РЗМ. Так, например, в соединениях RAl₂ температура магнитного ФП меняется от 13 К для ErAl₂ до 167 К для GdAl₂ [11, 55–59]. Это позволяет создавать каскадные циклы магнитного охлаждения, которые охватывают широкий интервал рабочих температур [10]. Еще одной из общих тенденций для данного класса интерметаллических систем можно выделить повышение величины МКЭ с понижением температуры магнитного

Таблица 1. Магнитокалорические материалы, перспективные для низкотемпературного магнитного охлаждения

Материал	Температура магнитного ФП, К	T_{max} , К	ΔS_{iso} , Дж/(кг К)	ΔT_{ad} , К	ΔQ , Дж/кг	$\mu_0 H$, Тл	Литература
Редкоземельные металлы							
Gd	$T_C = 292$	296	-10.4	12	3078 (2700)**	5	[43, 41, 53, 37]
Ho	$T_C = 20$ $T_N = 134$	20	-13.6	4.6**	272	6	[32, 33]
		90	-9.1	4**	819	6	
		132	-9.9	4.1**	1307	6	
Er	$T_N = 19$ $T_N = 85$	35	-15.6	4**	546	6	[32, 33]
		85	-7.2	3.2**	612	6	
Tm	$T_C = 32$ $T_N = 56$	50	2.3*	-0.5**	115	3	[32, 35]
		58	-12.9*	3**	748	7	
Nd	$T_{N1} = 8$ $T_{N2} = 19$	4	-	-0.1**	-	7	[36]
		10	-10*	2.5**	100	7	
		20	-	1.6**	-	7	
Интерметаллические соединения							
ErCo ₂	$T_C = 33$	35	-36	7.4	1260	5	[4, 6]
HoCo ₂	$T_C = 82$	84	-20	8.8 4.6**	1680	5	[4, 53, 6]
DyCo ₂	$T_C = 138$	141	-12.7	6.3	1791	5	[4, 6]
TbCo ₂	$T_C = 231$	235	-6.5	3.6	1527	5	[4, 6]
ErNi ₂	$T_C = 6.5$	6.5	-24.3	6.2**	157	5	[61, 62, 91]
HoNi ₂	$T_C = 13.5$	13.2	-26.1	8.7**	344.52	5	[61, 62, 91]
DyNi ₂	$T_C = 21.8$	19.1	-23	7.1**	439.3	5	[54, 57, 62]
TbNi ₂	$T_C = 37.1$	36	-14.5	4.6**	522 (575)**	5	[54, 91]
GdNi ₂	$T_C = 70$	74	-12.8	4.1**	947	5	[70, 91]
ErAl ₂	$T_C = 13$	14	-34.3	11.2 10**	480	5	[55, 59, 11]
HoAl ₂	$T_C = 28$	29	-28.8	9.6**	835	5	[58, 57, 55, 11]
DyAl ₂	$T_C = 63$	64	-18.5	7 6.7**	1184	5	[57, 55, 59, 11]
TbAl ₂	$T_C = 108$	105	-14	4.4 4.9**	1470	5	[55, 11]
GdAl ₂	$T_C = 167$	167	-7.6	3.7 3.5**	1269	5	[56, 11]
ErMn ₂	$T_C = 16$	19	-25	7.4	475	5	[60, 85]
HoMn ₂	$T_C = 23$	26	-16	-	416	5	[60]
DyMn ₂	$T_C = 36$	40	-15	-	600	5	[60]
TbMn ₂	$T_C = 45$	56	-11	-	616	5	[60]
		30	12	-	360	5	
GdMn ₂	$T_C = 110$	50	-3.1	-	155	5	[86]
ErCu ₂	$T_N = 12$	12	-14.9	-	178	5	[25, 87]
HoCu ₂	$T_N = 10$	10	-19.3	-	193	5	[25, 88]
DyCu ₂	$T_N = 31.5$	27	-10	-	270	5	[25, 89]
TbCu ₂	$T_N = 49.5$	50	-8	-	400	5	[25]
		24	12	-	288	5	

* Значения энтропии оценено как $\Delta S_{iso} = \Delta T_{ad} C / T$.
 ** Значения МКЭ, определенные прямым методом.

ФП. Так, например, максимальное ΔS_m в поле 5 Тл меняется от $\Delta S_{iso} = -34$ Дж/(кг К) при 13 К для $ErAl_2$ до $\Delta S_{iso} = -7.6$ Дж/(кг К) при 167 К для $GdAl_2$ [11, 55–57]. Подобную зависимость максимального ΔS_{iso} от температуры магнитного ФП можно наблюдать для других интерметаллических систем, таких как RNi_2 , RCo_2 , RMn_2 , RCu_2 [2, 11, 54–57, 60–65]. Стоит также отметить, что для соединений RNi_2 эта зависимость выполняется для всех тяжелых РЗМ, за исключением $ErNi_2$, т.е. значение МКЭ для $ErNi_2$ ниже, чем для $HoNi_2$ [11, 54, 61]. Возможно, это связано с низким значением температуры Кюри $ErNi_2$ ($T_C = 6.5$ К). В работах [65–67] было сделано предположение, что повышение максимального ΔS_{iso} с понижением температуры имеет экспоненциальную зависимость. В работах [33, 68, 69] теоретически было показано, что максимальные значения ΔS_m пропорциональны $T_C^{-2/3}$. В работе [11] соотношение $\Delta S_{iso} \sim T_C^{-2/3}$ было применено для аппроксимации экспериментальных данных максимального изменения энтропии от температуры максимума для соединений RNi_2 и RAl_2 . Ранее подобная зависимость ΔT_{ad} от температуры ФП была продемонстрирована для РЗМ и их сплавов в работе [33].

Исследования МКЭ прямым методом в стационарных и импульсных магнитных полях для некоторых фаз Лавеса (RAl_2 , RNi_2 , RCo_2) были проведены в работах [11, 53, 54, 56, 61, 70]. Адиабатическое изменение температуры при приложении магнитного поля для данного типа соединений также демонстрирует увеличение значений ΔT_{ad} с уменьшением температуры магнитного ФП. Для соединений RNi_2 в поле 5 Тл максимальным значением $\Delta T_{ad} = 8.3$ К обладает $HoNi_2$ при температуре 13 К [61], при этом минимальное значение $\Delta T_{ad} = 4.1$ К при температуре 74 К имеет $GdNi_2$ [70]. Исключением в данном случае, как и в случае изотермического изменения энтропии, является соединение $ErNi_2$. Максимальное значение $\Delta T_{ad} = 6.2$ К для $ErNi_2$ в поле 5 Тл наблюдается при температуре 6.5 К [61]. В табл. 1 представлены значения ΔT_{ad} соединений RAl_2 , RNi_2 , а также RCo_2 , полученные как прямыми, так и косвенными методами.

Более точную настройку рабочих температур магнитокалорических материалов на основе бинарных интерметаллидов позволяет проводить замещение третьим элементом [71–79]. В работах [73, 75–82] были выполнены исследования простых псевдобинарных систем $R_{1-x}R_x^2Ni_2$, состоящих из двух магнитных редкоземельных элементов (R^1 и R^2) и Ni. Было показано, что подобное замещение позволяет регулировать рабочую температуру магнитокалорического материала от 7

до 75 К. Это возможно благодаря тому, что бинарные исходные соединения имеют одинаковую кристаллографическую структуру, незначительно отличающуюся параметром решетки, и проявляют ФМ-температуру Кюри, которая пропорциональна фактору де Жена и может регулироваться изменением содержания взаимозамещающих РЗМ [82]. В работах [72, 74, 80, 81] были выполнены исследования для систем $R_{1-x}R_x^2Al_2$.

В работах [77–79, 83] рассматривается создание композиционных магнитокалорических материалов на основе бинарных и квазибинарных соединений. Разработанные композиты демонстрируют практически постоянное значение изотермического изменения энтропии в достаточно широком интервале температур. Такие композиционные материалы необходимы для магнитного холодильника, работающего по циклу Эрикссона [84]. В свою очередь использование такого подхода снижает максимальное значение изменения магнитной энтропии. Как было сказано ранее, каскадные циклы магнитного охлаждения, или рабочее тело АМР (активного магнитного регенератора), созданное на основе слоев магнитокалорических материалов с различной температурой Кюри, позволяют использовать максимальное значения МКЭ-материала [10].

Соединения $TbMn_2$ и $TbCu_2$ обладают высокими значениями обратного МКЭ в области криогенных температур [25, 60]. Обратный МКЭ в этих соединениях обусловлен разрушением АФМ-порядка под действием сильного магнитного поля. Обратный МКЭ в $TbMn_2$ и $TbCu_2$ составляет $\Delta S_{iso} \approx 12$ Дж/(кг К) в поле 5 Тл при температурах 30 и 24 К соответственно. Исследования прямого МКЭ для данного типа соединений (RCu_2 и RMn_2) были выполнены в работах [25, 60, 85–89].

Значения МКЭ для некоторых интерметаллических соединений представлены на рис. 1 и в табл. 1. Как видно из табл. 1, на сегодняшний день остается мало работ, посвященных прямым исследованиям МКЭ в интерметаллических соединениях. Прямые измерения адиабатического изменения температуры в сильных магнитных полях были выполнены только для фаз Лавеса типа RNi_2 [11, 54, 56, 61], RAl_2 [11, 70] и $HoCo_2$ [53]. Исследования такого важного параметра как ΔQ прямым методом для интерметаллических соединений и РЗМ практически не проводились. На сегодняшний день имеется одно сообщение о измерении величины ΔQ для $TbNi_2$ в магнитных полях до 10 Тл [90]. Максимальное значение ΔQ при температуре 40 К, полученное прямым методом в поле 5 Тл, составило $\Delta Q = 575$ Дж/кг или, если это значение представить в единицах изотермического изменения энтропии $\Delta S_{iso} = -14.3$ Дж/(кг К).

Это значение хорошо согласуется со значениями, полученными косвенными методами исследования, представленными в работах [11, 54, 90, 91].

5. ПЕРСПЕКТИВЫ И ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МАГНИТНОГО ОХЛАЖДЕНИЯ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Как было сказано выше, перспектива применения того или иного магнитного материала для ТМО в значительной степени зависит от величины МКЭ магнитного материала. В современной литературе особое внимание уделяют параметру изотермического изменения энтропии ΔS_{iso} и адиабатического изменения температуры ΔT_{ad} при воздействии магнитного поля. Кроме того, выделяют параметр RCP (relative cooling power) [92], который определяется как произведение максимального значения изменения энтропии на ширину максимума температурной зависимости ΔS_{iso} при половине максимального значения ΔS_{iso} . Эти параметры дают довольно большое, однако не исчерпывающее количество информации о возможности применения такого материала для ТМО. Немаловажным параметром является количество теплоты, переносимое за один цикл магнитного охлаждения ΔQ , которое может быть экспериментально определено как количество теплоты, выделяемое или поглощаемое в результате изотермического (или квазиизотермического) намагничивания магнетика [39, 43]. Кроме того, величина ΔQ может быть определена из уравнения:

$$\Delta Q = -T\Delta S_{\text{iso}}. \quad (5)$$

Здесь ΔS_{iso} – изотермическое изменение энтропии при воздействии магнитного поля, T – соответствующее абсолютное значение температуры. Количество теплоты ΔQ является важным параметром рабочего тела магнитного холодильника, так как позволяет оценить количество теплоты, которое может быть отобрано от охлаждаемого тела в результате одного идеального цикла изотермического намагничивания/размагничивания.

На рис. 1 и в табл. 1 приведены максимальные значения ΔS_{iso} и ΔQ в магнитном поле 5 Тл для некоторых магнитных материалов перспективных для магнитного охлаждения. Как видно из рис. 1а, для максимальных значений ΔS_{iso} характерно увеличение с понижением температуры магнитного ФП. В свою очередь, величина ΔQ уменьшается при понижении температуры максимума, вне зависимости от величины ΔS_{iso} . Причиной этого являются фундаментальные ограничения, накладываемые на величину ΔQ уравнением (5) и теоремой Нернста для низких температур [18]. Потенциально это ограничение может снижать эффективность магнитного охла-

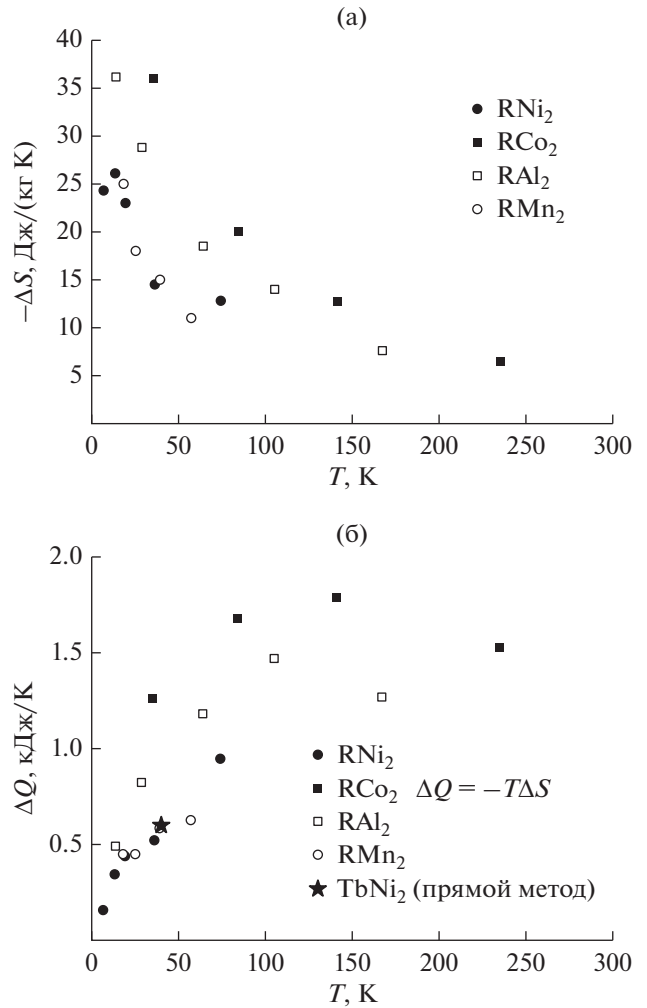


Рис. 1. Значения максимального изотермического изменения энтропии ΔS_{iso} (а) и значения изотермического тепла ΔQ (б) в зависимости от температуры для некоторых твердотельных магнитных материалов, перспективных для низкотемпературного магнитного охлаждения, при $\mu_0 H = 5$ Тл.

ждения при низких температурах. Для сравнения в табл. 2 приведены температуры кипения и теплоты парообразования некоторых газов, которые могут быть получены или сохранены в жидком состоянии с использованием ТМО. Например, для

Таблица 2. Теплота парообразования/конденсации газов, а также температуры их кипения

Жидкий газ	$T_{\text{кип}}$, К	$Q_{\text{пар}}$, кДж/кг
H ₂	20.39	450
He	4.2	20.6
O ₂	90.15	213
N ₂	77.4	198
Ne	27.1	87

жидкого H_2 теплота парообразования составляет 450 кДж/кг при температуре кипения 20 К. Один из перспективных магнитокалорических материалов $DyNi_2$ демонстрирует $\Delta Q = 440$ Дж/кг в поле 5 Тл при $T = 20$ К [54], что в 1000 раз меньше величины теплоты парообразования H_2 . В данном случае необходимо учесть, что плотность сжиженных газов значительно ниже плотности твердотельных магнитных материалов. Так, например, характерная плотность рассматриваемых интерметаллидов составляет ~ 8000 кг/м³, а жидкого H_2 – 71 кг/м³.

Немаловажным также являются высокие значения параметра ΔT_{ad} рассматриваемых магнитокалорических материалов. Известно, что градиент температур, создаваемый магнитным холодильником, в значительной степени зависит от величины ΔT_{ad} используемого в качестве рабочего тела магнитного материала. Преимущество применения ТМО при низких температурах состоит также в том, что магнитное охлаждение, благодаря высокой теплопроводности магнитных материалов, может осуществляться при высоких частотах намагничивания и размагничивания [13]. Эти основные преимущества делают технологию ТМО перспективной для применения в области низких температур. В свою очередь, некоторые физические свойства магнитокалорических материалов могут снижать эффективность работы магнитных рефрижераторов. К таким свойствам можно отнести магнитный гистерезис.

Известно, что наличие магнитного гистерезиса может приводить к необратимому выделению тепла. Это явление также называют тепловыми потерями на перемагничивание. Величина потерь при одном цикле перемагничивания образца δQ может быть определена как площадь, ограниченная гистерезисом намагниченности:

$$\delta Q = \mu_0 \oint H dM. \quad (6)$$

Гистерезис намагниченности (магнитный гистерезис) может возникать в результате необратимого движения доменных границ, необратимого вращения вектора намагниченности, а также может быть связан с задержкой образования и роста зародышей перемагничивания [93, 94]. Известно, что гистерезис, возникающий в результате перечисленных причин, как правило, полностью исчезает в области магнитного ФП второго рода. В свою очередь, процессы перемагничивания образца в области магнитного ФП первого рода всегда сопровождаются магнитным гистерезисом. В работе [38] для сплава Ni–Mn–Ga было показано, что в результате одного цикла перемагничивания может выделяться 30 Дж/кг. Эта величина является незначительной в сравнении с величиной МКЭ. Максимальное ΔQ для Ni–Mn–Ga в поле 10 Тл составляет 6.3 кДж/кг при 310 К [38]. Одна-

ко стоит обратить внимание на то, что данное значение ΔQ наблюдалось в области комнатных температур. Как было сказано ранее, величина ΔQ в значительной степени определяется значением абсолютной температуры и резко снижается в области низких температур. В свою очередь, величина δQ определяется только площадью, ограниченной гистерезисом намагниченности. Поэтому даже столь малые значения δQ в области низких температур становятся сопоставимыми со значениями ΔQ (см. рис. 1) и могут значительно влиять на эффективность применения магнитокалорических материалов, обладающих магнитным гистерезисом. К примеру, в соединении $Nd_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ [95] при магнитоиндуцированном ФП от АФМ- к ФМ-состоянию и обратно составляет $\delta Q = 200$ Дж/кг при максимальном $\Delta Q = 300$ Дж/кг при 20 К в поле 14 Тл. В связи с этим, несмотря на высокие значения МКЭ, применение материалов с магнитным ФП первого рода может быть затруднено в области низких температур.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Благодаря высоким значениям МКЭ и теплопроводности, интерметаллические соединения на основе РЗМ и 3d-переходных металлов являются перспективными магнитокалорическими материалами для технологии ТМО при низких температурах. Зависимость температуры магнитного ФП и величины МКЭ от химического состава интерметаллических соединений позволяет создавать на их основе магнитокалорические материалы с заданным диапазоном рабочих температур и магнитокалорических свойств. При этом на сегодняшний день остается мало работ, посвященных исследованиям МКЭ в интерметаллических соединениях прямым методом. В свою очередь, применение редкоземельных металлов в области низких температур может быть оправданным, когда не требуются значительные величины ΔT_{ad} , но при этом необходима широкая область рабочих температур. Величина ΔQ уменьшается с понижением температуры максимума, вне зависимости от величины ΔS_{iso} . Причиной этого являются фундаментальные ограничения, накладываемые на величину ΔQ уравнением (5) и теоремой Нернста для низких температур.

Применение ТМО при низких температурах позволит снизить энергозатраты на производство сжиженных газов, уменьшить потери при транспортировке и, соответственно, уменьшить их стоимость и расширить область применения.

К основным тенденциям развития ТМО в области низких температур можно отнести следующие.

1. Разработка магнитокалорических материалов, обладающих высокими значениями МКЭ, и расширение интервала рабочих температур, пу-

тем изменения температуры магнитного ФП за счет подбора оптимального химического состава для каскадных циклов ТМО.

2. Создание композитов на основе перспективных магнитокалорических материалов, обладающих средними значениями МКЭ в широком интервале температур для однокаскадного цикла магнитного охлаждения.

3. Увеличение значения МКЭ твердотельных магнитных материалов в области низких температур путем настройки магнитокалорических свойств в материале.

Однако перспектива использования магнитокалорических материалов с магнитным ФП первого рода в области низких температур вызывает сомнение в связи с наличием магнитного гистерезиса и, как следствие, тепловых потерь на перемагничивание материала с МКЭ при многократном циклировании в магнитном поле. Как было показано, необратимое выделение тепла в области низких температур может быть сопоставимо с МКЭ магнитного материала, обладающего магнитным ФП первого рода.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-19-00745).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Giauque W.F.* // J. Amer. Chem. Soc. 1927. V. 49. № 8. P. 1864.
<https://doi.org/10.1021/ja01407a003>
2. *Белов К.П.* Магнитотепловые явления в редкоземельных магнетиках. М.: Наука, 1990.
3. *Никитин С.А.* Магнитные свойства редкоземельных металлов и их сплавов. М.: Изд-во МГУ, 1989.
4. *Tishin A.M., Spichkin Y.I.* The Magnetocaloric Effect and its Applications. Bristol: IOP Publishing, 2003.
5. *Андреевко А.С., Белов К.П., Никитин С.А., Тишин А.М.* // Успехи физ. наук. 1989. Т. 158. № 4. С. 553.
6. *Gschneidner Jr. K.A., Pecharsky V.K., Tsokol A.O.* // Reports on Progress in Physics. 2005. V. 68. № 6. P. 1479.
<https://doi.org/10.1088/0034-4885/68/6/R04>
7. *Khovaylo V., Taskaev S.* // Encyclopedia of Smart Materials. 2022. V. 5. P. 407.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815732-9.00132-7>
8. *Kitanovski A.* // Adv. Energy Mater. 2020. V. 10. № 10. Article No. 1903741.
<https://doi.org/10.1002/aenm.201903741>
9. *Lyubina J.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2017. V. 50. № 5. Article No. 053002.
<https://doi.org/10.1088/1361-6463/50/5/053002>
10. *Zhang H., Gimaev R., Kovalev B. et al.* // Physica B: Cond. Matt. 2019. V. 558. P. 65.
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.01.035>
11. *Liu W., Bykov E., Taskaev S. et al.* // Appl. Mater. Today. 2022. V. 29. № 10. P. 101624.
<https://doi.org/10.1016/j.apmt.2022.101624>
12. *Park I., Jeong S.* // Cryogenics. 2017. V. 88. P. 106.
<https://doi.org/10.1016/j.cryogenics.2017.09.008>
13. *Numazawa T., Kamiya K., Utaki T., Matsumoto K.* // Cryogenics. 2014. V. 62. P. 185.
<https://doi.org/10.1016/j.cryogenics.2014.03.016>
14. *Zhang H., Sun Y.J., Niu E. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 103. № 20. P. 202412.
<https://doi.org/10.1063/1.4832218>
15. *Gallo C.F.* // J. Appl. Phys. 1965. V. 36. № 11. P. 3410.
<https://doi.org/10.1063/1.1703007>
16. *Фегер А., Янош С., Петрович П. и др.* // ФНТ. 1978. Т. 4. № 10. С. 1305.
17. *Ratnalingam R., Sousa J.B.* // Phys. Lett. A. 1969. V. 30. № 1. P. 8.
[https://doi.org/10.1016/0375-9601\(69\)90007-3](https://doi.org/10.1016/0375-9601(69)90007-3)
18. *Timmerhaus K.D., Reed R.P.* Cryogenic Engineering: Fifty Years of Progress. N. Y.: Springer Science & Business Media, 2007.
19. *Gimaev R.R., Komlev A.S., Davydov A.S. et al.* // Crystals. 2021 V. 11. № 2. Article No. 82.
<https://doi.org/10.3390/cryst11020082>
20. *Суслов Д.А., Шаверов В.Г., Коледов В.В. и др.* // Челябинский физико-математический журн. 2020. Т. 5. № 4. Ч. 2. С. 612.
<https://doi.org/10.47475/2500-0101-2020-15420>
21. *Koshkid'ko Y., Pandey S., Quetz A. et al.* // J. Alloys Compounds. 2017. V. 695. P. 3348.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.12.032>
22. *Konoplyuk S.M., Mashirov A.V., Kamantsev A.P. et al.* // IEEE Trans. 2018. V. MAG-54. № 1. Article No. 2500204.
<https://doi.org/10.1109/TMAG.2017.2761322>
23. *Соколовский В.В., Начинова Д.В., Бучельников В.Д. и др.* // Челябинский физико-математический журн. 2020. Т. 5. № 4. Ч. 1. С. 493.
<https://doi.org/10.47475/2500-0101-2020-15409>
24. *Кошкидько Ю.С., Пастушенков Ю.Г., Семенова Е.М., Иванова Т.И.* // Перспективные материалы. 2008. Т. S6-1. С. 81.
25. *Zheng X.Q., Xu Z.Y., Zhang B., Hu F.X., Shen B.G.* // J. Magn. Magn. Mater. 2017. V. 421. P. 448.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.08.048>
26. *Кошкидько Ю.С.* Анизотропия магнитокалорического эффекта монокристаллов соединений 3d- и 4f-металлов в области магнитных фазовых переходов. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Тверь: Твер. гос. ун-т, 2011. 162 с.
27. *Nikitin S.A., Skokov K.P., Koshkid'ko Yu.S. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2010. V. 105. № 13. P. 137205.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.137205>
28. *Koshkid'ko Y.S., Skokov K.P., Pastushenkov Yu.G. et al.* // Solid State Phenomena. 2011. V. 168–169. P. 134.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.168-169.134>
29. *Skokov K.P., Pastushenkov Y.G., Koshkid'ko Y.S. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2011. V. 323. P. 447.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.09.044>

30. Nikitin S.A., Ivanova T.I., Zvonov A.I. et al. // Acta Mater. 2018. V. 161. P. 331.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.09.017>
31. Wang K., Zhang M., Liu J. et al. // J. Appl. Phys. 2019. V. 125. № 24. P. 243901.
<https://doi.org/10.1063/1.5093708>
32. Никитин С.А., Андреев А.С., Тишин А.М. и др. // ФММ. 1985. Т. 60. № 4. С. 689.
33. Никитин С.А. Андреев А.С., Тишин А.М. и др. // ФММ. 1985. Т. 59. № 1. С. 327.
34. Тейлор К., Дарби М. Физика редкоземельных соединений. М.: Мир, 1974.
35. Zimm C.B., Barclay J.A., Harkness H.H. et al. // Cryogenics. 1989. V. 29. № 9. P. 937.
[https://doi.org/10.1016/0011-2275\(89\)90210-5](https://doi.org/10.1016/0011-2275(89)90210-5)
36. Zimm C.B., Ratzmann P.M., Barclay J.A. et al. // Adv. Cryogenic Eng. Mater. 1990. V. 36. Pts. A, B. P. 763.
https://doi.org/10.1007/978-1-4613-9880-6_99
37. Koshkid'ko Y.S., Ćwik J., Ivanova T.I. et al. // J. Magn. Mater. 2017. V. 433. P. 234.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.03.027>
38. Koshkid'ko Yu.S., Dilmieva E.T., Kamantsev A.P. et al. // J. Alloys Compounds. 2022. V. 905. Article No. 164051.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164051>
39. Koshkid'ko Y.S., Dilmieva E.T., Ćwik J. et al. // J. Alloys Compounds. 2019. V. 798. P. 810.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.05.246>
40. Белов К.П., Эффекты парапроцесса в ферромагнетиках и антиферромагнетиках. М.: Физматлит, 2001.
41. Dan'kov S.Yu., Tishin A.M., Pecharsky V.K., Gschneidner Jr. K.A. // Phys. Rev. B. 1998. V. 57. № 6. P. 3478.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.3478>
42. Pecharsky V.K., Gschneidner K.A., Jr. // J. Appl. Phys. 1999. V. 86. № 1. P. 565.
<https://doi.org/10.1063/1.370767>
43. Kamantsev A.P., Koledov V.V., Mashirov A.V. et al. // Solid State Phenom. 2015. V. 233–234. P. 216.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.233-234.216>
44. Aliev A.M., Batdalov A.B., Khanov L.N. et al. // Appl. Phys. Lett. 2016. V. 109. № 20. P. 202407.
<https://doi.org/10.1063/1.4968241>
45. Gopal B.R., Chahine R., Bose T.K. // Rev. Sci. Instrum. 1997. V. 68. № 4. P. 1818.
<https://doi.org/10.1063/1.1147999>
46. Liu J.Y., Zheng Z.G., Lei L. et al. // Rev. Sci. Instrum. 2020. V. 91. № 6. P. 065102.
<https://doi.org/10.1063/1.5128949>
47. Zavareh M.G., Skourski Y., Skokov K.P. et al. // Phys. Rev. Appl. 2017. V. 8. № 1. P. 014037.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.8.014037>
48. Kihara T., Xu X., Ito W. et al. // Phys. Rev. B. 2014. V. 90. № 21. P. 214409.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.214409>
49. Cugini F., Orsi D., Brück E., Solzi M. // Appl. Phys. Lett. 2018. V. 113. № 23. P. 232405.
<https://doi.org/10.1063/1.5061929>
50. 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>
51. Kamantsev A.P., Koledov V.V., Mashirov A.V. et al. // J. Magn. Mater. 2017. V. 440. P. 70.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.12.063>
52. Khmelevskiy S., Mohn P. // J. Phys.: Cond. Matt. 2000. V. 12. № 45. P. 9453.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/12/45/308>
53. Nikitin S.A., Tishin A.M. // Cryogenics. 1991. V. 31. № 3. P. 166.
[https://doi.org/10.1016/0011-2275\(91\)90171-R](https://doi.org/10.1016/0011-2275(91)90171-R)
54. Ćwik J., Koshkid'ko Y., de Oliveira N.A. et al. // Acta Mater. 2017. V. 133. P. 230.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.05.054>
55. von Ranke P.J., de Oliveira N.A., Tovar Costa M.V. et al. // J. Magn. Mater. 2001. V. 226. P. 970.
[https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(00\)01162-8](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(00)01162-8)
56. Dan'kov Yu.S., Ivchenko V.V., Tishin A.M. et al. // Adv. Cryogenic Eng. Mater. 2000. V. 46. P. 397.
https://doi.org/10.1007/978-1-4615-4293-3_51
57. Matsumoto K., Asamoto K., Nishimura Y. et al. // J. Phys.: Conf. Ser. 2012. V. 400. № 5. P. 052020.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/400/5/052020>
58. Patra M., Majumdar S., Giri S. et al. // J. Phys.: Cond. Matt. 2014. V. 26. № 4. P. 046004.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/26/4/046004>
59. von Ranke P.J., Pecharsky V.K., Gschneidner K.A., Jr. // Phys. Rev. B. 1998. V. 58. № 18. P. 12110.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.12110>
60. Zuo W., Hu F., Sun J., Shen B. // J. Alloys Compounds. 2013. V. 575. P. 162.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.03.185>
61. Ćwik J., Koshkid'ko Y., Nenkov K. et al. // J. Alloys Compounds. 2018. V. 735. P. 1088.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.194>
62. Tomokiyo A., Yayama H., Wakabayashi H. et al. // Adv. Cryogenic Eng. Mater. 1986. V. 32. P. 295.
63. Zheng X.Q., Xu Z.Y., Zhang B. et al. // J. Magn. Mater. 2017. V. 421. P. 448.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.08.048>
64. Ivanova T.I., Nikitin S.A., Tskhadadze G.A. et al. // J. Alloys Compounds. 2014. V. 592. P. 271.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.12.171>
65. Tishin M.A. // Handbook on Magnetic Materials. 1999. V. 12. P. 395.
[https://doi.org/10.1016/S1567-2719\(99\)12008-0](https://doi.org/10.1016/S1567-2719(99)12008-0)
66. Duc N.H., Kim Anh D.T. // J. Magn. Mater. 2002. V. 242. P. 873.
[https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(01\)01328-2](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(01)01328-2)
67. Sánchez Llamazares J.L., Ibarra-Gaytán P., Sánchez-Valdés C.F. et al. // J. Rare Earths. 2020. V. 38. № 6. P. 612.
<https://doi.org/10.1016/j.jre.2019.07.011>
68. Oesterreicher H., Parker F.T. // J. Appl. Phys. 1984. V. 55. № 12. P. 4334.
<https://doi.org/10.1063/1.333046>
69. Belo J.H., Amaral J.S., Pereira A.M. et al. // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 100. № 24. P. 242407.
<https://doi.org/10.1063/1.4726110>
70. Taskaev S., Khovaylo V., Skokov K. et al. // J. Appl. Phys. 2020. V. 127. № 23. P. 233906.
<https://doi.org/10.1063/5.0006281>

71. Wada H., Tanabe Y., Shiga M. et al. // J. Alloys. Compounds. 2001. V. 316. P. 245.
[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)01305-0](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)01305-0)
72. Gschneidner K.A., Pecharsky V.K., Malik S.K. // Adv. Cryogenics Eng. Mater. 1996. V. 42. P. 475.
https://doi.org/10.1007/978-1-4757-9059-7_63
73. Cwik J., Koshkid'ko Y., Nenkov K. et al. // Phys. Rev. B. 2021. V. 103. № 21. P. 214429.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.103.214429>
74. Bykov E., Liu W., Skokov K., Scheibel F. et al. // Phys. Rev. Mater. 2021. V. 5. № 9. P. 095405.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.5.095405>
75. Cwik J., Koshkid'ko Y., Nenkov K. et al. // J. Alloys. Compounds. 2021. V. 859. Article No. 157870.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157870>
76. Alho B.P., Lopes P.H.O., Ribeiro P.O. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2018. V. 449. P. 308.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.10.044>
77. de Oliveira N.A., von Ranke P.J. // Solid State Commun. 2007. V. 144. P. 103.
<https://doi.org/10.1016/j.ssc.2007.08.018>
78. Cwik J., Koshkid'ko Y., Nenkov K. et al. // Sci. Reports. 2022. V. 12. P. 12332.
<https://doi.org/10.1038/s41598-022-16738-7>
79. Cwik J., Koshkid'ko Y., Nenkov K. et al. // Crystals. 2022. V. 12. № 7. Article No. 931.
<https://doi.org/10.3390/cryst12070931>
80. Ribeiro P.O., Alho B.P., Alvarenga T.S.T. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2015. V. 379. P. 112.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.12.023>
81. Ribeiro P.O., Alho B.P., Alvarenga T.S.T. et al. // J. Alloys. Compounds. 2013. V. 563. P. 242.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.02.068>
82. Cwik J., Koshkid'ko Y., Małecka M., et al. // J. Alloys. Compounds. 2021. V. 886. Article No. 161295.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161295>
83. Sánchez Llamazares J.L., Zamora J., Sánchez-Valdés C.F., Álvarez-Alonso P. // J. Alloys. Compounds. 2020. V. 831. Article No. 154779.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154779>
84. Hashinmoto T., Kuzuhara T., Matsumoto K. et al. // IEEE Trans. 1987. V. MAG-23. № 5. P. 2847.
<https://doi.org/10.1109/TMAG.1987.1065717>
85. Sánchez Llamazares J.L., Ibarra-Gaytán P., Sánchez-Valdés C.F. et al. // Intermetallics. 2017. V. 88. P. 41.
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2017.05.001>
86. Marcos J.S., Rodriguez Fernandez J., Chevalier B. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2004. V. 272. P. 579.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2003.11.225>
87. Rajivgandhi R., Arout Chelvane J., Nirmala R. // AIP Conf. Proc. 2017. V. 1832. № 13. P. 130059.
<https://doi.org/10.1063/1.4980779>
88. Karmakar S.K., Giri S., Majumdar S. // J. Appl. Phys. 2015. V. 117. № 19. P. 193904.
<https://doi.org/10.1063/1.4921360>
89. Arora P., Tiwari P., Sathe V.G., Chattopadhyay M.K. // J. Magn. Magn. Mater. 2009. V. 321. P. 3278.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.05.062>
90. Cwik J., Koshkid'ko Y., Kolchugina N. et al. // Acta Mater. 2019. V. 173. P. 27.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.04.056>
91. von Ranke P.J., E.P Nóbrega, de Oliveira I.G. et al. // Phys. Rev. B. 2001. V. 63. № 18. P. 184406.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.184406>
92. Gschneidner Jr. K.A., Pecharsky V.K. // Annual Rev. Mater. Sci. 2000. V. 30. P. 387.
<https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.30.1.387>
93. Мишин Д.Д. Магнитные материалы. М.: Высш. школа, 1991.
94. Кандаурова Г.С. // Соросов. образоват. журн. 1997. № 1. С. 100.
95. Anand A., Manjuladevi M., Veena R.K. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2021. V. 528. Article No. 167810.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.167810>

**К 90-ЛЕТИЮ
ВЛАДИМИРА ГРИГОРЬЕВИЧА ШАВРОВА**

УДК 538.955

**О ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
В ФЕРРОМАГНИТНЫХ СПЛАВАХ ГЕЙСЛЕРА Fe_2RhZ
($Z = Al, Si, Ga, Ge, In, Sn$)**

© 2023 г. К. Р. Ерагер^а*, Д. Р. Байгутлин^а, В. В. Соколовский^а, В. Д. Бучельников^а

^а Челябинский государственный университет,
ул. Братьев Кашириных, 129, корп. 1, Челябинск, 454001 Российская Федерация

*E-mail: eragerk@rambler.ru

Поступила в редакцию 14.09.2022 г.

После доработки 04.10.2022 г.

Принята к публикации 14.10.2022 г.

Из первых принципов исследованы возможности наличия полуметаллических свойств в ферромагнитных сплавах Гейслера Fe_2RhZ ($Z = Al, Si, Ga, Ge, In, Sn$). Расчеты выполнены в рамках учета обменно-корреляционных эффектов посредством приближений обобщенного и мета-обобщенного градиента. Показано, что основным состоянием в большинстве сплавов является ферромагнитное упорядочение в модельной T^P решетке. Анализ фазовой стабильности сплавов показывает, что большинство из них в рассматриваемых приближениях являются устойчивыми как в регулярной, так и в инверсной решетке, а также в трех модельных решетках, относящихся к обратному типу гейслеровых структур с различным типом атомного порядка. Функционал SCAN (strongly constrained and appropriately normed) предсказывает, что сплав Fe_2RhSi может иметь свойства полуметаллов, поскольку обладает целым магнитным моментом, достаточно высокой степенью поляризации и энергетической щелью на уровне Ферми для спин-вверх электронов.

DOI: 10.31857/S0033849423040010, EDN: PEIKVI

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы Гейслера широко известны благодаря своим многофункциональным свойствам, таким как большой магнитокалорический эффект, эффект памяти формы, гигантские обменное смещение и магнитосопротивление, высокая спиновая поляризация, полуметаллический ферромагнетизм, сверхпроводимость, возникающая в сплавах, содержащих 27 валентных электронов, таких как Ni_2ZrGa , Pd_2RSn ($R = Tb-Yb$), $AuPdTM$ ($T = Sc, Y$ и $M = Al, Ga, In$) [1–4] и т.д.

Полуметаллические ферромагнитные сплавы являются наиболее интересным классом материалов, поскольку в них одно направление спина имеет металлическое поведение, а другое проявляет полупроводниковый характер. В связи с этим электроны с одним видом спина участвуют в электронных транспортных свойствах и демонстрируют 100%-ную спиновую поляризацию на уровне Ферми (E_F) [5]. Это свидетельствует о возможности создания такого электронного устройства, в котором не только заряд, но и спин электрона может играть важную роль в передаче сигнала. Среди ожидаемых преимуществ технологий спинтроники выделяют энергонезависимое хранение данных с высокой плотностью и низким

энергопотреблением, а также быструю передачу данных. В последние годы полуметаллические свойства ферромагнитных сплавов используются в спинтронных устройствах для технологических приложений, таких как устройства на основе туннельного и гигантского магнитосопротивления [6, 7].

За последние три десятилетия, после открытия полуметаллическости в $NiMnSb$ [8], сплавы Гейслера широко исследуются с целью их применения в спинтронике. В частности, сплавы Гейслера на основе $3d$ -элемента Co привлекли повышенное внимание благодаря высокой температуре Кюри (T_C). В дополнение к сплавам на основе $3d$ -элементов, сплавы на основе $4d$ -элементов также изучались для применения в спинтронике. В качестве примера можно привести соединения, содержащие Ru : $Ru_{2-x}Fe_xCrGe$, $Ru_{2-x}Fe_xCrSi$, Ru_2MnZ ($Z = Si, Ge, Sn$ и Sb), $(Ru_{1-x}Co_x)_2FeSi$, Mn_2RuZ ($Z = Si, Sn$) и $CoFeRuZ$ ($Z = Si, Ge$) [9–14]. В этих сплавах Ru антиферромагнитно связывается с соседними магнитными ионами. Другой важной серией сплавов Гейслера на основе $4d$ -элементов с высоким значением T_C являются сплавы на основе Rh , рассмотренные в работе [15]. Авторы провели теоретическое исследование структурных,

электронных и магнитных свойств сплавов Гейслера Rh_2FeGa и Rh_2FeIn . По данным расчетов обе системы стабильны в ферромагнитном состоянии и являются полуметаллическими материалами при их равновесных параметрах решетки с шириной щели около 0.326 и 0.245 эВ соответственно. Также авторами показано, что полуметаллическое состояние сохраняется при увеличении постоянной решетки в области 6.00 и 6.16 Å для сплава Rh_2FeGa и между 6.20 и 6.32 Å для сплава Rh_2FeIn . В работе [16] синтезировали серию сплавов Fe_2YSi ($Y = Cr, Mn, Fe, Co, Ni$) и провели теоретическое и экспериментальное исследование их электронных и магнитных свойств. Авторами показано, что сплав Fe_2CrSi является однофазным и представляет собой полуметаллический ферромагнетик с магнитным моментом на формульную единицу (ф.ед.) $2\mu_B/\text{ф.ед.}$ и щелью 0.42 эВ. Большинство экспериментальных данных измерения магнитных моменты насыщения серии сплавов Fe_2YSi ($Y = Cr, Mn, Fe, Co, Ni$) при 5 К достаточно хорошо согласуются с теоретическим значением. В частности, магнитный момент насыщения Fe_2CrSi составляет $2.05\mu_B/\text{ф.ед.}$, что соответствует значению $2\mu_B$, полученному согласно правилу Слейтера–Полинга. Также исследовано влияние искажения решетки на электронные и магнитные свойства Fe_2CrSi и Fe_2CoSi . Установлено, что Fe_2CrSi является полуметаллическим сплавом с искажением решетки от -3% до $+1\%$, что имеет место в системах с большой деформацией, таких как ленты или тонкие пленки. Авторы работы [17] провели расчеты из первых принципов структурных и магнитных свойств сплавов $Fe-Rh$, допированных Ni и Pd . Было показано, что частичная замена Rh на Ni или Pd в системе $Fe-Rh$ незначительно изменяет параметр решетки и стимулирует мартенситное фазовое превращение. В работе [18] показано, что увеличение содержания Mn в сплавах $Fe-Rh-(Z)$ приводит к увеличению разности энергий между кубической и тетрагональной фазами, что эквивалентно повышению температуры структурного превращения, в то время как увеличение содержания Pt в том же сплаве приводит к появлению стабильного тетрагонального состояния с шахматным упорядочением атомов и антиферромагнитной конфигурацией. В работе [19] проводились исследования структурных и магнитных свойств, а также фазовой стабильности и магнитной анизотропии сплавов Гейслера на основе $Fe-Ni-Al$. Авторами были рассмотрены модельные структуры, относящиеся к обратному типу Гейслера с послойным и столбчатым упорядочением атомов Fe и Ni на позициях $4a$ и $4b$. Показано, что путем изменения положения атомов на определенных позициях в гейслеровой решетке можно контролировать фазовую стабильность и анизотропию рассматриваемых сплавов. Для аустенитной фазы Fe_2NiAl об-

наружено, что все предложенные модельные структуры, обозначенные как T^c , $T^\#$ и T^p , имеют более низкую энергию по сравнению с инверсной и регулярной структурами, которые в основном обсуждались до сих пор в литературе. Основное состояние соответствует упорядоченной структуре T^p , которая была предложена в качестве стабильной низкотемпературной структуры для некоторых четверичных стехиометрических сплавов Гейслера [20]. В связи с этим, изучение таких модельных структур является перспективным как в фундаментальной, так и в прикладной области исследований.

1. МЕТОДОЛОГИЯ ВЫЧИСЛЕНИЙ

Свойства сплавов Fe_2RhZ ($Z = Al, Si, Ga, Ge, In, Sn$) были исследованы в рамках двух подходов: приближения обобщенного градиента (GGA, функционал GGA-PBE (Perdew–Burke–Ernzerhof) [21]) и приближения мета-обобщенного градиента (функционал meta-GGA SCAN [22]), который, как считается, повышает точность вычислений. Следует отметить, что функционал SCAN уже показал свою работоспособность для немагнитных систем [23], однако его применимость к магнитным материалам, в том числе сплавам Гейслера, остается слабо изученной.

Исследования выполнены в рамках теории функционала плотности, реализованной в программном пакете VASP [24, 25] в приближении функционалов PBE и SCAN. Рассмотрены прямая ($L2_1$) и обратная (XA) решетки сплавов Гейслера, а также три модельные структуры, построенные на базе обратной гейслеровой структуры – $T^\#$, T^c и T^p , предложенные в работе [19], с послойным и столбчатым упорядочением атомов Fe и Rh на позициях $4a$ и $4b$ (рис. 1). Структура $T^\#$ характеризуется колонками атомов Fe и Rh , расположенными на позициях $4a$ и $4b$, которые меняют свою ориентацию от слоя к слою. Структуру T^c можно представить как слои Fe и Rh , чередующиеся вдоль $[110]$. Структура T^p состоит из чередующихся вдоль $[001]$ слоев атомов Fe и Rh .

Геометрическая оптимизация всех структур проводилась в рамках электронной и ионной релаксации на 16-атомной суперячейке с ферро- и антиферромагнитным упорядочением магнитных моментов, как предложено в [26]. Интегрирование зоны Бриллюэна проводили на Γ -центрированной k -точечной сетке ($7 \times 7 \times 7$). Энергия обрезания плоских волн составляла 470 эВ, а параметр сходимости – 10^{-7} эВ/атом. Значения спиновой поляризации для всех сплавов при расчетах плотности электронных состояний оценивали по формуле

$$P(\%) = \frac{p_\uparrow(E_F) - p_\downarrow(E_F)}{p_\uparrow(E_F) + p_\downarrow(E_F)} \times 100,$$

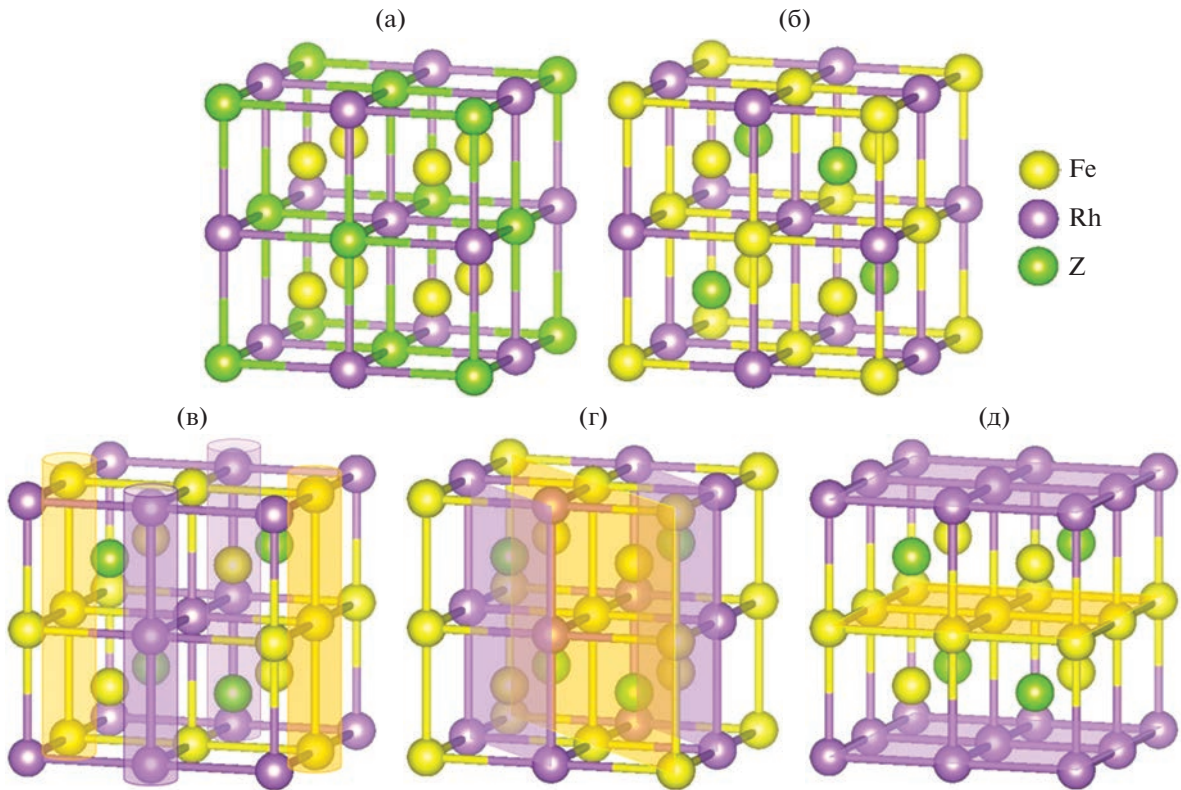


Рис. 1. Пять структур для сплавов Гейслера Fe_2RhZ ($Z = \text{Al, Si, Ga, Ge, In, Sn}$) с кубическими параметрами решетки: а – прямая, $L2_1$, б – обратная, ХА, в – $T^\#$, г – T^c , д – T^p .

где p_\uparrow, p_\downarrow – плотность электронных состояний на уровне Ферми со спином вверх и вниз соответственно.

Энергию формирования сплавов рассчитывали по формуле

$$E_{\text{form}} = E_{\text{tot}} - \sum_i E_i,$$

где E_{tot} – полная энергия сплава, приходящаяся на один атом, а E_i – энергии атомов чистых элементов, рассчитанных с использованием указанных выше псевдопотенциалов и с учетом данных электронного ресурса Materials project (<https://materialsproject.org/>).

2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 2 приведены энергии основного состояния кубических структур сплавов Fe_2RhZ ($Z = \text{Al, Si, Ga, Ge, In, Sn}$) после геометрической оптимизации по объему ячейки с сохранением формы и фиксированными позициями ионов, построенные относительно энергии прямой решетки с ферромагнитным упорядочением магнитных моментов. Из расчетов следует, что для всех сплавов в приближении РВЕ устойчивой является обратная ферромагнитная решетка в структуре T^p . Функционал SCAN демонстрирует подобный ре-

зультат для всех составов, кроме Fe_2RhIn , у которого структура T^c является более энергетически выгодной относительно T^p , разница составила ~ 4.70 мэВ/атом в фазе аустенита и ~ 19.69 мэВ/атом в мартенситной фазе.

Примечательно, что решетка T^c после геометрической оптимизации в рамках электронной релаксации с учетом двух рассматриваемых псевдопотенциалов является тетрагональной для всех композиций кроме сплава Fe_2RhAl в приближении функционала РВЕ. Это кардинально отличается от остальных структур, которые в основном состоянии являются либо кубическими, либо псевдокубическими с $c/a \sim 1$ (рис. 3, 4 и табл. 1).

Полученные кривые зависимости энергии основного состояния от тетрагонального искажения согласуются с результатами работы [19], в которой структуры $T^\#, T^c$ и T^p состава Fe_2NiAl ведут себя подобным образом, немного смещая энергетический минимум с кубической фазы на псевдокубическую со степенью тетрагональности ~ 1 .

На рис. 5 представлены рассчитанные данные полного магнитного момента всех сплавов с ферромагнитным упорядочением магнитных моментов. Композиции, упорядоченные антиферромагнитно в инверсной решетке, являются энергетически менее устойчивыми (см. табл. 1).

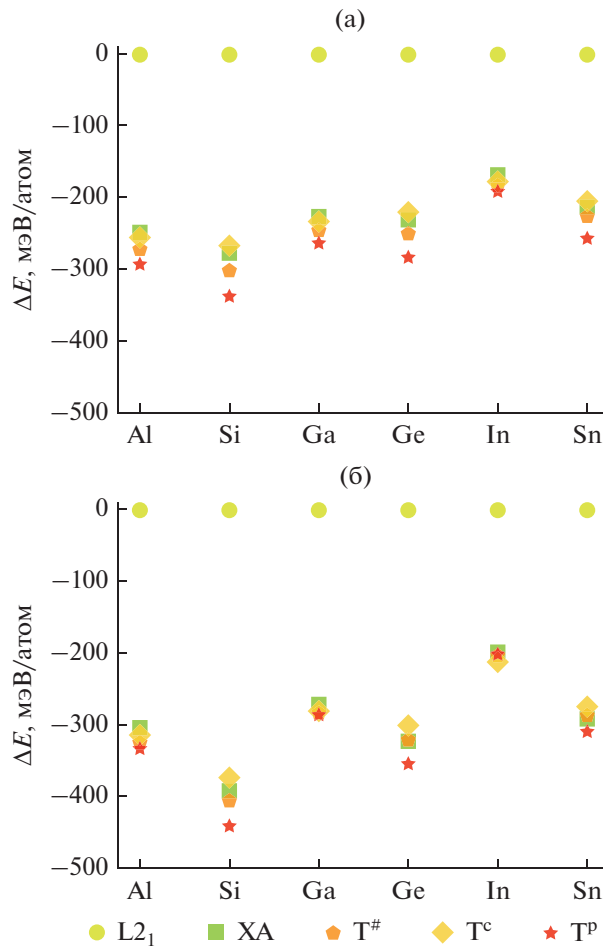


Рис. 2. Энергии основного состояния аустенитной фазы всех рассматриваемых FM сплавов Гейслера Fe_2RhZ ($Z = Al, Si, Ga, Ge, In, Sn$), построенные относительно энергии регулярной ферромагнитной решетки: а – в приближении PBE, б – в приближении SCAN.

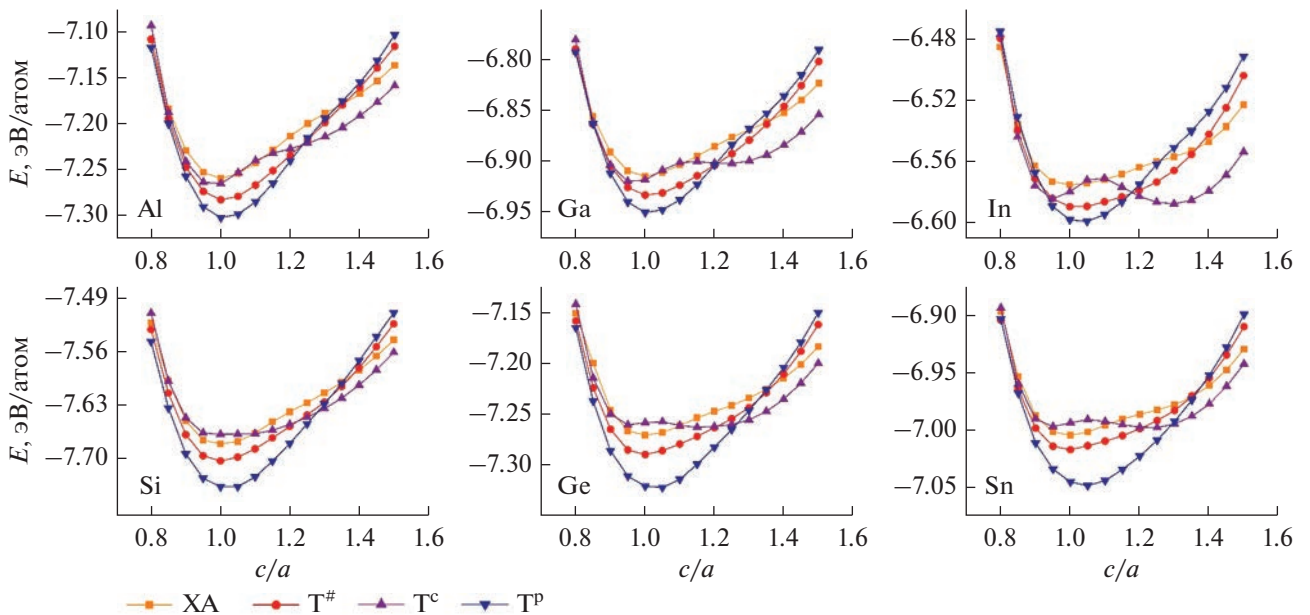


Рис. 3. Зависимость энергии основного состояния от степени тетрагональности кубических FM структур XA и $T^\#$, T^c и T^p сплавов Гейслера Fe_2RhZ ($Z = Al, Si, Ga, Ge, In, Sn$) в приближении функционала PBE.

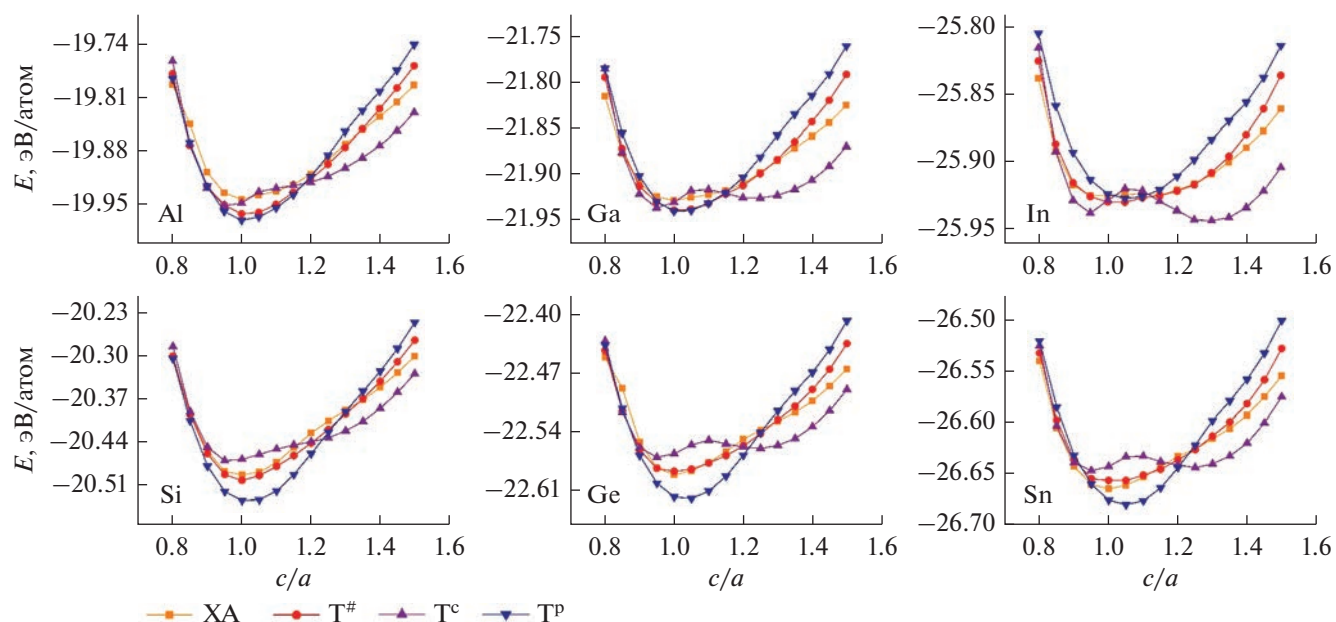


Рис. 4. Зависимость энергии основного состояния от степени тетрагональности кубических FM структур XA и T[#], T^c и T^p сплавов Гейслера Fe₂RhZ (Z = Al, Si, Ga, Ge, In, Sn) в приближении функционала SCAN.

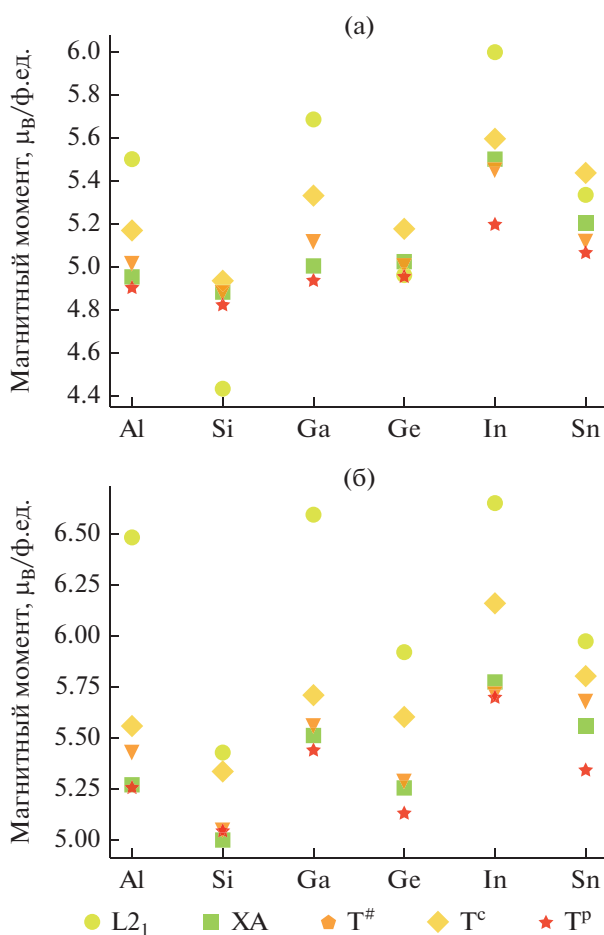


Рис. 5. Зависимость магнитного момента FM сплавов Гейслера Fe₂RhZ (Z = Al, Si, Ga, Ge, In, Sn) на формульную единицу: а – в приближении PBE, б – в приближении SCAN.

Таблица 1. Параметры кристаллических структур

Структура	PBE						SCAN					
	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	c/a	$E, \text{эВ/атом}$	$M, \mu_B/\text{ф.ед.}$	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	c/a	$E, \text{эВ/атом}$	$M, \mu_B/\text{ф.ед.}$
Fe_2RhAl												
$L2_1 \text{ FM}$	5.92	5.92	5.92	1.00	-7.009	5.61	5.90	5.90	5.90	1.00	-19.637	6.57
$L1_0 \text{ AFM}_1$	6.23	6.23	5.34	0.86	-6.995	0.00	6.11	6.11	5.50	0.90	-19.648	-0.03
$L2_1 \text{ AFM}_2$	5.92	5.92	5.92	1.00	-7.035	0.00	5.89	5.89	5.89	1.00	-19.714	0.00
XA FM	5.89	5.89	5.89	1.00	-7.259	5.06	5.84	5.84	5.84	1.00	-19.942	5.40
XA AFM_1	5.84	5.84	6.00	1.03	-7.181	0.00	5.81	5.81	5.96	1.03	-19.856	0.00
XA AFM_2	5.90	5.90	5.90	1.00	-7.085	0.65	5.87	5.87	5.87	1.00	-19.762	-0.02
$\text{T}^\# \text{ FM}$	5.87	5.87	5.91	1.01	-7.283	5.11	5.81	5.81	5.91	1.02	-19.962	5.55
$\text{T}^\# \text{ AFM}_1$	5.87	5.85	5.92	1.01	-7.202	0.45	5.81	5.81	5.85	1.01	-19.860	-0.21
$\text{T}^\# \text{ AFM}_2$	5.88	5.88	5.87	1.00	-7.100	-1.82	5.91	5.91	5.81	0.98	-19.762	1.33
$\text{T}^c \text{ FM}$	5.94	5.94	5.80	0.98	-7.266	5.26	5.91	5.91	5.73	0.97	-19.951	5.68
$\text{T}^c \text{ AFM}_1$	5.87	5.85	5.86	1.00	-7.160	0.00	5.89	5.91	5.75	0.98	-19.827	0.00
$\text{T}^c \text{ AFM}_2$	6.03	6.03	5.66	0.94	-7.091	-1.22	6.01	6.01	5.64	0.94	-19.773	0.78
$\text{T}^p \text{ FM}$	5.85	5.85	5.91	1.01	-7.303	4.99	5.81	5.81	5.85	1.01	-19.971	5.38
$\text{T}^p \text{ AFM}_1$	5.83	5.83	5.88	1.01	-7.206	0.00	5.76	5.76	5.96	1.03	-19.862	0.00
$\text{T}^p \text{ AFM}_2$	5.80	5.80	5.98	1.03	-7.300	-4.95	5.74	5.74	6.00	1.05	-19.859	3.27
Fe_2RhSi												
$L2_1 \text{ FM}$	5.80	5.80	5.80	1.00	-7.401	4.51	5.78	5.78	5.78	1.00	-20.098	5.59
$L1_0 \text{ AFM}_1$	6.12	6.12	5.23	0.85	-7.428	0.00	6.00	6.00	5.41	0.90	-20.148	0.00
$L2_1 \text{ AFM}_2$	5.82	5.82	5.82	1.00	-7.426	0.00	5.80	5.80	5.80	1.00	-20.175	0.00
XA FM	5.80	5.80	5.80	1.00	-7.681	4.91	5.74	5.74	5.74	1.00	-20.492	5.08
XA AFM_1	5.79	5.79	5.83	1.01	-7.598	0.00	5.79	5.79	5.75	0.99	-20.381	0.00
XA AFM_2	5.81	5.81	5.81	1.00	-7.502	0.96	5.78	5.78	5.78	1.00	-20.286	0.96
$\text{T}^\# \text{ FM}$	5.79	5.79	5.79	1.00	-7.704	4.87	5.74	5.74	5.73	1.00	-20.504	5.05
$\text{T}^\# \text{ AFM}_1$	5.78	5.80	5.77	1.00	-7.610	0.00	5.73	5.73	5.75	1.00	-20.388	0.04
$\text{T}^\# \text{ AFM}_2$	5.81	5.81	5.79	1.00	-7.516	0.00	5.76	5.76	5.81	1.01	-20.271	1.58
$\text{T}^c \text{ FM}$	5.84	5.84	5.72	0.98	-7.670	4.93	5.83	5.83	5.62	0.96	-20.472	5.34
$\text{T}^c \text{ AFM}_1$	5.76	5.87	5.77	1.00	-7.582	0.00	5.75	5.87	5.67	0.99	-20.360	0.00
$\text{T}^c \text{ AFM}_2$	5.81	5.81	5.79	1.00	-7.492	0.00	5.99	5.99	5.44	0.91	-20.277	1.07
$\text{T}^p \text{ FM}$	5.74	5.74	5.86	1.02	-7.740	4.82	5.69	5.69	5.81	1.02	-20.539	5.04
$\text{T}^p \text{ AFM}_1$	5.73	5.73	5.87	1.02	-7.634	0.00	5.69	5.69	5.85	1.03	-20.405	0.00
$\text{T}^p \text{ AFM}_2$	5.74	5.74	5.87	1.02	-7.740	-4.82	5.53	5.53	6.25	1.13	-20.345	2.66
Fe_2RhGa												
$L2_1 \text{ FM}$	5.95	5.95	5.95	1.00	-6.687	5.72	5.92	5.92	5.92	1.00	-21.657	6.66
$L1_0 \text{ AFM}_1$	6.26	6.26	5.37	0.86	-6.695	0.00	6.15	6.15	5.48	0.89	-21.687	0.00
$L2_1 \text{ AFM}_2$	5.94	5.94	5.94	1.00	-6.714	0.00	5.91	5.91	5.91	1.00	-21.717	0.00
XA FM	5.91	5.91	5.91	1.00	-6.915	5.05	5.86	5.86	5.86	1.00	-21.929	5.62
XA AFM_1	5.82	5.82	6.13	1.05	-6.844	0.00	5.81	5.81	6.03	1.04	-21.847	0.00

Таблица 1. Продолжение

Структура	PBE						SCAN					
	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	c/a	$E, \text{эВ/атом}$	$M, \mu_B/\text{ф.ед.}$	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	c/a	$E, \text{эВ/атом}$	$M, \mu_B/\text{ф.ед.}$
XA AFM ₂	5.93	5.93	5.93	1.00	-6.753	0.28	5.88	5.88	5.88	1.00	-21.753	-0.07
T [#] FM	5.89	5.89	5.94	1.01	-6.934	5.15	5.83	5.83	5.92	1.02	-21.940	5.56
T [#] AFM ₁	5.91	5.90	5.90	1.00	-6.844	0.16	5.86	5.89	5.84	1.00	-21.837	-0.09
T [#] AFM ₂	5.91	5.91	5.90	1.00	-6.759	-1.65	5.91	5.91	5.88	0.99	-21.746	1.21
T ^c FM	5.99	5.99	5.79	0.97	-6.921	5.37	5.95	5.95	5.71	0.96	-21.936	5.71
T ^c AFM ₁	5.98	5.98	5.79	0.97	-6.812	0.00	5.59	6.40	5.71	1.02	-21.821	0.00
T ^c AFM ₂	6.09	6.09	5.63	0.92	-6.757	-1.03	6.06	6.06	5.59	0.92	-21.761	0.80
T ^p FM	5.87	5.87	5.94	1.01	-6.952	4.96	5.81	5.81	5.92	1.02	-21.942	5.44
T ^p AFM ₁	5.81	5.81	6.05	1.04	-6.851	0	5.77	5.77	6.03	1.05	-21.830	0.00
T ^p AFM ₂	5.83	5.83	6.05	1.04	-6.948	-4.99	5.61	5.61	6.44	1.15	-21.782	0.00
Fe ₂ RhGe												
L2 ₁ FM	5.92	5.92	5.92	1.00	-7.040	5.00	5.90	5.90	5.90	1.00	-22.268	6.03
L1 ₀ AFM ₁	6.22	6.22	5.36	0.86	-7.064	0.00	6.07	6.07	5.59	0.92	-22.321	0.00
L2 ₁ AFM ₂	5.93	5.93	5.93	1.00	-7.072	0.00	5.90	5.90	5.90	1.00	-22.351	0.00
XA FM	5.90	5.90	5.90	1.00	-7.271	5.03	5.85	5.85	5.85	1.00	-22.592	5.34
XA AFM ₁	5.92	5.92	5.93	1.00	-7.199	0.00	5.91	5.91	5.83	0.99	-22.500	0.00
XA AFM ₂	5.93	5.93	5.93	1.00	-7.106	0.82	5.88	5.88	5.88	1.00	-22.407	0.96
T [#] FM	5.91	5.91	5.87	0.99	-7.291	5.00	5.86	5.86	5.80	0.99	-22.590	5.29
T [#] AFM ₁	5.92	5.93	5.85	0.99	-7.201	0.03	5.86	5.90	5.82	0.99	-22.491	0.00
T [#] AFM ₂	5.90	5.90	5.91	1.00	-7.112	0.00	5.86	5.86	5.91	1.01	-22.387	1.50
T ^c FM	6.00	6.00	5.75	0.96	-7.261	5.18	5.96	5.96	5.67	0.95	-22.571	5.60
T ^c AFM ₁	5.88	6.04	5.82	0.99	-7.177	0.00	5.86	5.97	5.77	0.98	-22.465	0.00
T ^c AFM ₂	6.19	6.19	5.52	0.89	-7.109	-0.84	6.11	6.11	5.51	0.90	-22.397	0.89
T ^p FM	5.83	5.83	6.01	1.03	-7.325	4.96	5.78	5.78	5.94	1.03	-22.623	5.13
T ^p AFM ₁	5.80	5.80	6.07	1.05	-7.219	0.00	5.77	5.77	5.99	1.04	-22.501	0.00
T ^p AFM ₂	5.69	5.69	6.33	1.11	-7.138	-1.47	5.60	5.60	6.39	1.14	-22.450	2.68
Fe ₂ RhIn												
L2 ₁ FM	6.18	6.18	6.18	1.00	-6.405	6.05	6.15	6.15	6.15	1.00	-25.724	6.74
L1 ₀ AFM ₁	6.43	6.43	5.71	0.89	-6.390	0.00	6.30	6.30	5.87	0.93	-25.738	-0.02
L2 ₁ AFM ₂	6.18	6.18	6.18	1.00	-6.422	0.00	6.14	6.14	6.14	1.00	-25.763	0.00
XA FM	6.16	6.16	6.16	1.00	-6.575	5.57	6.11	6.11	6.11	1.00	-25.924	5.95
XA AFM ₁	5.62	5.62	7.45	1.33	-6.518	0.00	5.73	5.73	7.03	1.23	-25.855	0.00
XA AFM ₂	6.19	6.19	6.19	1.00	-6.418	0.07	6.12	6.12	6.12	1.00	-25.743	2.31
T [#] FM	6.13	6.13	6.22	1.01	-6.590	5.45	6.06	6.06	6.18	1.02	-25.930	5.71
T [#] AFM ₁	6.37	6.08	6.06	0.95	-6.497	-0.08	6.02	6.35	6.02	1.00	-25.834	-0.07
T [#] AFM ₂	6.18	6.18	6.18	1.00	-6.418	-1.44	6.17	6.17	6.12	0.99	-25.762	1.04
T ^c FM	6.27	6.27	5.96	0.95	-6.584	5.60	6.24	6.24	5.89	0.94	-25.937	0.00

Таблица 1. Окончание

Структура	PBE						SCAN					
	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	c/a	$E, \text{эВ/атом}$	$M, \mu_B/\text{ф.ед.}$	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	c/a	$E, \text{эВ/атом}$	$M, \mu_B/\text{ф.ед.}$
T ^c AFM ₁	6.22	6.26	6.04	0.97	-6.471	0.00	5.69	6.89	5.89	1.04	-25.832	0.00
T ^c AFM ₂	6.38	6.38	5.82	0.91	-6.426	-1.00	6.34	6.34	5.79	0.91	-25.775	0.72
T ^p FM	6.09	6.09	6.25	1.03	-6.600	5.20	6.01	6.01	6.26	1.04	-25.927	5.69
T ^p AFM ₁	5.97	5.97	6.52	1.09	-6.497	0.00	5.95	5.95	6.44	1.08	-25.818	0.00
T ^p AFM ₂	5.82	5.82	6.97	1.20	-6.450	-1.33	5.78	5.78	6.96	1.20	-25.794	1.24
Fe ₂ RhSn												
L2 ₁ FM	6.15	6.15	6.15	1.00	-6.791	5.34	6.13	6.13	6.13	1.00	-26.370	6.05
L1 ₀ AFM ₁	6.36	6.36	5.76	0.91	-6.785	0.00	6.22	6.22	5.96	0.96	-26.413	0.00
L2 ₁ AFM ₂	6.16	6.16	6.16	1.00	-6.808	0.00	6.13	6.13	6.13	1.00	-26.438	0.00
XA FM	6.15	6.15	6.15	1.00	-7.004	5.21	6.09	6.09	6.09	1.00	-26.663	5.64
XA AFM ₁	6.09	6.09	6.33	1.04	-6.935	0.00	6.15	6.15	6.07	0.99	-26.582	0.00
XA AFM ₂	6.18	6.18	6.18	1.00	-6.835	0.79	6.11	6.11	6.11	1.00	-26.488	1.96
T [#] FM	6.15	6.15	6.12	1.00	-7.018	5.12	6.10	6.10	6.09	1.00	-26.657	5.67
T [#] AFM ₁	6.17	6.21	6.07	0.98	-6.929	0.03	6.08	6.19	6.07	1.00	-26.567	0.02
T [#] AFM ₂	6.15	6.15	6.19	1.01	-6.839	-1.38	6.08	6.08	6.22	1.02	-26.474	1.53
T ^c FM	6.27	6.27	5.95	0.95	-6.997	5.43	6.22	6.22	5.89	0.95	-26.647	5.80
T ^c AFM ₁	6.14	6.28	6.05	0.99	-6.910	0.00	5.96	6.46	5.99	1.01	-26.551	0.00
T ^c AFM ₂	6.42	6.42	5.74	0.89	-6.848	-0.90	6.36	6.36	5.76	0.91	-26.499	0.96
T ^p FM	6.05	6.05	6.29	1.04	-7.049	5.06	5.99	5.99	6.26	1.05	-26.682	5.34
T ^p AFM ₁	6.00	6.00	6.41	1.07	-6.941	0.00	5.97	5.97	6.36	1.07	-26.570	0.00
T ^p AFM ₂	5.90	5.90	6.70	1.14	-6.863	-1.43	5.85	5.85	6.65	1.14	-26.519	1.95

Примечание: a, b, c – параметры решетки, c/a – степень тетрагональности, E и M – энергии основного состояния и намагниченность сплавов Гейслера Fe₂RhZ ($Z = \text{Al, Si, Ga, Ge, In, Sn}$), со структурами L2₁ – прямая кубическая решетка, L1₀ – тетрагональная решетка, XA – инверсная решетка, T[#], T^c и T^p – три модельные структуры, относящиеся к обратному типу гейслеровых структур; FM – ферро- и AFM₁, AFM₂ – антиферромагнитное упорядочение с послойным и шахматным расположением магнитных моментов соответственно. Основные состояния выделены полужирным.

Полный магнитный момент большинства составов в основном состоянии T^p является практически целым и удовлетворяет правилу Слейтера–Поллинга [27], это необходимое, но недостаточное условие наличия полуметаллического состояния в соединении. Так, в приближении SCAN близким к целому магнитному моменту обладает композиция Fe₂RhSi, а в случае функционала PBE следующие сплавы: Fe₂RhAl, Fe₂RhSi, Fe₂RhGa, Fe₂RhGe, Fe₂RhSn.

Для изучения электронной структуры и полуметаллических характеристик сплавов были рассчитаны плотности электронных состояний для самой выгодной T^p-структуры с ферромагнитным упорядочением магнитных моментов (рис. 6, 7). Наиболее интересным является сплав Fe₂RhSi,

так как в приближении SCAN он обладает достаточно высокой, но не достигающей 100%, степенью поляризации, а также металлическим поведением для электронов спин-вниз и энергетической щелью на уровне Ферми для электронов спин-вверх, что свидетельствует о вероятном полуметаллическом поведении. Увеличить степень поляризации и сдвинуть щель на уровень Ферми для остальных композиций, предположительно, является возможным за счет допирования составов другими элементами (отступлением от стехиометрии) либо приложением одноосного давления. На рис. 8 обозначены два типа атомов Fe₁ и Fe₂ в структуре T^p, которые занимают неэквивалентные позиции и обладают разным значением магнитных моментов: четыре атома Fe₂ лежат в одной средней плос-

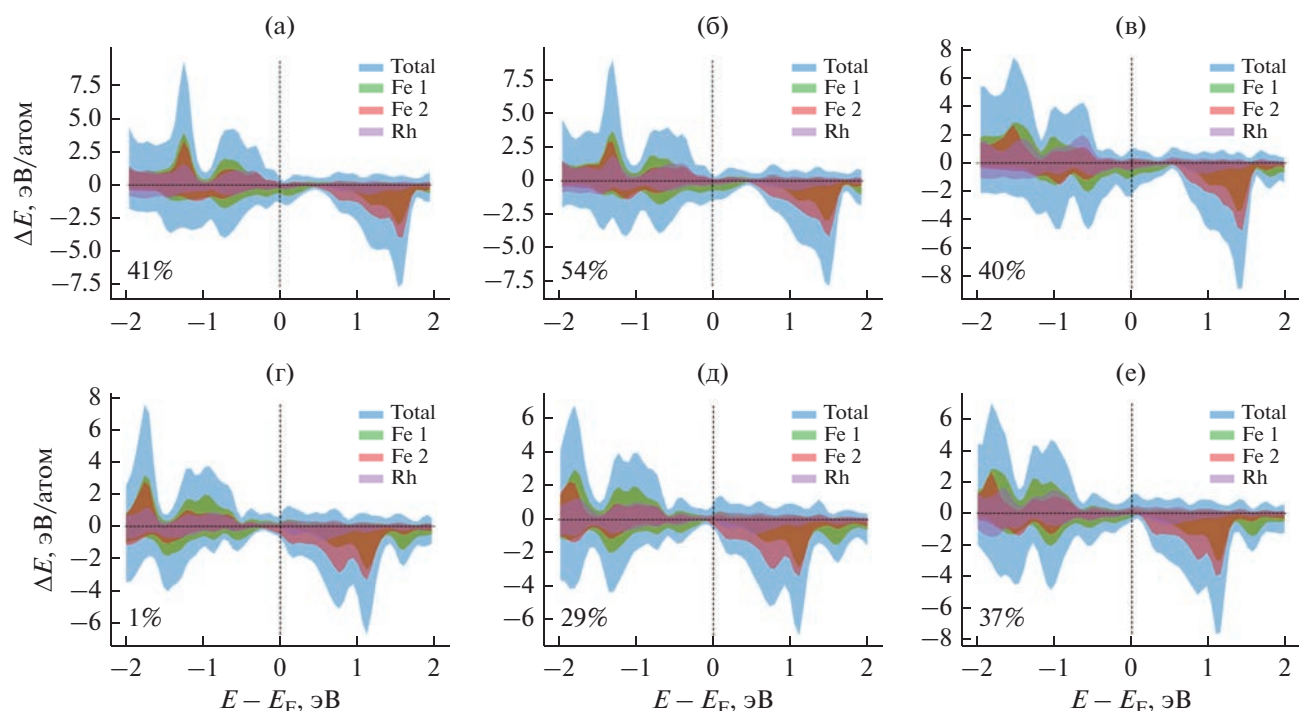


Рис. 6. Плотности электронных состояний FM сплавов Fe_2RhZ ($Z = \text{Al}, \text{Si}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{In}, \text{Sn}$) в основном состоянии T^P в приближении PBE: а – Fe_2RhAl , б – Fe_2RhGa , в – Fe_2RhIn , г – Fe_2RhSi , д – Fe_2RhGe , е – Fe_2RhSn (степень поляризации приведена в процентах).

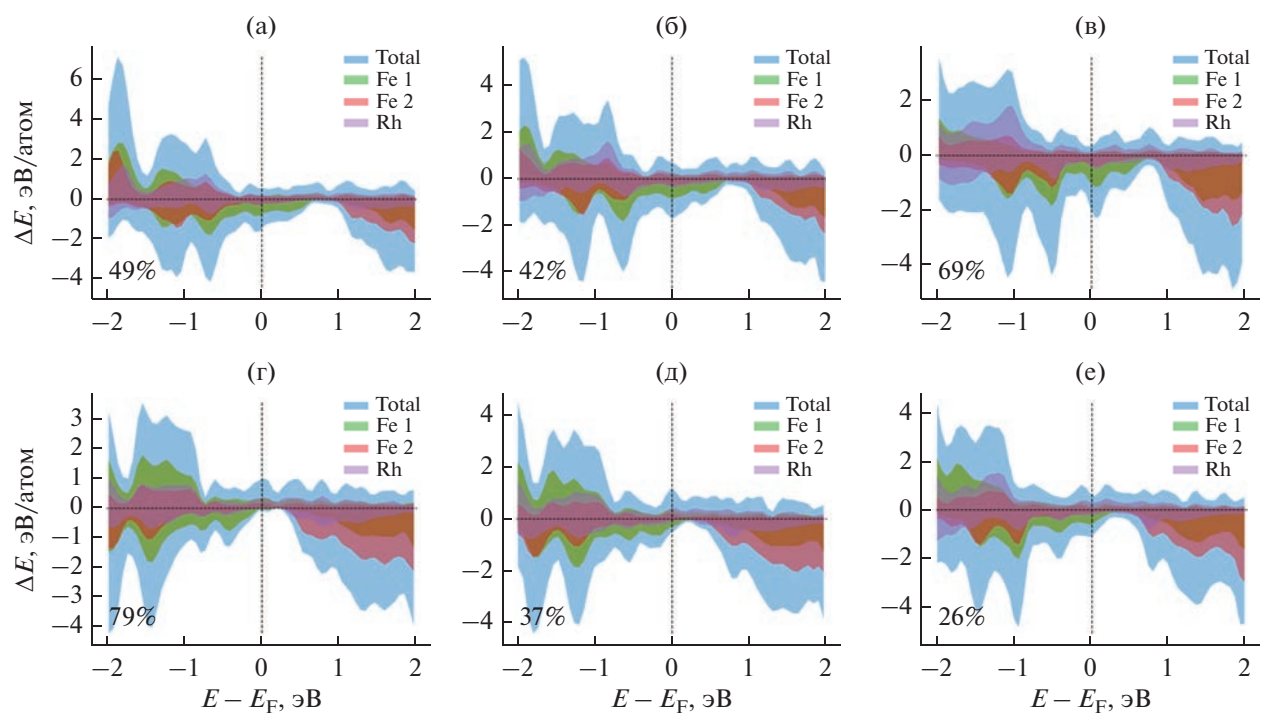


Рис. 7. Плотности электронных состояний FM сплавов Fe_2RhZ ($Z = \text{Al}, \text{Si}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{In}, \text{Sn}$) в основном состоянии T^P в приближении SCAN: а – Fe_2RhAl , б – Fe_2RhGa , в – Fe_2RhIn , г – Fe_2RhSi , д – Fe_2RhGe , е – Fe_2RhSn (степень поляризации приведена в процентах).

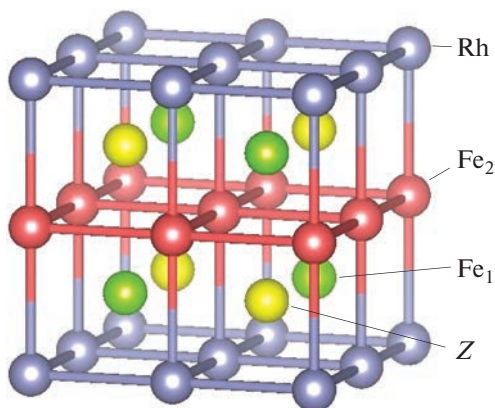


Рис. 8. Два типа атомов Fe₁ и Fe₂ в структуре T^P, занимающие неэквивалентные позиции и обладающие разным значением магнитных моментов.

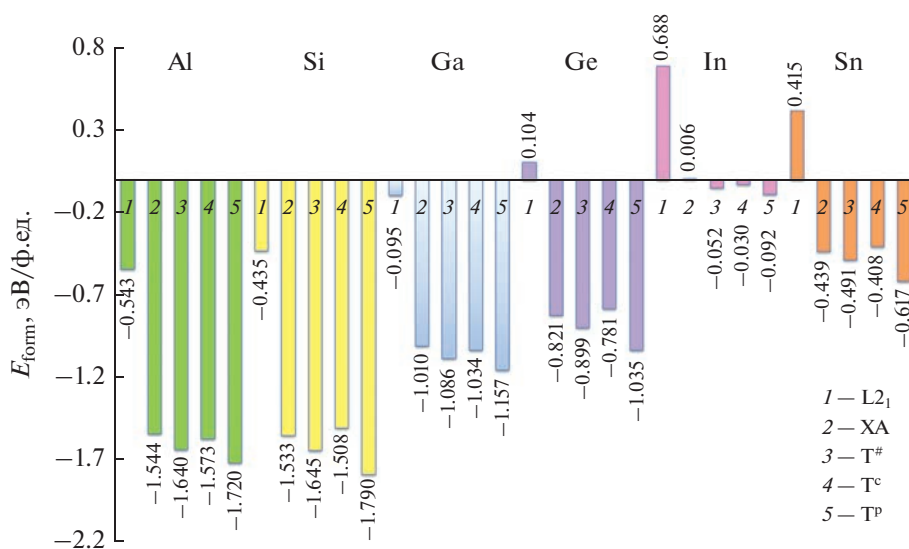


Рис. 9. Энергии формирования FM сплавов Fe₂RhZ (Z = Al, Si, Ga, Ge, In, Sn) в приближении функционала PBE.

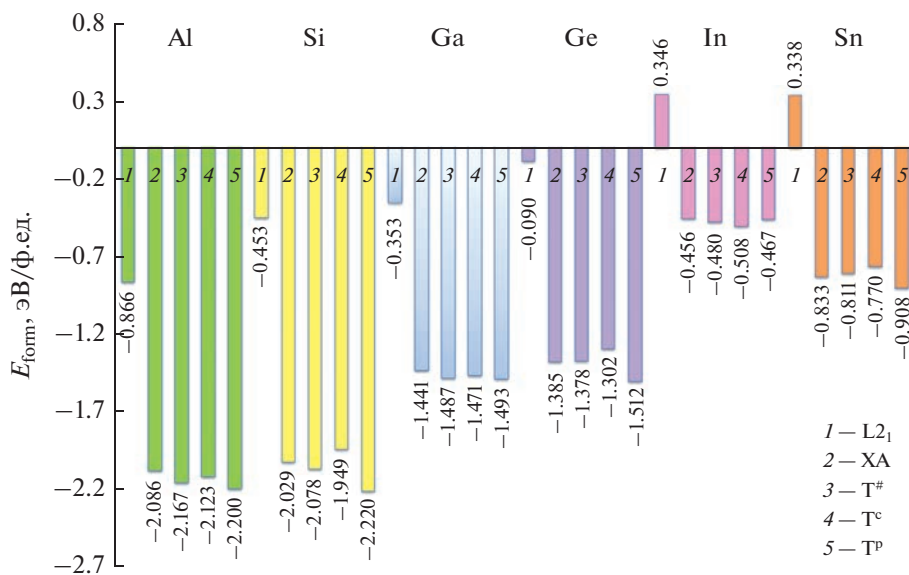


Рис. 10. Энергии формирования FM сплавов Fe₂RhZ (Z = Al, Si, Ga, Ge, In, Sn) в приближении функционала SCAN.

кости, а четыре атома Fe_1 занимают чередующиеся тетраэдрические позиции.

На следующем этапе была проведена оценка стабильности рассматриваемых составов путем анализа их энергии формирования. Отрицательное значение энергии формирования свидетельствует о том, что сплав устойчив и не проявляет тенденции к сегрегации. Результаты вычисления энергии формирования приведены на рис. 9, 10. Видно, что сплавы с регулярной решеткой Fe_2RhGe , Fe_2RhIn и Fe_2RhSn в приближении PBE и Fe_2RhIn и Fe_2RhSn в приближении SCAN не устойчивы к сегрегации. Структура T^p обладает меньшим значением энергии формирования относительно остальных соединений, что хорошо согласуется с результатами геометрической оптимизации и указывает на фазовую стабильность рассматриваемого атомного упорядочения. Предполагается, что экспериментально получить данную композицию можно в эпитаксиальных тонких пленках методом напыления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, показано, что для аустенитной фазы сплавов Fe_2RhZ ($Z = Al, Si, Ga, Ge, In, Sn$) модельные структуры $T^\#$, T^c и T^p имеют меньшую энергию по сравнению с инверсной и регулярной решетками. Основное состояние соответствует атомному упорядочению структуры T^p , которая была недавно предложена в качестве стабильной низкотемпературной структуры для четырехкомпонентных сплавов Гейслера [20]. Она состоит из чередующихся слоев чистого Fe и чистого Rh со смешанными слоями Fe и Z элемента между ними. Также показано, что большинство рассматриваемых сплавов в структуре T^p обладают большей устойчивостью к сегрегации, это свидетельствует о том, что данные составы могут быть однофазными.

Анализируя разницу результатов, рассчитанных в рамках учета обменно-корреляционных эффектов посредством приближений обобщенного градиента и мета-обобщенного градиента, можно выделить основной результат. Функционал SCAN показывает более высокое значение поляризации для большинства сплавов и большую энергетическую щель для электронов спин-вверх. В связи с этим функционал SCAN предсказывает, что сплав Fe_2RhSi может быть полуметаллом, поскольку обладает целым магнитным моментом, достаточно высокой степенью поляризации, металлическим поведением для электронов спин-вниз и энергетической щелью на уровне Ферми для электронов спин-вверх, что согласуется с экспе-

риментальными и теоретическими результатами авторов работы [28].

Можно полагать, что дальнейшие исследования будут способствовать лучшему пониманию влияния различного атомного упорядочения в аустенитной фазе сплавов Гейслера на его различные характеристики.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-12-20032, расчеты в приближении функционалов PBE и SCAN).

К.Р. Ерагер выражает благодарность фонду перспективных научных исследований ФГБОУ ВО "ЧелГУ".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Winterlik J., Fecher G.H., Felser C. et al. // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. № 18. P. 184506.
2. Malik S.K., Umarji A.M., Shenoy G.K. // Phys. Rev. B. 1985. V. 31. № 11. P. 6971.
3. Malik S.K., Umarji A.M., Shenoy G.K. // Phys. Rev. B. 1986. V. 34. № 5. P. 3144.
4. Klimczuk T., Wang C.H., Gofryk K. et al. // Phys. Rev. B. 2012. V. 85. № 17. P. 174505.
5. de van Roy Boeck, Das W., Motsnyi J. et al. // Semiconductor Sci. Technol. 2002. V. 17. № 4. P. 342.
6. Chadov S., Graf T., Chadova K. et al. // Phys. Rev. Lett. 2011. V. 107. № 4. P. 047202.
7. Yakushi K., Saito K., Takanashi K. et al. // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. № 8. P. 082501.
8. de Groot R.A., Mueller F.M., Engen P.G. v., Buschow K.H.J. // Phys. Rev. Lett. 1983. V. 50. № 25. P. 2024.
9. Brown P.J., Gandy A.P., Kanomata T. et al. // J. Phys.: Cond. Matt. 2008. V. 20. № 45. P. 455201.
10. Shigeta I., Murayama O., Hisamatsu T. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 2011. V. 72. № 5. P. 604.
11. Kanomata T., Kikuchi M., Yamauchi H., Kaneko T. // Jap. J. Appl. Phys. 1993. V. 32. № S3. P. 292.
12. Deka B., Srinivasan A. // Physica B: Cond. Matt. 2015. V. 476. P. 118.
13. Endo K., Kanomata T., Nishihara H., Ziebeck K. // J. Alloys Compounds. 2012. V. 510. № 1. P. 1.
14. Bainsla L., Raja M.M., Nigam A., Suresh K. // J. Alloys Compounds. 2015. V. 651. P. 631.
15. El Amine Monir M., Ullah H., Baltach H., Mouchaal Y. // J. Supercond. Nov. Magn. 2018. V. 31. № 7. P. 2233.
16. Hongzhi L., Zhiyong Z., Li M. et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2007. V. 40. № 22. P. 7121.
17. Pavlukhina O., Sokolovskiy V., Buchelnikov V. // Mater. Today: Proc. 2017. V. 4. № 3. Pt.B. P. 4642.
18. Pavlukhina O., Sokolovskiy V., Zagrebin M., Buchelnikov V. // J. Magn. Magn. Mater. 2019. V. 470. P. 69.

19. *Sokolovskiy V., Miroshkina O., Buchelnikov V., Gruner M.E.* // Phys. Rev. Mater. 2022. V. 6. №2. P. 025402.
20. *Neibecker P., Gruner M.E., Xu X. et al.* // Phys. Rev. B. 2017. V. 96. № 16. P. 165131.
21. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. B. 1996. V. 77. № 7. P. 3865.
22. *Sun J., Ruzsinszky A., Perdew J.P.* // Phys. Rev. B. 2015. V. 115. № 3. P. 036402.
23. *Zhang Y., Sun J., Perdew J.P., Wu X.* // Phys. Rev. B. 2017. V. 96. № 3. P. 035143.
24. *Kresse G., Furthmüller J.* // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. № 16. P. 11169.
25. *Kresse G., Joubert D.* // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. № 3. P. 1758.
26. *Buchelnikov V., Sokolovskiy V., Miroshkina O. et al.* // Adv. Theory Simul. 2021. V.4. № 11. Article No. 2100311.
27. *Galanakis I., Dederichs P. H.* // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. № 17. P. 174429.
28. *Venkateswara Y., Samatham S.S., Patel A.K. et al.* // Phys. Rev. B. 2021. V. 104. № 9. P. 094402.

К 90-ЛЕТИЮ
ВЛАДИМИРА ГРИГОРЬЕВИЧА ШАВРОВА

УДК 538.95

**ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Ni–Ti
С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ И ЭФФЕКТИВНОСТЬ
ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ ИСПОЛНИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
АКТУАТОРОВ ДЛЯ МИКРОЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ**

© 2023 г. В. С. Калашников^{а, *}, В. В. Коледов^а, В. Г. Шавров^а, В. А. Андреев^б, А. В. Несолонов^б,
Д. С. Кучин^а, Р. Д. Карелин^б

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

^б *Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН,
Ленинский просп., 49, Москва, 119334 Российская Федерация*

**E-mail: Vladimir.kalashnikovS@gmail.com*

Поступила в редакцию 03.10.2022 г.

После доработки 03.10.2022 г.

Принята к публикации 10.10.2022 г.

Представлены результаты исследования функциональных свойств сплавов системы Ni–Ti после различных деформационных обработок. Определено значение критических напряжений, при которых начинается деградация функциональных свойств: и установлено, что оно примерно в два раза ниже предела текучести. Рассчитаны коэффициенты полезного действия виртуальных термодинамических машин с рабочим телом из исследованных материалов и проведено его сравнение с коэффициентом полезного действия машины Карно на основе этого же материала – рассчитан коэффициент идеальности при условии срабатывания при напряжениях, не превышающих критических. Установлено, что в условиях однократного срабатывания наибольшим коэффициентом идеальности 9.7% обладает материал от прутков, полученных теплой ковкой при 350°C с диаметром от 20 до 5 мм. Для условий периодического действия при напряжениях в 1.2 раза ниже критических определено, что коэффициент идеальности составляет 7.4...7.7% для сплавов, прошедших горячую ковку и комбинацию равноканального углового прессования и теплойковки.

DOI: 10.31857/S0033849423040046, EDN: PEUBXW

ВВЕДЕНИЕ

Совершенствование методов выплавки и термомеханической обработки интерметаллических сплавов с термоупругим мартенситным переходом и эффектом памяти формы (ЭПФ) привело в последние годы к повышению качества сплавов, их надежности и функциональных свойств, а также расширению области применения в жизнедеятельности человека [1]. Наиболее известными и широко применяемыми являются сплавы системы Ni–Ti с ЭПФ, обладающие высокой прочностью, биосовместимостью, технологичностью [1, 2]. Повышение функциональных характеристик и надежности этих сплавов позволяет изготавливать миниатюрные исполнительные элементы с малой массой, повышенным быстродействием и, таким образом, добиваться высоких значений удельной мощности, постепенно приближаясь к фундаментальным пределам эффективности, ограниченным теоремой Карно. Однако использование этих сплавов ограничено отсутстви-

ем точных данных об особенностях мартенситного фазового перехода и предельных значений напряжений для функционирования сплава в условиях производства максимальной механической работы. Функциональные свойства этих сплавов можно регулировать за счет проведения последеформационных отжигов, корректировки режимов деформационной обработки, подбором химического состава и совершенствования режимов выплавки. Представляется актуальным усовершенствовать методику оценки функциональных свойств сплавов семейства TiNi так как до сих пор в литературе приняты методики оценки сплавов с ЭПФ как конструкционных. Часто в литературе измерение функциональных и эксплуатационных свойств материалов с ЭПФ проводится в условиях отсутствия механической работы со стороны самого материала, то есть либо при деформациях без нагрузки или при фиксированных размерах. В то же время, будучи исполнительным элементом в каких-либо актуаторах, материал с ЭПФ преодолевает сопротив-

ление внешней среды, совершая механическую работу [1, 2]. Необходимо отметить, что актуаторы из сплавов с ЭПФ являются тепловыми машинами, вкладывая тепло в которые, мы получаем механическую работу за счет изменения формы рабочего тела — исполнительного элемента из сплава с ЭПФ, под внешней нагрузкой. В связи с этим необходимо иметь оценку эффективности использования таких исполнительных элементов, опираясь на данные, полученные в результате исследований в условиях производства актуатором механической работы.

Цель данной работы — определить коэффициент полезного действия виртуальной термодинамической машины на основе сплава с ЭПФ в зависимости от функциональных свойств материала в условиях однократного и многократного срабатывания.

1. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Материалами для выполнения настоящей работы послужили ранее исследованные в [3] образцы системы Ni–Ti эквиатомного состава вырезанные из прутков с конечным диаметром от 5 до 20 мм, полученных методами теплойковки (ТК) при температурах ниже 630°C, горячейковки (ГК) при температурах от 630 до 800°C, равноканальным угловым прессованием (РКУП) при температуре 450°C и комбинацией РКУП и ТК.

Авторы предлагают напряжения, при превышении которых снижается обратимая деформация в результате накопления в образце пластически деформированных участков материала, называть предельными напряжениями $\sigma_{пр}$. Для определения положения предельных напряжений $\sigma_{пр}$ на шкале $\sigma_m - \sigma_\tau - \sigma_B$ (σ_m — критическое напряжение перехода из высокотемпературной фазы В2 в мартенсит В19' при постоянной температуре, σ_τ — предел текучести, σ_B — предел прочности) проведено исследование прутков диаметром 5 мм после теплойковки в отожженном состоянии и микропровода, волооченной в теплую и в холодную до диаметра 0.1 мм, а именно исследована зависимость обратимой деформации ϵ_r от температуры T и нагрузки σ и получены зависимости растяжения $\epsilon(\sigma)$ на экспериментальных установках, описанных в [4, 5], и на универсальной установке “Instron 5966” в части растяжения (скорости перемещения траверсы 4 мм/мин) при комнатной температуре образцов 3-1 ТК450 и 3-2 ТК500. Микропровода диаметром 0.1 мм получена на промышленном оборудовании методом теплового и холодного волоочения (450...300°C до 0.5 мм и при 20°C до 0.1 мм) из прутков диаметром 5 мм, подвергнутых теплойковке (при темпе-

ратуре 450°C). Зависимость $\epsilon(\sigma)$ была определена для образца 4-1 П при температурах 100% объемной доли исходной фазы В2 и мартенситной фазы В19'. Детальное описание образцов, использованных в данной работе, приведено в табл. 1.

В интерметаллидных сплавах Ti–Ni в отожженном (или состаренном) состоянии в результате термоупругого мартенситного превращения исходная фаза (В2) с упорядоченной ОЦК решеткой превращается в ромбоэдрическую решетку R-фазы, а затем в моноклинную решетку В19'-мартенсита: В2 → R → В19' [2]. В случае если материал не был подвергнут термической обработке или был предварительно подвергнут так называемой операции “обнуления” (охлаждение в воде после отжига в однофазной области в интервале 630...1310°C), превращение происходит минуя R-фазу. При этом проявление двухстадийного фазового превращения через R-фазу и влияние напряжений на его проявление было показано ранее [3]. Так, выбор режимов термической обработки, температуры деформационной обработки и предварительной термической обработки был основан на ранее проведенных авторами работах, например [3]. Указанные режимы термической обработки для образцов 1-1 ГК05 — 2-2 РКУП обеспечивают наилучшее сочетание функциональных свойств. Образцы 3-1 ТК450 и 3-2 ТК500 испытывались в состоянии поставки, т.е. уже будучи термообработанными с целью получения нужной температуры A_r обратного термоупругого мартенситного превращения после деформации образца на 2% при температуре –25°C (по методике, изложенной в стандарте ASTM F2082). Образец № 4-1 намеренно не подвергали термообработке, так как после теплойковки и волоочения при температуре 450°C он, предположительно, обладал достаточно большим объемом вторичных фаз, выделившихся в процессе деформации. Более того, с учетом размеров образца, а именно невозможностью его полировки, предполагали, что термическая обработка в воздушной атмосфере привела бы к окислению и науглероживанию поверхности самой проволоки (проволока покрыта тонким слоем графитовой смазки), а это неизбежно приведет к охрупчиванию. В свою очередь отжиг в вакууме не обеспечит высокой скорости охлаждения пространства печи и, как следствие, приведет к дополнительному выделению вторичных фаз, а также он сложно реализуем в условиях предприятия-изготовителя.

В данной работе произведено уточнение метода расчета величины изгибающих напряжений σ по сравнению с методом, приведенным в работе [4] в образцах и удельной механической работы a ,

Таблица 1. Характеристики образцов

Образец	Сплав	Режим деформации	Конечный диаметр, мм	Примечания
1-1 ГК05	Ni _{50,5} Ti _{49,5}	ГК при 900...950°C	5	Исходный образец для сравнения в состоянии после закалки
1-2 ТК		ТК при 350°C	5	Перед ковкой – закалка от 750°C, послековки – отжиг при 450°C, 1 ч, охлаждение в воде
1-3 РКУП + ТК		РКУП + ТК при 450°C	5	Без ТО
2-1 ГК20	Ni _{50,2} Ti _{49,8}	ГК при 900...950°C	20	Исходный образец для сравнения в состоянии после закалки от 800°C в воде
2-2 РКУП		РКУП при 450 °C, восемь проходов, с углом пересечения каналов 110°	20	Без ТО
3-1 ТК450	Ni _{50,5} Ti _{49,5}	ТК при 450°C	5	Отжиг при 450°C, 1 ч, охлаждение в воде
3-2 ТК500			5	Отжиг при 500°C, 0.5 ч, охлаждение в воде
4-1 П	Ni _{50,1} Ti _{49,9}	ТК и теплое волочение	0.1	Без ТО

Примечание: ГК – горячая ковка, ТК – теплая ковка, РКУП – равноканальное угловое прессование, ТО – термическая обработка.

а именно: максимальных напряжений в поперечном сечении при изгибе –

$$\sigma = \frac{3FL}{2bh^2} \text{ [МПа]}, \quad (1)$$

удельной механической работы при изгибе на единицу объема материала –

$$a = \frac{\sigma \varepsilon_r}{9} \text{ [МДж/м}^3\text{]}, \quad (2)$$

где F – изгибающая сила, Н; L – расстояние между опорами при изгибе, мм; b и h – ширина и толщина образца соответственно, мм; ε_r – обратимая деформация, %; под действием напряжений σ , МПа.

Формулы (1) и (2) следует также распространять на другие работы, где использовалась установка из [4, 5]. То есть указанные напряжения в других работах отражают размах напряжений в условиях изгиба от стороны образца, где происходит растяжение, до стороны, где происходит сжатие, и их следует делить на 2 для получения значений напряжения на одной из сторон.

Для оценки эффективности виртуальной термодинамической машины рассчитан КПД элемента с ЭПФ из сплава системы Ni–Ti, т.е. отношение полученной механической работы при изгибе и затраченной на нагрев тепловой энергии, для условий изгиба и растяжения.

Удельная затраченная тепловая энергия q для совершения в материале обратного термоупругого мартенситного превращения и совершения работы a равна

$$q = C_p \rho \Delta T + \gamma \rho, \quad (3)$$

КПД условного элемента из сплава с ЭПФ равен

$$K = (a/q) \times 100\%, \quad (4)$$

КПД тепловой машины Карно на основе сплава с ЭПФ равен

$$K_{\text{Карно}} = \Delta T / A_f, \quad (5)$$

Коэффициент идеальности равен

$$K_i = (K / K_{\text{Карно}}) \times 100\%. \quad (6)$$

Здесь $C_p = 490$ Дж/(кг К) – среднее значение удельной теплоемкости по данным [6], $\rho = 6500$ кг/м³ – плотность [7], $\gamma = 9$ Дж/г – среднее значение скрытой теплоты превращения из мартенсита в аустенит по данным работы [8], ΔT и A_f (в К) – полная ширина интервала и температура конца обратного термоупругого мартенситного превращения, соответственно.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимости деформации при изгибе ε от температуры t под действием постоянной на-

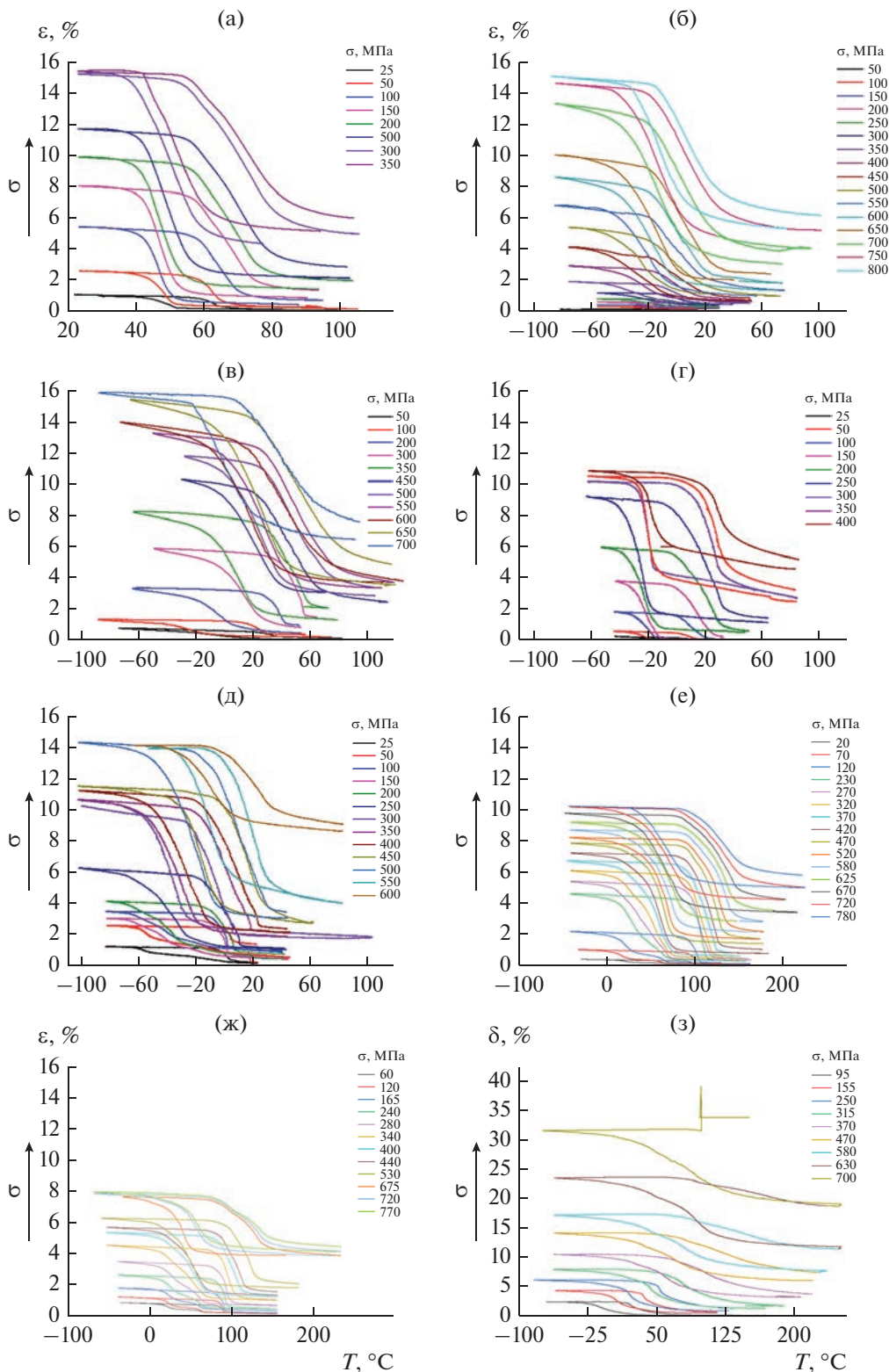


Рис. 1. Зависимость деформации от температуры и нагрузки для исследуемых образцов (см. табл. 1): 1-1 ГК05 (а), 1-2ТК (б), 1-3 РКУП + ТК (в), 2-1 ГК20 (г), 2-2 РКУП (д), 3-1 ТК450 (е), 3-2 ТК500 (ж), 4-1 П (з).

грузки σ для образцов из табл. 1 в уточненном виде приведены на рис. 1. По представленным зависимостям $\epsilon = f(t, \sigma)$ в результате дальнейшей

обработки были определены предельные напряжения $\sigma_{пр}$, температуры конца обратного термупругого мартенситного превращения A_f при $\sigma_{пр}$,

Таблица 2. Экстремальные функциональные свойства исследованных образцов и КПД виртуальных исполнительных элементов на их основе

Образец	ε_r , % при $\sigma_{пр}$	$\sigma_{пр}$, МПа	A_f , °C при $\sigma_{пр}$	Δt , °C, при $\sigma_{пр}$	a изгиба, МДж/м ³ при $\sigma_{пр}$	q , МДж/м ³ при $\sigma_{пр}$	КПД, %	КПД цикла Карно, %	K_i , %
При однократном формовозврате									
1-1 ГК05	10.0	300	89	55	3.3	233.7	1.4	15.2	9.4
1-2 ТК	8.6	750	30	75	7.2	447.1	2.4	24.8	9.7
1-3 РКУП + ТК	8.8	650	78	79	6.4	310.1	2.0	22.5	9.1
2-1 ГК20	7.1	250	34	70	2.0	281.5	0.7	22.8	3.1
2-2 РКУП	10.6	500	30	74	5.9	287.8	2.0	23.8	8.6
3-1 ТК450	6.2	470	150	158	3.2	536.3	0.6	34.8	1.7
3-2 ТК500	5.1	445	152	153	2.5	542.6	0.5	35.7	1.3
4-1 П	7.0	370	143	130	25.9	472.6	5.5	31.3	17.5
При многократном формовозврате с учетом результатов из [10] $\sigma_0 \leq 0.8 \sigma_{пр}$									
1-1 ГК05	8.5	240	84	50	2.3	217.8	1.0	14.0	7.4
1-2 ТК	5.7	600	20	59	3.8	246.4	1.4	23.5	5.8
1-3 РКУП + ТК	7.3	520	70	68	4.2	275.1	1.5	19.8	7.7
2-2 РКУП	8.5	400	24	72	3.8	294.2	1.3	24.2	5.4
4-1 П	5.5	315	109	100	17.3	377.0	4.6	26.2	17.6

величина полного интервала превращения ΔT при $\sigma_{пр}$.

Для образца 4-1П были установлены температуры, при которых под действием постоянных растягивающих напряжений материал находится исключительно в В19' или В2, что необходимо при испытаниях на растяжение и определения предела текучести и прочности на растяжение, а также позволит с относительной определенностью указать на положение предельных напряжений $\sigma_{пр}$ на шкале $\sigma_m - \sigma_\tau - \sigma_B$.

При этом следует обратить внимание на ключевое отличие предельных напряжений $\sigma_{пр}$, определяемых в данной работе, и реактивных напряжений σ_R : при определении $\sigma_{пр}$ образец из материала с ЭПФ совершает работу, т.е. генерирует силу, необходимую для поднятия груза, а при определении σ_R образец жестко закреплен и при формовозврате не совершает механическую работу.

Результаты определения указанных выше характеристик при максимальных значениях обратимой деформации приведены в табл. 2. При расчете КПД цикла Карно значения температур переводились в градусы Кельвина из градусов Цельсия. По результатам измерения зависимостей $\varepsilon = f(t, \sigma)$ установлено, что наибольшим K_i в условиях однократного срабатывания обладают материалы, прошедшие теплую ковку (образец 1-2 ТК – 9.7%), горячую ковку (1-1 ГК05 – 9.4%) и комбинацию РКУП и теплойковки (образец 1-3 РКУП + ТК). В табл. 2 также приведены значения обратимой

деформации и развиваемых напряжений для условий многократного (периодического) срабатывания условного исполнительного элемента с учетом результатов, полученных ранее [9]. Именно в работе [9] было установлено, что для сплавов системы Ni–Ti интенсивное накопление пластической деформации при многократном формовозврате под нагрузкой, приводящее к резкому снижению обратимой деформации ε_r , начинается при напряжениях свыше $0.8 \sigma_{пр}$.

Столь высокие показатели предельных напряжений $\sigma_{пр}$ в образцах, прошедших теплую ковку (1-2 ТК) и равноканальное угловое прессование в комбинации с теплойковкой (1-3 РКУП + ТК), объясняются высокой степенью проработки исходной микроструктуры, а именно при деформации ниже 630°C происходит интенсивная рекристаллизация с уменьшением размера зерна и выделением вторичных фаз типа Ti_2Ni и Ti_3Ni_4 . Однако, как было отмечено выше, наилучшими показателями в части функциональных свойств, а именно комбинацией обратимой деформации и предельных напряжений, обладает образец 1-2 ТК – режим предварительной термической обработки заготовок (“обнуление”) и последующая деформация при пониженной температуре обеспечили минимальное выделение вторичных фаз и высокую рекристаллизацию.

Для установления положения предельных напряжений $\sigma_{пр}$ на шкале $\sigma_m - \sigma_\tau - \sigma_B$ отдельно были проведены испытания на растяжение для об-

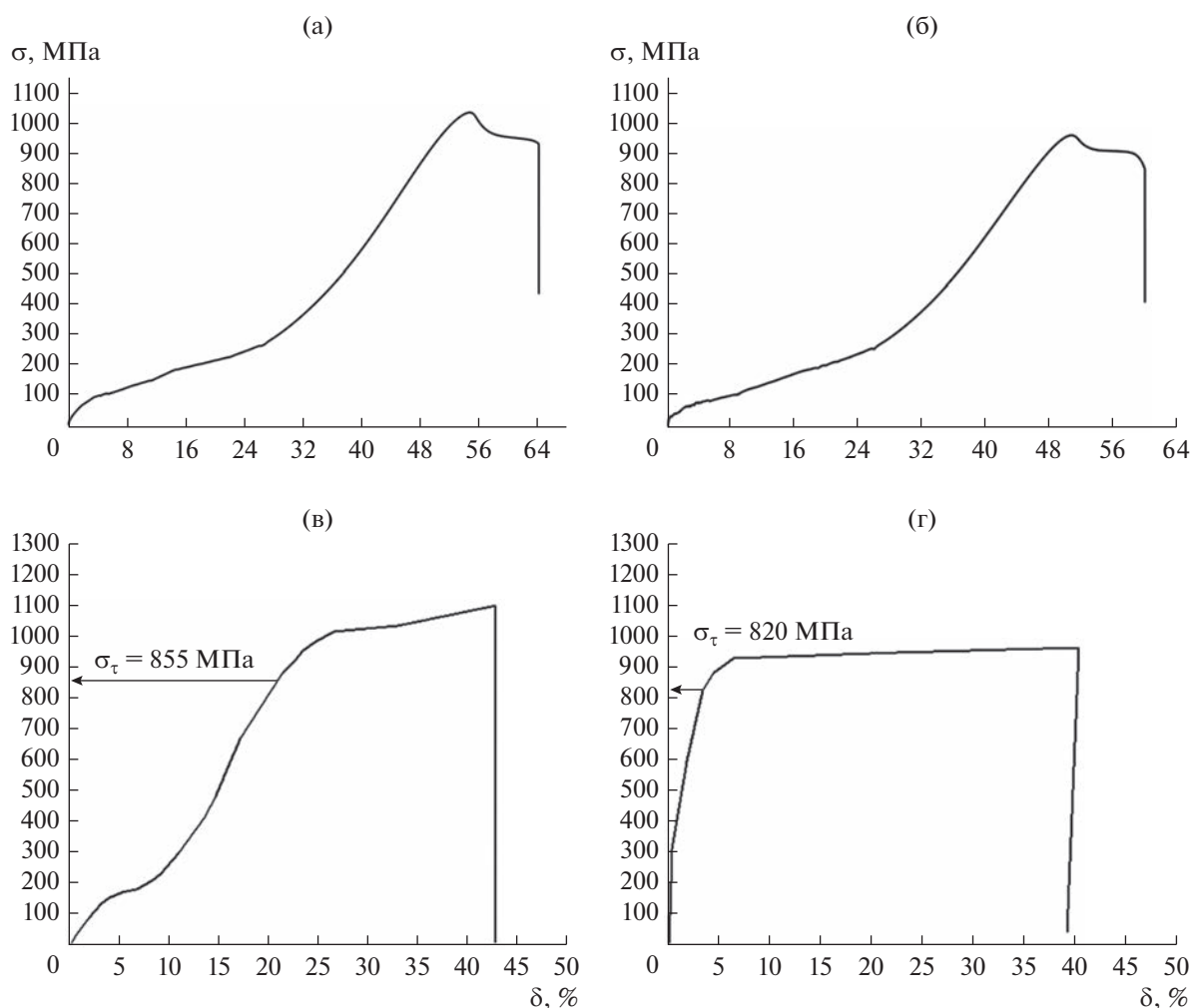


Рис. 2. Кривые растяжения образцов 3-1 ТК450 (а), 3-2 ТК500 (б) и 4-1 П (в, г) при разных температурах испытания: 20°С (а, б), -70°С (в) и 250°С (г).

разцов 3-1 ТК450 и 3-2 ТК500 при комнатной температуре и для 4-1 П при -70 и 250°С – эти температуры были установлены по результатам измерения зависимости $\epsilon = f(t, \sigma)$, т.е. при этих температурах материал даже будучи под действием внешних напряжений находится в однофазной области. Кривые растяжения образцов и результаты испытаний на растяжение представлены на рис. 2 и в табл. 3.

По представленным кривым зависимостей были определены следующие механические свойства: деформация в псевдопластической области δ_m , %, напряжение превращения из В2 в В19' под нагрузкой σ_m , МПа; напряжение, σ_{mps} , МПа по достижении которого реализуется деформация 6% в В19'; предел текучести σ_{τ} , МПа; разница между σ_m и σ_{τ} , предел прочности σ_B , МПа; и удлинение δ , %.

Таблица 3. Механические свойства образцов после испытаний на растяжение

Образец	$T_{испыт}$, °С	δ_m , %	σ_m , МПа	σ_{mps} , МПа	σ_{τ} , МПа	$\sigma_{пр}$, МПа	$\Delta\sigma$, МПа	σ_B , МПа	δ , %
3-1 ТК450	20	19	75	125	825	470	750	942	48
3-2 ТК500	20	15	75	105	825	445	750	916	36
4-1П	-70	6	—	180	855	370	—	1090	42
	250	0	—	—	820	370	—	965	32

Таблица 4. Характеристики виртуальной тепловой машины для условий напряженного состояния при растяжении

Образец	a изгиба, МДж/м ³ при $\sigma_{пр}$	q , МДж/м ³ при $\sigma_{пр}$	КПД, %	КПД цикла Карно, %	K_i , %
При однократном формовозврате					
1-1 ГК05	30.0	233.7	12.8	15.2	84.5
1-2 ТК	64.5	297.4	21.7	24.8	87.6
1-3 РКУП + ТК	57.2	310.1	18.4	22.5	82.0
2-1 ГК20	17.8	281.5	6.3	22.8	27.7
2-2 РКУП	53.0	294.2	18.0	24.3	74.0
3-1 ТК450	29.1	389.7	7.5	28.3	26.4
3-2 ТК500	22.7	294.2	7.7	21.6	35.7
4-1 П	25.9	472.6	5.5	31.3	17.5
При многократном формовозврате с учетом результатов из [10] $\sigma_{-1} \leq 0.8 \sigma_{пр}$					
1-1 ГК05	20.4	217.8	9.4	14.0	66.9
1-2 ТК	34.2	246.4	13.9	20.1	68.9
1-3 РКУП + ТК	38.0	275.1	13.8	19.8	69.6
2-2 РКУП	34.0	294.2	11.6	24.9	46.4
4-1 П	17.3	377.0	4.6	26.2	17.6

Так, предельные напряжения $\sigma_{пр}$ достаточно сильно отличаются от предела текучести и находятся между σ_T и σ_m и примерно в два раза ниже, чем σ_T .

Возвращаясь к результатам эффективности использования тех или иных видов полуфабрикатов при изготовлении актуаторов на основе сплавов с ЭПФ, следует обратить внимание на высокое КПД образца 4-П, который испытывали на растяжение. В формуле (2) множитель 1/9 появился в результате вывода формулы для случая изгиба, в случае растяжения этот множитель отсутствует, деформацию можно считать однородной по всему сечению и, как следствие, эффективность использования исполнительных элементов в условиях растяжения должна увеличиваться. В табл. 4 приведены характеристики виртуальной тепловой машины для условий напряженного состояния при растяжении.

Так, при условии использования элементов из сплавов с ЭПФ в условиях растяжения, КПД условного исполнительного элемента возрастает в девять раз. Правомочность применения условия $\sigma_0 \leq 0.8\sigma_{пр}$ для периодического формовозврата под одной и той же нагрузкой, описанного в работе [9], для условий растяжения, будет рассмотрена в дальнейших работах по исследованию функциональной усталости в микропроводах в условиях растяжения на экспериментальной установке [5].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, установлено, что по достижении определенного значения изгибающих или растягивающих постоянных напряжений в образце из сплава с ЭПФ при термоциклировании происходит снижение обратимой деформации. Такие напряжения предлагается считать предельными. Экспериментально показано, что для изученных образцов они значительно ниже предела текучести σ_T , примерно в два раза. Наибольшим коэффициентом идеальности 9.7% в условиях однократного срабатывания при изгибе из изученных материалов, обладает термодинамическая машина, рабочим телом которой является материал прутков, полученных методом тепловойковки при 350°C. Для условий периодического действия при напряжениях изгиба в 1.2 раза ниже предельных определено, что коэффициент идеальности составляет 7.7% для материалов, прошедших горячую ковку и комбинацию равноканального углового прессования и тепловойковки. На примере проволоки, полученной методом теплового волочения, показано, что использование сплавов с ЭПФ в условиях растяжения наиболее эффективно. Так, КПД и коэффициент идеальности составляют соответственно 5.5 и 17.5% при однократном формовозврате и 4.6 и 17.6% при периодическом формовозврате.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-19-00783, экспериментальное исследование термомеханических свойств образцов), а также в рамках государственного задания ИМЕТ РАН (тема № 075-00715-22-00, изготовление и термообработка образцов).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jani J.M., Leary M., Subic A., Gibson M.A.* // *Materials and Design*. 2014. V. 56. P. 1078.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.11.084>
2. *Otsuka K., Ren X.* // *Prog. Mater. Sci.* 2005. V. 50. P. 511.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2004.10.001>
3. *Калашиков В.С., Андреев В.А., Колецов В.В. и др.* // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2019. Т. 770. С. 45.
4. *Калашиков В.С., Колецов В.В., Кучин Д.С. и др.* // *Приборы и техника эксперимента*. 2018. № 2. С. 139.
<https://doi.org/10.7868/S0032816218020155>
5. *Калашиков В.С., Колецов В.В., Кучин Д.С. и др.* // *Приборы и техника эксперимента*. 2022. Т. 65. № 1. С. 139.
<https://doi.org/10.31857/S0032816222010049>
6. *Smith J.F., Lück R., Jiang Q. et al.* // *J. Phase Equilibria*. 1993. V. 14. № 4. P. 494.
<https://doi.org/10.1007/BF02671969>
7. *Stachiv I., Alarcon E., Lamac M.* // *Metals*. 2021. V. 11. № 3. Article No. 415.
<https://doi.org/10.3390/met11030415>
8. *Wang X., Verlinden B., Humbeeck J.V.* // *Intermetallics*. 2015. V. 62. P. 43.
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2015.03.006>
9. *Калашиков В.С., Мусабиров И.И., Колецов В.В. и др.* // *ЖТФ*. 2020. Т. 90. № 4. С. 603.
<https://doi.org/10.21883/JTF.2020.04.49084.110-19>

**К 90-ЛЕТИЮ
ВЛАДИМИРА ГРИГОРЬЕВИЧА ШАВРОВА**

УДК 537

МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В СПЛАВЕ $\text{Ni}_{2.25}\text{Mn}_{0.75}\text{Ga}_{0.93}\text{Si}_{0.07}$

© 2023 г. Р. Ю. Гайфуллин^а, А. Б. Гаджиев^б, А. М. Алиев^б, С. В. Таскаев^с, И. И. Мусабилов^{а, *}^а *Институт проблем сверхпластичности металлов РАН,
ул. Ст. Халтурина, 39, каб. 23, Уфа, 450001 Российская Федерация*^б *Институт физики ДФИЦ РАН,
ул. М. Ярагского, 94, Махачкала, 367003 Российская Федерация*^с *Челябинский государственный университет,
ул. Бр. Кашириных, 129, Челябинск, 454001 Российская Федерация***E-mail: irektmusabirov@mail.ru*

Поступила в редакцию 04.10.2022 г.

После доработки 19.10.2022 г.

Принята к публикации 29.10.2022 г.

Представлены результаты исследования магнитокалорического эффекта (МКЭ) в сплаве $\text{Ni}_{2.25}\text{Mn}_{0.75}\text{Ga}_{0.93}\text{Si}_{0.07}$ в литом состоянии и в состоянии после всесторонней изотермическойковки (ВИК) при 700°C и истинной степени деформации $e = 3.19$. Показано, что в результате ВИК исходная равноосная микроструктура трансформируется в бимодальную, в которой крупные зерна размером 100...200 мкм окружены прослойкой мелкозернистой микроструктуры. В результате ВИК интервал мартенситного превращения несколько сдвигается в область низких температур на величину около 5°C . Анализ фазовых превращений в области комнатных температур показывает, что интервалы мартенситного и магнитного фазовых превращений накладываются друг на друга. Величина МКЭ в магнитном поле 1.8 Тл составляет 0.59°C в исходном литом состоянии, а в результатековки она снижается до 0.55°C .

DOI: 10.31857/S0033849423040022, EDN: PEOGAI

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы Гейслера на основе состава Ni–Mn демонстрируют такие полезные функциональные свойства как ферромагнитная память формы [1–5], магнитокалорический эффект (МКЭ) [6–12], эластокалорический эффект [13–16] и др. Значительный МКЭ, как полагают, может быть использован в холодильных установках, в которых сплав Гейслера будет выступать в качестве твердотельного рабочего тела. Эти свойства обусловлены связанными магнитными и структурными переходами, которые проявляются в этих сплавах. Среди сплавов Гейслера выделяются сплавы систем Ni_2MnGa , в которых слияние магнитного и структурного фазовых переходов приводит к суммарной значительной величине магнитоиндуцированного изменения изотермического тепла $\Delta Q = 4900$ Дж/(кг К) в поле 14 Тл [7]. Это значение приближается к рекордному среди твердотельных материалов с МКЭ – MnAs , для которого $\Delta Q = 9500$ Дж/(кг К) в поле 10 Тл [17].

Обнаруженные в сплавах Гейслера величины функциональных эффектов перспективны для практического применения данных материалов. Однако их пониженные эксплуатационные свойства, в частности хрупкость, препятствуют этому.

При многократных циклах мартенситного превращения на границах крупных зерен происходит накопление дефектов, обусловленное внутренними напряжениями, вызванными мартенситным фазовым превращением. Далее происходит формирование и развитие микротрещин, что в конечном счете приводит к разрушению образца. Образцы сплавов в виде пленок или лент, полученных методом быстрой закалки, потенциально могут демонстрировать более высокую циклическую прочность по сравнению с литыми образцами [18].

В качестве метода повышения механических свойств большинства металлических материалов обычно используют деформационно-термическую обработку (ДТО) различными методами. При этом важным остается вопрос сохранения величины функционального эффекта в сплаве после его ДТО. Эксперименты по исследованию влияния методов ДТО на фазовые переходы и функциональные свойства сплавов Гейслера начаты в 2005 г. в работе [19], в которой впервые показано, что интенсивная пластическая деформация разрушает сразу оба вида упорядочения, представленные в сплаве Ni_2MnGa : магнитное упорядочение и мартенситный переход. Последующий отжиг восстанавливает сначала ферромагнитную точку Кюри,

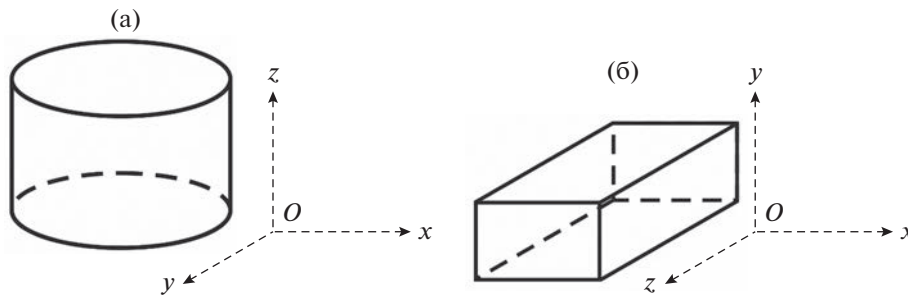


Рис. 1. Схема направлений в заготовке сплава в исходном состоянии (а) и после ВИК при 680°C (б).

а затем термоупругий мартенситный переход и эффект памяти формы. В последующие годы исследования влияния интенсивной пластической деформации на сплавы Гейслера были продолжены. К сплавам Гейслера применяются такие методы обработки как прокатка [20], кручение под высоким гидростатическим давлением [21–23], деформация осадкой [24], экструзия [25–30].

Авторами применительно к сплавам Гейслера разрабатываются режимы и параметры ДТО методом всесторонней изотермической ковки (ВИК) и проводится изучение ее влияния на физические свойства сплавов в интервале температур фазовых превращений. Ранее было показано, что в сплаве Гейслера системы Ni–Mn–Ga в результате ковки при 680...700°C формируется двухкомпонентная микроструктура типа “ожерелье”, в которой исходные крупные зерна размером порядка 100 мкм окружены прослойкой мелкозернистой структуры [24, 28–30]. Такой тип структуры обеспечивает более высокую циклическую прочность благодаря тому, что в результате мартенситного превращения происходит сток микронапряжений в область мелкозернистой структуры. Показано, что в результате ВИК при 700°C и степени деформации $e = 3.9$ усталостная прочность сплава выросла в два раза, а циклическая прочность – в пять раз [32]. При различного рода ДТО необходимо учитывать возможное снижение величины МКЭ, вследствие как высокого уровня плотности дефектов структуры, так и уменьшения доли крупнокристаллических зерен из-за появления рекристаллизованной мелкозернистой структуры.

Цель данной работы – изучить влияние ДТО изотермической ковкой на структуру хорошо изученного в исходном литом состоянии сплава $Ni_{2.25}Mn_{0.75}Ga_{0.93}Si_{0.07}$ и величину МКЭ, измеряемого прямым методом в магнитном поле до 1.8 Тл.

1. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Сплав $Ni_{2.25}Mn_{0.75}Ga_{0.93}Si_{0.07}$ был выплавлен методом аргоно-дуговой плавки из элементов

Ni, Mn и Ga высокой чистоты. Известно, что при таком методе изготовления сплав интенсивно кристаллизуется из расплава, поскольку находится на медном водоохлаждаемом тигле. Происходит формирование крупных вытянутых кристаллов. Такая структура сплава не пригодна для дальнейшей ДТО, поскольку менее совершенная межзеренная граница способна к накоплению дефектов и разрушению. С целью получения более однородной микроструктуры сплав был подвергнут вакуумной переплавке в кварцевом тигле. В результате была сформирована однородная микроструктура с равноосными зёрнами. Однако в процессе переплавки в кварцевом тигле в расплав диффундировали атомы кремния. Их распределение по объему слитка равномерное, без ликвации состава и образования дополнительных фаз. Анализ аналогичных составов сплава с кремнием показывает, что в результате происходит снижение точки мартенситного превращения [28–30]. Анализ элементного состава сплава выполнен на растровом электронном микроскопе Vega 3 SBH (Tescan) с приставкой для энерго-дисперсионного анализа X-Act (Oxford Instruments). Сплав имеет следующий состав – $Ni_{2.25}Mn_{0.75}Ga_{0.93}Si_{0.07}$. Исходный сплав получен методом аргоно-дуговой выплавки с последующей вакуумной переплавкой.

Заготовка сплава перед ДТО имела форму цилиндра с диаметром 16.3 мм и высотой 13.3 мм. Условные направления в слитке выбраны как показано на рис. 1а. Ковка выполнена на машине сложного нагружения Schenck Trebel RMC 100. Поэтапные осадки заготовки на 35...40% выполнены при температуре 700°C и скорости деформации 0.2 мм/мин. Деформация состояла из семи этапов осадки в следующей последовательности направлений: $oz \rightarrow ox \rightarrow oy \rightarrow ox \rightarrow oy \rightarrow ox \rightarrow oy$. Последние четыре этапа деформации – протяжка–осадка и кантовка только вокруг одной оси – oz . Ее целью было сформировать в материале текстуру (кристаллографическую и металлографическую). Общая истинная степень деформации составила $e \approx 3.19$. После обработки заготовка приняла форму вытянутого параллелепипеда со сторонами $11.0 \times 10.7 \times 23.8$ мм. Как упоминалось выше, ось oz является осью протяжки. Ось oy – направление

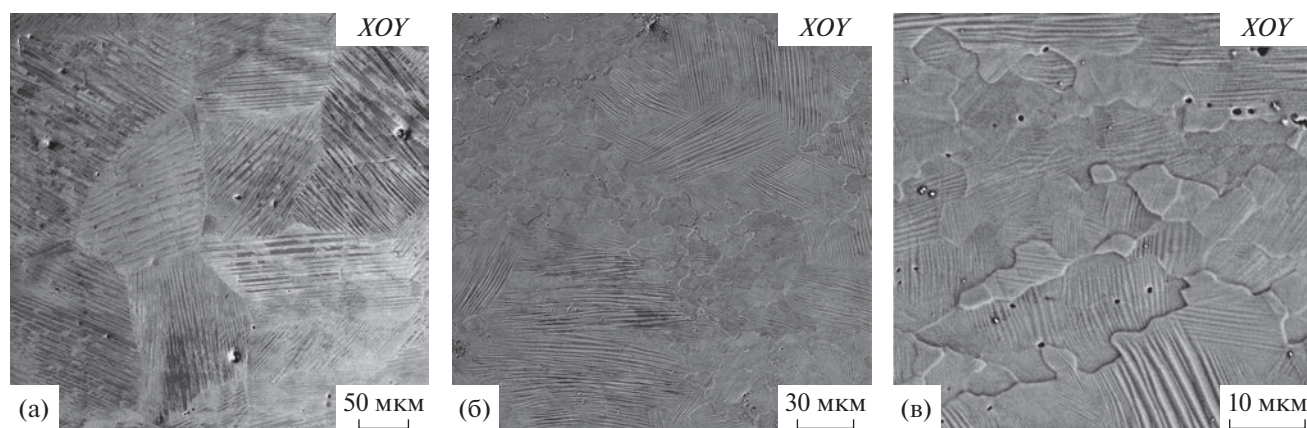


Рис. 2. Микроструктура сплава в исходном (а) и кованом (б, в) состояниях (ВИК) при различных увеличениях.

последней осадки (см. рис. 16). ДТО заготовки сплава выполнена без использования изоляционной оболочки, т.е. в атмосфере воздуха. После остывания заготовки на поверхности наблюдается окисленный поверхностный слой. Микроструктурный анализ показывает, что область материала, подвергнутая окислительным процессам, расположена только в приповерхностном слое на микронном-субмикронном уровне. Существенного проникновения вглубь заготовки не происходит.

Микроструктурный анализ выполнен на растровом электронном микроскопе Mira 3 LMN (Tescan) в режиме дифракции обратно-отраженных электронов. Ускоряющее напряжение составляло 20 кВ. Шлиф для исследований подготовлен механической полировкой на абразивной бумаге различной зернистости и финишной электрополировкой в электролите 10% HCl–90% C₄H₁₀O. Дифференциально-сканирующая калориметрия выполнена на приборе DSC 8000 (PerkinElmer) со скоростью изменения температуры °С/мин. Исследование магнитных свойств сплава выполнено на вибрационном магнитометре Lake Shore 7407 (Cryotronics). Измерения выполнены на образцах размерами 2 × 2 × 1 мм.

Прямые измерения МКЭ – адиабатического изменения температуры ΔT_{ad} при изменении внешнего магнитного поля – проводили модуляционным методом. Данная методика позволяет регистрировать изменение температуры с точностью не хуже 10^{-3} К [32]. Суть метода заключается в том, что к образцу прикладывается переменное магнитное поле, которое благодаря МКЭ индуцирует периодическое изменение температуры образца. Это изменение температуры регистрируется синхронным детектором посредством дифференциальной термопары, один спай которой приклеен к исследуемому образцу, другой – к тепловому стоку. Измерения выполнены в переменном магнит-

ном поле 1.8 Тл (0.2 Гц). Переменное магнитное поле напряженностью 1.8 Тл создавалось регулируемым источником постоянного магнитного поля. Для измерений образцы в виде пластинок размерами 2 × 2 × 1 мм были вырезаны в определенных плоскостях исходной и деформированной заготовки.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. Микроструктура сплава в литом и кованом состояниях

На рис. 2 представлена микроструктура сплава в исходном и кованом состояниях. Съемку структуры осуществляли при комнатной температуре в режиме ориентационного контраста. Как видно из рисунка, в исходном состоянии в структуре наблюдаются контрастные полосы, которые представляют собой мартенситные пластины. Следовательно, мартенситное превращение в сплаве протекает при температуре выше комнатной. Ширина мартенситных двойников составляет порядка 1 мкм. По группам резко отличающихся ориентаций мартенсита можно определить размер зерен, который составляет несколько сотен микрон. В зернах мартенсит имеет одну-две крупные области одной ориентации, что свидетельствует о совершенстве структуры и о низком уровне плотности дефектов. Общий анализ показывает, что структура характеризуется равноосными зернами и мартенситной структурой без преимущественной ориентации двойников. В отличие от структуры сплавов, полученных после аргонодуговой выплавки на медном водоохлаждаемом тигле и характеризующихся крупными вытянутыми кристаллами, структура полученного сплава позволяет рассматривать его для дальнейшей деформационно-термической обработки методом ковки.

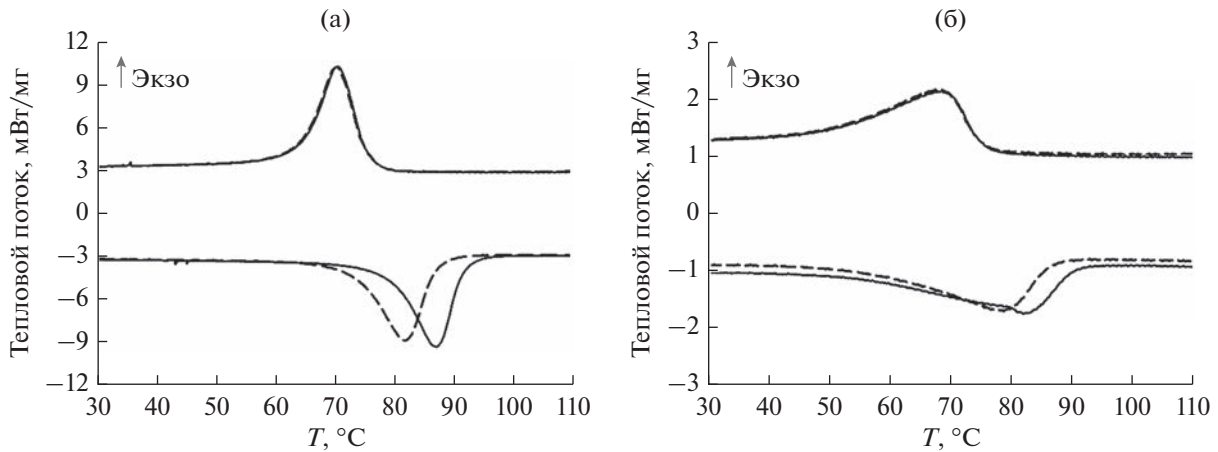


Рис. 3. Данные дифференциально-сканирующей калориметрии сплава в исходном (а) и кованом (б) состояниях для первого (сплошная кривая) и второго (штриховая) циклов фазового превращения.

Микроструктура сплава в кованом состоянии представлена на рис. 2б и 2в для шлифа в плоскости XOY , перпендикулярной оси протяжки (oz). В процессековки при температуре 700°C вблизи границ зерен создается высокая плотность дефектов и протекает фрагментация зеренной структуры. В результате динамической рекристаллизации по границам исходных зерен формируется прослойка мелкозернистой структуры. В исходных крупных зернах при комнатной температуре в отличие от исходного состояния наблюдается большее количество групп ориентировок мартенсита. Это свидетельствует о повышенном уровне плотности дефектов и возможном наличии субструктуры. В прослойке мелкозернистой структуры в зернах также наблюдаются мартенситные пластины. Следовательно, мартенситное превращение протекает во всем объеме образца. Толщина прослойки порядка $50\ \mu\text{м}$, однако в самой центральной части деформированной заготовки она больше и доля мелкозернистой структуры выше. Таким образом, в результатековки сформирована бимодальная структура с крупными зернами $100\text{--}200\ \mu\text{м}$, окруженными прослойкой мелкозернистой структуры.

2.2. Дифференциальная сканирующая калориметрия

Результат анализа характеристических температур мартенситного превращения представлен на рис. 3. Запись калориметрических кривых выполнена для первого и второго циклов фазового превращения. То есть до момента исследования — после выплавки, переплавки и остывания до комнатной температуры образец не испытывал фазового превращения. На первом цикле измерений образец сначала испытывает обратное мартенситное превращение, а потом прямое. Это же повторяется для второго цикла. Видно, что первое и

второе обратные фазовые превращения (A_C, A_{Φ}) отличаются по температуре, в то время как прямые (M_C, M_{Φ}) протекают при одинаковых температурах. Измерения при последующих циклах показывают, что далее фазовое превращение протекает с характеристическими температурами, как у второго цикла. Характеристические температуры второго цикла фазового превращения представлены в табл. 1.

В кованом состоянии характеристические температуры обратного мартенситного превращения первого и второго циклов также отличаются. Третий и последующие циклы имеют температуры, как у второго цикла. В отличие от исходного состояния температуры M_{Φ} и A_C размытые. Это может быть связано с протеканием другого фазового превращения, магнитного. На фоне малой величины пика мартенситного превращения проявляется и магнитное превращение малой интенсивности. Известно, что в сплавах Гейслера в близких составах точка Кюри лежит в области температуры вблизи 100°C . В исследуемом образце сплава в области данной температуры не наблюдается даже малого пика, соответствующего точке Кюри (T_K). Можно предположить, что оно накладывается на мартенситное превращение. Характеристические температуры превращения представлены в табл. 1. Следует отметить коллективное смещение характеристических точек превращения в область низ-

Таблица 1. Характеристические температуры мартенситного превращения ($M_C, M_{\Phi}, A_C, A_{\Phi}$) и точка Кюри (T_K) в исходном и кованом состояниях

Состояние	M_C	M_{Φ}	A_C	A_{Φ}	T_K
Исходное	75	64	73	87	80
ВИК	75	52	58	88	78

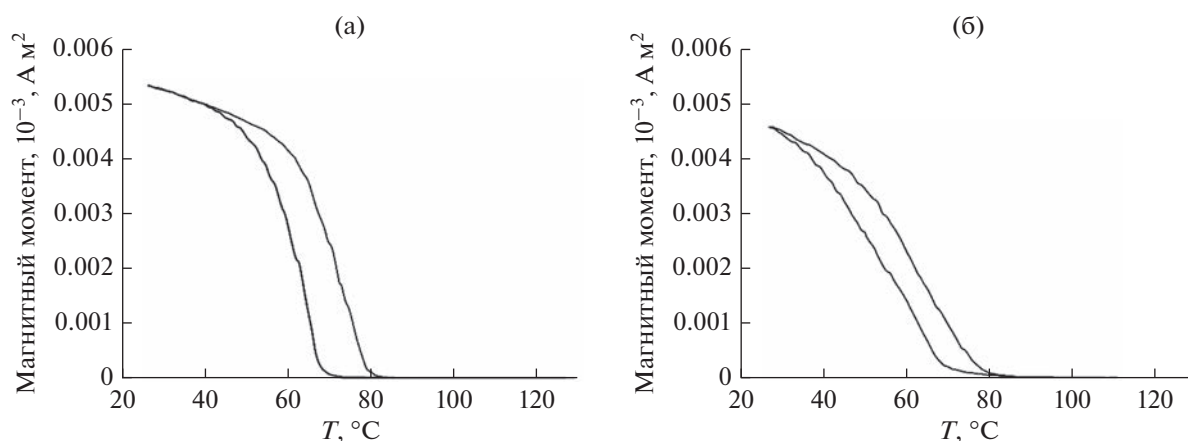


Рис. 4. Остаточная намагниченность сплава в исходном (а) и кованом (б) состояниях при нагреве и охлаждении образца.

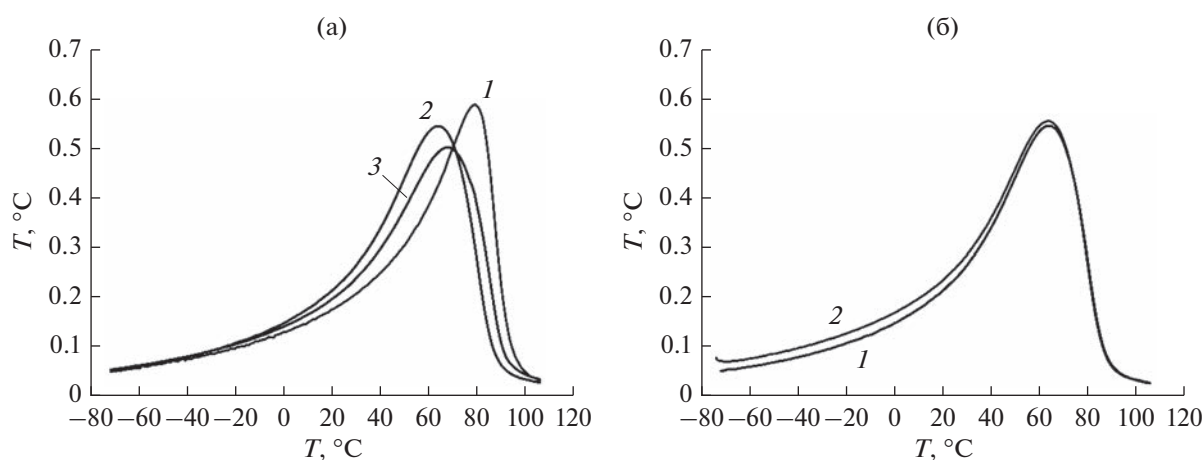


Рис. 5. Магнитокалорический эффект и отсутствие его анизотропии в сплаве в различном структурном состоянии в магнитном поле 1.8 Тл: а – МКЭ в исходном состоянии (кривая 1), в кованом образце, вырезанном в плоскости YOX (кривая 2), в кованом образце, вырезанном в плоскости YOZ (кривая 3); б – в кованом образце, вырезанном в плоскости YOX , когда поле параллельно (кривая 1) и перпендикулярно пластинкам (кривая 2).

ких температур на $1...15^{\circ}\text{C}$ в результате ВИК. Предыдущие исследования сплавов, подвергнутых ковке, также демонстрируют эту тенденцию [24, 28–30, 32].

2.3. Магнитные свойства сплава

На рис. 4 представлены результаты записи температурной зависимости остаточной намагниченности сплава в обоих структурных состояниях. Чувствительность установки позволяет измерить остаточную намагниченность образца в нулевом внешнем поле. Как видно из рис. 4 и как предполагалось выше при анализе данных дифференциально-сканирующей калориметрии, точка магнитного превращения (точка Кюри) лежит в области интервала мартенситного превращения. Магнитное фазовое превращение протекает с гистерезисом, что обусловлено наложением мартенситного превращения. Точка перехода ферромагнитной фазы в парамагнитную представлена в

табл. 1. Сравнительный анализ исходного и кованого состояний показывает, что отличие заключается только в некотором снижении величины намагниченности мартенситной фазы. Это заметно по намагниченности при минимальной температуре измерения. Снижение величины может быть обусловлено повышенным уровнем плотности дефектов в кованом образце и наличием мелкозернистой структуры.

2.4. Магнитокалорический эффект

Измерение МКЭ выполнено по следующему протоколу: охлаждение ниже точки окончания прямого мартенситного превращения, включение переменного магнитного поля 1.8 Тл частотой 0.2 Гц и нагрев образца до температуры выше окончания обратного мартенситного превращения. Результаты представлены на рис. 5. В исходном состоянии пиковое значение МКЭ наблюдается при температуре 79.5°C и составляет 0.59°C .

В результатековки величина МКЭ несколько снижается — до 0.55°C при 63.9°C и до 0.50°C при 67.9°C для плоскостей YOX и YOZ соответственно. Напомним, что образцы в форме пластин 2×2 мм и толщиной 1 мм были вырезаны поперек оси протяжки (oz) и вдоль нее. Снижение МКЭ относительно исходного состояния на 10...12% может быть связано с наличием дефектов в структуре образца и снижения чувствительности мартенситного превращения к внешнему магнитному полю. Наличие анизотропии для плоскостей YOX и YOZ может быть связано в свою очередь с анизотропией магнитных свойств материала вдоль оси деформации и поперек нее. Кроме снижения величины МКЭ в результатековки также наблюдается снижение пикового значения МКЭ, обусловленное понижением температурного интервала мартенситного превращения. Как указано в п. 2.2 это снижение составляет 1...15 $^{\circ}\text{C}$.

Для установления наличия анизотропии эффекта в зависимости от взаимной ориентации магнитного поля и пластинок был выполнен соответствующий эксперимент для пластин в кованом состоянии, вырезанных в плоскости YOX . Установлено, что МКЭ демонстрирует изотропное поведение (см. рис. 5б). Таким образом, в результатековки наблюдается некоторое снижение пикового значения МКЭ и снижение его величины на 10...12%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, показано, что сплав Гейслера $\text{Ni}_{2.25}\text{Mn}_{0.75}\text{Ga}_{0.93}\text{Si}_{0.07}$ после соответствующей термической обработки может быть подвергнут деформационно-термической обработке методом всесторонней изотермическойковки при 700°C и истинной степени деформации $e \approx 3.19$. В результате исходная равноосная зеренная структура трансформируется в бимодальную, в которой крупные зерна размером порядка 100 мкм окружены прослойкой мелкозернистой структуры. В результате ВИК характеристические температуры мартенситного превращения смещаются в область низких температур на величину 1...15 $^{\circ}\text{C}$. Калориметрический и термомагнитный анализы показывают наложение интервалов мартенситного и магнитного фазовых превращений. Измерение МКЭ прямым методом показывают, что в исходном состоянии он составляет 0.59°C . В результатековки он снижается до 0.55 и 0.50°C для образцов (пластинок), вырезанных вдоль и поперек оси протяжки. Таким образом, в результатековки величина МКЭ снижается на 10...12%. Однако методковки является перспективным, поскольку, как показано в предыдущих исследованиях, при этом существенно повышаются усталостная и циклическая прочности в материале.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИПСМ РАН. Исследования выполнены на базе Центра коллективного пользования научным оборудованием ИПСМ РАН “Структурные и физико-механические исследования материалов”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cherechukin A.A., Dikshstein I.E., Ermakov D.I. et al. // Phys. Lett. A. 2001. V. 291. № 2–3. P. 175. [https://doi.org/10.1016/S0375-9601\(01\)00688-0](https://doi.org/10.1016/S0375-9601(01)00688-0)
2. Kamantsev A., Mashirov A., Dilmieva E. et al. // Phys. Procedia. 2016. V. 82. P. 15. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2016.05.004>
3. Zhou Z., Wu P., Ma G. et al. // J. Alloys Compounds. 2019. V. 792. P. 399. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.04.038>
4. Mendonca A.A., Jurado J.F., Stuard S.J. et al. // J. Alloys Compounds. 2018. V. 738. P. 509. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.197>
5. Gaitzsch U., Potschke M., Roth S. et al. // Acta Materialia. 2009. V. 57. № 2. P. 365. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2008.09.017>
6. Родионов И.Д., Кошкидько Ю.С., Цвик Я. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2015. Т. 101. № 4. С. 419. <https://doi.org/10.7868/S0370274X15060053>
7. Kamantsev A.P., Koledov V.V., Mashirov A.V. et al. // J. Appl. Phys. 2015. V. 117. № 16. P. 163903. <https://doi.org/10.1063/1.4918914>
8. Алиев А.М., Батдалов А.Б., Ханов Л.Н. и др. // ФТТ. 2020. Т. 62. № 5. С. 748. <https://doi.org/10.21883/FTT.2020.05.49238.01M>
9. Yang J., Li Z., Yang B. et al. // J. Alloys Compounds. 2022. V. 892. Article No. 162190. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162190>
10. Zhang L., Zhang J., Li K. et al. // Acta Materialia. 2022. V. 239. Article No. 118245. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2022.118245>
11. Mendonca A.A., Ghivelder L., Jurado J.F., Gomes A.M. // J. Magn. Magn. Mater. 2021. V. 531. Article No. 167965. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.167965>
12. Wei L., Zhang X., Gan W. et al. // J. Alloys Compounds. 2021. V. 874. Article No. 159755. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159755>
13. Chen J., Lei L., Fang G. // Materials Today Commun. 2021. V. 28. Article No. 102706. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102706>
14. Feng Y., Gao J., Zhou M., Wang H. // J. Magn. Magn. Mater. 2022. V. 563. P. 169906. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2022.169906>
15. Gui W., Qu Y., Cao Y. et al. // J. Mater. Research and Technol. 2022. V. 19. P. 4998. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.07.018>

16. *Zhu Y., Xuan H., Su J. et al.* // *Phys. Lett. A.* 2022. V. 451. Article No. 128374. <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2022.128374>
17. *Koshkidko Yu.S., Dilmieva E.T., Cwik J. et al.* // *J. Alloys Compounds.* 2019. V. 798. P. 810. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.05.246>
18. *Алббертини Ф., Бессегини С., Бугаев А.С. и др.* // *РЭ.* 2006. Т. 50. № 6. С. 697.
19. *Имашев Р.Н., Муллоков Х.Я., Коледов В.В., Шавров В.Г.* // *ДАН.* 2005. Т. 400. № 3. С. 333.
20. *Morawiec H., Goryczka T., Drdzen A. et al.* // *Solid State Phenomena.* 2009. V. 154. P. 133. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.154.133>
21. *Калетина Ю.В., Грешинова Е.Д., Калетин А.Ю. и др.* // *ФММ.* 2019. Т. 120. № 2. С. 183. <https://doi.org/10.1134/S0015323019020074>
22. *Пушин В.Г., Куранова Н.Н., Марченкова Е.Б., Пушин А.В.* // *ФММ.* 2020. Т. 121. № 4. С. 374. <https://doi.org/10.31857/S0015323020040129>
23. *Пушин В.Г., Куранова Н.Н., Марченкова Е.Б., Пушин А.В.* // *ЖТФ.* 2020. Т. 90. № 4. С. 627. <https://doi.org/10.21883/JTF.2020.04.49088.318-19>
24. *Wei L.S., Zhang X.X., Qian M.F. et al.* // *Materials and Design.* 2018. V. 142. P. 329. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.01.048>
25. *Wei L., Zhang X., Qian M. et al.* // *Materials and Design.* 2016. V. 112. P. 339. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.09.076>
26. *Chulist R., Skrotzki W., Oertel C.-G. et al.* // *Intern. J. Mater. Research.* 2012. V. 103. I. 5. P. 575. <https://doi.org/10.3139/146.110735>
27. *Wei L., Zhang X., Gan W. et al.* // *Scripta Materialia.* 2019. V. 168. P. 28. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.04.009>
28. *Musabirov I.I., Safarov I.M., Galejev R.M. et al.* // *IOP Conf. Ser.: Materials Science and Engineering.* 2018. V. 447. P. 012024. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/447/1/012024>
29. *Musabirov I.I., Safarov I.M., Galejev R.M. et al.* // *Mater. Phys. Mechanics.* 2018. V. 40. I. 2. P. 201. https://doi.org/10.18720/MPM.4022018_8
30. *Musabirov I.I., Galejev R.M., Safarov I.M.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 2020. V. 514. P. 167160. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167160>
31. *Мусабиров И.И., Сафаров И.М., Галеев Р.М. и др.* // *ФТТ.* 2018. Т. 60. № 6. С. 1051. <https://doi.org/10.21883/FTT.2018.06.45975.28M>
32. *Musabirov I.I., Safarov I.M., Galejev R.M. et al.* // *Trans. Indian Inst. Met.* 2021. V. 74. P. 2481. <https://doi.org/10.1007/s12666-021-02349-9>
33. *Алиев А.М., Батдалов А.В., Калитка В.С.* // *Письма в ЖЭТФ.* 2009. Т. 90. № 10. С. 736.

**К 90-ЛЕТИЮ
ВЛАДИМИРА ГРИГОРЬЕВИЧА ШАВРОВА**

УДК 537.638.5,537.622.5

**ОБРАТНЫЙ МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ
В СОЕДИНЕНИИ Mn_5Si_3**

© 2023 г. А. С. Кузнецов^{a,*}, А. В. Маширов^a, И. И. Мусабилов^b, В. И. Митюк^c, М. С. Аникин^d,
А. П. Каманцев^a, В. В. Коледов^a, В. Г. Шавров^a

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

^b *Институт проблем сверхпластичности металлов РАН,
ул. Степана Халтурина, 39, Уфа, 450001 Российская Федерация*

^c *Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Республика Беларусь*

^d *Уральский федеральный университет,
просп. Ленина, 51, Екатеринбург, 620075 Российская Федерация*

*E-mail: kuznetsovalserg@gmail.com

Поступила в редакцию 22.09.2022 г.

После доработки 12.10.2022 г.

Принята к публикации 18.10.2022 г.

Прямой метод проведенны исследования магнитокалорического эффекта (МКЭ) для образцов соединения Mn_5Si_3 в адиабатических условиях в магнитных полях до 2 Тл при криогенных температурах в диапазоне от 25 до 125 К. По результатам измерений показано, что при температурах вблизи метамгнитоструктурного фазового перехода 1-го рода из неколлинеарного антиферромагнитного в коллинеарное антиферромагнитное состояние наблюдаются как обратный, так и прямой МКЭ. Максимальное значение обратного МКЭ составило $\Delta T_{ad} = -0.27$ К при начальной температуре $T_0 = 55$ К в магнитном поле 2 Тл. Прямой МКЭ с максимальным значением $\Delta T_{ad} = +0.23$ К наблюдается при $T_0 = 70$ К в поле 2 Тл.

DOI: 10.31857/S0033849423040083, **EDN:** PFSUEW

ВВЕДЕНИЕ

Поиск перспективных материалов, претерпевающих магнитные и магнитоструктурные фазовые переходы (ФП), является актуальным направлением в области твердотельного магнитного охлаждения [1, 2]. Воздействие внешнего магнитного поля на такие материалы вызывает в них магнитокалорический эффект (МКЭ), который представляет собой изменение температуры ΔT_{ad} при нахождении материала в адиабатических условиях или изменение магнитной энтропии ΔS_{mag} – в изотермических. Известно, что МКЭ принимает максимальные значения в области температур ФП и может быть как *прямым*, так и *обратным* [1]. Под прямым МКЭ понимают обратимое (в общем случае) увеличение температуры образца и, соответственно, уменьшение энтропии магнитной подсистемы при росте внешнего магнитного поля. Под обратным МКЭ, напротив, уменьшение температуры образца и увеличение энтропии магнитной подсистемы при росте внешнего магнитного поля.

Обратный МКЭ наблюдается в разных семействах материалов и сплавов вблизи температур

метамгнитных ФП 1-го рода, таких как ФП, из *антиферромагнитного* в *ферромагнитное* упорядочение (АФМ \rightarrow ФМ) [3, 4], из *антиферромагнитного* в *ферримагнитное* (АФМ \rightarrow ФИМ) [5] и из *неколлинеарного* АФМ в *коллинеарное* АФМ упорядочение. Чаще всего одновременно с метамгнитным ФП в таких материалах происходит и структурное превращение. Некоторыми примерами систем таких материалов являются сплавы Гейслера из семейств Ni–Mn–(Sn, In) [6–11] и Ni–Mn–Co–(Ga, In) [11–15], а также семейства сплавов на основе марганца: $Mn_{2-x}Cr_xSb$ [16, 17], Mn_3MC ($M = Ga, Sn$) [18–20]. Однако все перечисленные системы сплавов демонстрируют ФП 1-го рода преимущественно в области умеренно низких и комнатных температур. Особый интерес представляют материалы, в которых магнитные и магнитоструктурные ФП проявляются при криогенных температурах (ниже 120 К). Прежде всего это связано с их потенциально возможным применением в качестве хладагентов для сжижения газов, таких как гелий, водород, кислород [21, 22]. Кроме того, ранее было показано [23–26], что в тех случаях, когда магнитный ФП сопровождается структурным пре-

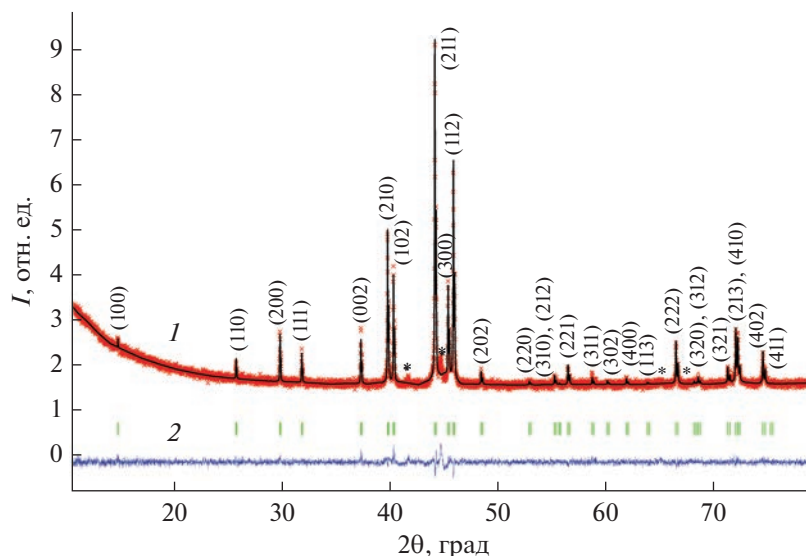


Рис. 1. Экспериментальные (точки) и расчетные (кривая 1) рентгенограммы образца Mn_5Si_3 ; кривая 2 – разность между рентгенограммами; ряд штрихов – угловые положения брэгговских рефлексов основной фазы, в круглых скобках приведены индексы Миллера.

вращением, приложение магнитного поля может совместно с магнитным вкладом вносить сильный решеточный вклад в конечное изменение энтропии материала и тем самым вызывать высокие значения МКЭ.

Одним из таких материалов является соединение Mn_5Si_3 . Согласно литературным сведениям [27–35] при комнатной температуре данное соединение имеет гексагональную структуру типа $D8_8$ с пространственной группой $P6_3/mcm$ и двумя локализованными кристаллографическими позициями атомов Mn: 4 (d) и 6 (f) (обозначается как Mn1 и Mn2 соответственно) с парамагнитным (ПМ) фазовым состоянием [27, 28]. Установлено, что соединение Mn_5Si_3 претерпевает два последовательных ФП при понижении температуры: магнитоупорядоченный ФП из ПМ-фазы в коллинеарную АФМ-фазу (АФ2) вблизи $T_{N2} \approx 99$ К, и метамагнитоупорядоченный ФП из коллинеарной АФМ-фазы (АФ2) в неколлинеарную АФМ-фазу (АФ1) вблизи $T_{N1} \approx 66$ К (рис. 1). Ниже температуры T_{N2} , соединение Mn_5Si_3 претерпевает перестройку в орторомбическую структуру с центросимметричной пространственной группой $C2mm$, которая обусловлена коллинеарным расположением магнитных моментов атомов Mn2 с параллельной и антипараллельной ориентацией спинов, а также отсутствием упорядоченного магнитного момента атомов Mn1 [32, 34]. Неколлинеарное поведение магнитной структуры при температуре ниже T_{N1} объясняется перестроением магнитных моментов Mn2 и их расщеплением на моменты Mn21 и Mn22, а также дополнительным упорядочением магнитных моментов Mn1, которое связывают с

магнитоупорядоченным искажением и топологической фрустрацией [32–35]. Вместе с тем неколлинеарное АФ1-упорядочение приводит к дополнительному структурному искажению, и симметрия магнитной структуры становится моноклинной с нецентросимметричной пространственной группой $Cc2m$ [35]. В некоторых работах [27, 28], высказывалось предположение о проявлении слабого ферромагнетизма в высокотемпературной фазе АФ2.

До настоящего времени исследования, посвященные изучению магнитокалорических свойств данного материала, осуществлялись исключительно косвенными методами – путем определения изотермического изменения магнитной энтропии ΔS_{mag} . В представленной работе путем реализации прямого метода измерений, позволяющего непосредственно определить величину адиабатического изменения температуры ΔT_{ad} , проведено исследование образцов соединения Mn_5Si_3 в магнитных полях до 2 Тл при криогенных температурах в диапазоне от 25 до 125 К.

1. ОБРАЗЦЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Поликристаллические образцы соединения Mn_5Si_3 были синтезированы методом дуговой плавки в атмосфере аргона на медном водоохлаждаемом кристаллизаторе вакуумной печи из высокочистых (99.99 ат. %) навесок Mn и Si. Заготовку помещали в рабочую камеру, где выполнялась процедура плавления в атмосфере аргона с пятью переплавами – для достижения лучшей однород-

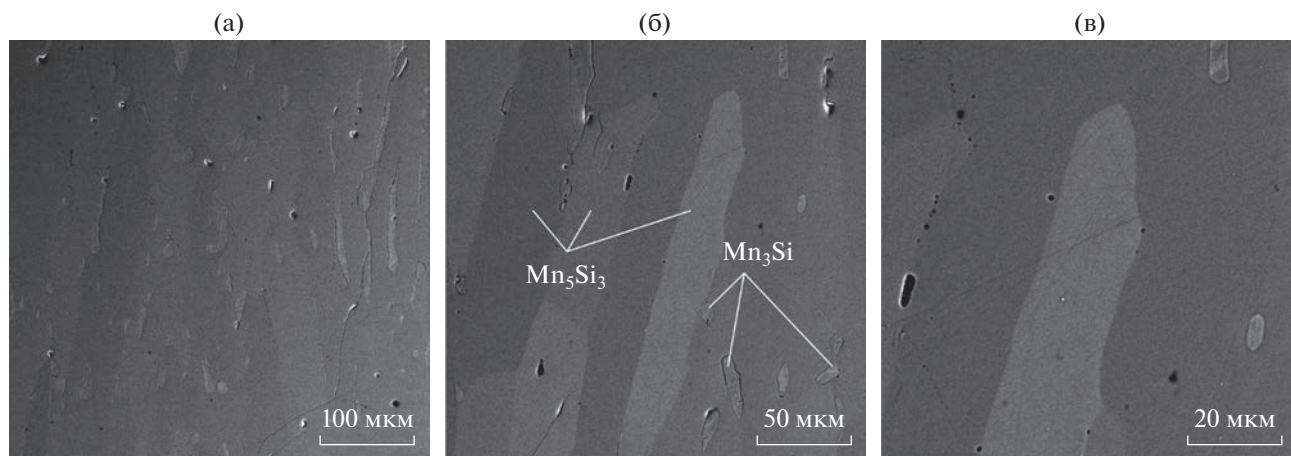


Рис. 2. SEM-изображение микроструктуры образца Mn_5Si_3 в состоянии после гомогенизационного отжига в течение 50 ч при температуре 1273 К и разным приближении: 100 (а), 50 (б) и 20 мкм (в).

ности слитка. С целью гомогенизации слиток отжигали в вакууме в течение 50 ч при температуре 1273 К с последующим естественным охлаждением в печи. Фазовый анализ и определение параметров кристаллической решетки выполнены с помощью рентгеноструктурного анализа методом рентгеновской дифракции с применением порошкового дифрактометра D8 Advance (Bruker) с источником излучения $CuK\alpha$ $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$. Определение элементного состава сплава выполнено на растровом электронном микроскопе Vega 3 SBH (Tescan) посредством энергодисперсионного анализа X-Act (Oxford Instruments). Для исследования микроструктуры металлографического шлифа был использован детектор обратно-рассеянных электронов (ДОРЭ), также установленный на растровом электронном микроскопе.

Магнитные свойства поликристаллических образцов Mn_5Si_3 исследовали с помощью системы Cryogenic по индукционной методике. Измерения температурных зависимостей намагниченности $M(T)$ осуществляли в диапазоне температур 4...200 К в постоянных магнитных полях 10 мТл и 1 Тл. Измерения в поле 10 мТл проводили в процессе нагревания образцов, охлажденных до 4 К в трех режимах: охлаждение в отсутствие магнитного поля с последующим нагревом в поле (ZFC), охлаждение в магнитном поле (FC) и нагрев после охлаждения в магнитном поле (FH). Измерения полевых зависимостей намагниченности $M(H)$ были выполнены в магнитных полях до 13.5 Тл в диапазоне температур 10...110 К. Скорость нагрева и охлаждения при измерениях намагниченности составляла 2 К/мин.

Исследование магнитокалорических свойств в образце соединения Mn_5Si_3 осуществляли с помощью сверхпроводящей криомагнитной системы методом прямого измерения адиабатического изменения температуры ΔT_{ad} дифференциальной

микротермопарой при изменении внешнего магнитного поля. Прямой экстракционный метод измерений ΔT_{ad} , реализованный в данной работе, аналогичен методу, о котором сообщалось ранее [36]. Подробное описание данного метода измерений представлено в работе [37]. Кроме того, основываясь на полученных данных для полевых зависимостей намагниченности $M(H)$, проведен косвенный расчет изотермического изменения магнитной энтропии ΔS_{mag} образца соединения Mn_5Si_3 .

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

По результатам фазового анализа экспериментальной рентгенограммы синтезированного сплава (см. рис. 1), полученной при комнатной температуре, установлено, что кристаллическая структура Mn_5Si_3 с высокой степенью сходимости описывается гексагональной $P6_3/mcm$ пространственной группой с параметрами решетки $a = b = 6.91441 \text{ \AA}$, $c = 4.81609 \text{ \AA}$. Рентгенофазовый анализ образца Mn_5Si_3 показал, что помимо основной фазы состава Mn_5Si_3 обнаружена примесная фаза состава, близкого к Mn_3Si , содержание которой составило около 2%, что хорошо согласуется с более ранними исследованиями [32, 38]. Анализ элементного состава исследуемого сплава показал, что образец имеет следующее содержание компонентов: $Mn_{63.4}Si_{36.6}$ (ат. %) ($Mn_{5.07}Si_{2.93}$). Согласно полученным данным соотношение содержания компонентов сплава соответствует ожидаемому стехиометрическому составу Mn_5Si_3 . При проведении локализованного анализа поверхности металлографического шлифа показано (рис. 2), что основная матрица соответствует фазе Mn_5Si_3 , которая представлена вытянутыми кристаллами длиной не более 1 мм. В основной матрице через ДОРЭ наблюдаются

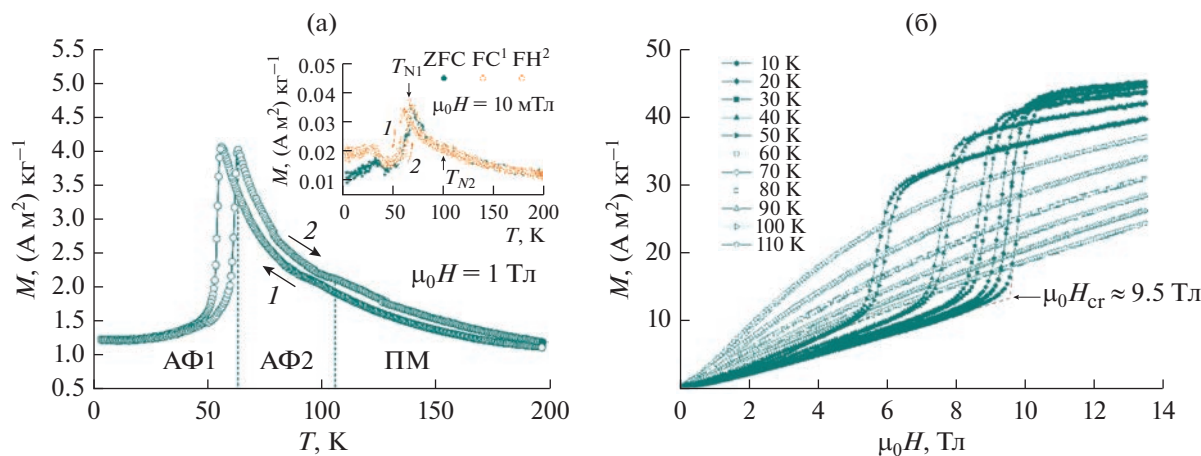


Рис. 3. Зависимости намагниченности образца M соединения Mn_5Si_3 от температуры в постоянном магнитном поле 1 Тл (а) и в низком магнитном поле 10 мТл (вставка на рис. 3(а)), полученные по протоколам FC (кривая 1) и FH (кривая 2); (б) – полевые зависимости намагниченности при постоянных температурах от 10 до 110 К.

светлые выделения овальной формы длиной менее 10 мкм, которые соответствуют фазе Mn_3Si .

Результаты измерений температурной зависимости намагниченности $M(T)$ для образца Mn_5Si_3 в постоянном магнитном поле 1 Тл и полевой зависимости $M(H)$ в диапазоне температур 10...110 К представлены на рис. 3а, 3б. Результаты измерения температурных зависимостей намагниченности $M(T)$ в слабом магнитном поле 10 мТл представлены на вставке рис. 3а. В режиме нагрева (FH), кривая намагниченности достигает максимального значения при температуре $T_{N1} = 66.9$ К, что соответствует разрушению неколлинеарного антиферромагнетизма и переходу АФ1 → АФ2

[27–33]. При температуре $T_{N2} = 101.4$ К наблюдается изменение наклона кривой намагниченности, что обусловлено наличием магнитоструктурного ФП АФ2 → ПМ [33, 38–41]. Следует отметить, что в режиме охлаждения (FC), наблюдается смещение температурного хода кривой намагниченности с температурным гистерезисом шириной до 9.4 К. Поведение кривых намагничивания (см. рис. 3б) в широком диапазоне полей при температуре ниже 60 К свидетельствует о наличии индуцированного магнитным полем ФП 1-го рода, сопровождающегося температурным гистерезисом магнитных свойств, который, в свою очередь, связывают с магнитострикцией соединения [40, 41]. Обнаружено, что величина критического поля, при котором полностью завершается ФП 1-го рода, уменьшается по мере роста температуры, что хорошо согласуется с более ранними исследованиями [39–42]. Используя низкополевую зависимость $M(T)$, полученную согласно протоколу FH, была определена температура метамгнитоструктурного ФП АФ1 → АФ2: $T_{N1} = 66.9$ К. Температура Нееля АФ2 → ПМ была определена как $T_{N2} = 101.4$ К. Эти значения находятся в достаточно хорошем согласии с опубликованными данными [27–33, 41].

На рис. 4 представлены результаты измерения МКЭ для образца Mn_5Si_3 при адиабатическом намагничивании в широком диапазоне температур, от 25 до 125 К. Измерения проводили в режиме нагрева и термоциклирования. Диапазон термоциклирования был определен с учетом особенностей метамгнитоструктурного ФП 1-го рода АФ1 → АФ2, чтобы исключить влияние остаточной высокотемпературной фазы АФ2, возникающей в результате первого внесения образца в область магнитного поля. Для этого перед внесением образца в область магнитного поля осуществлялось его

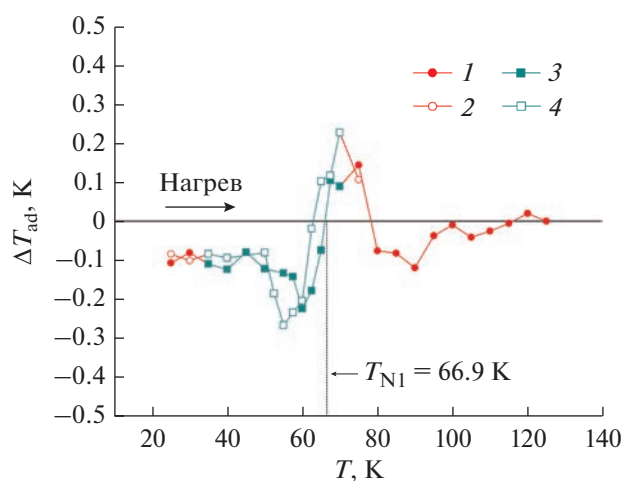


Рис. 4. Температурная зависимость адиабатического изменения температуры ΔT_{ad} образца соединения Mn_5Si_3 в магнитных полях до 2 Тл в режиме нагрева (кривые 1 и 2) и термоциклирования (кривые 3 и 4): $\mu_0 H = 1$ Тл (1 и 3), $\mu_0 H = 2$ Тл (2 и 4).

охлаждение до температуры ниже ФП из моноклинной в орторомбическую фазу, а затем нагрев до начальной температуры измерений T_0 .

Согласно полученным результатам в области температур ФП АФ1 → АФ2 наблюдались как обратный, так и прямой МКЭ, возникающие при криогенных температурах в магнитных полях до 2 Тл. Максимальное значение обратного МКЭ составило $\Delta T_{ad} = -0.27$ К при начальной температуре $T_0 = 55$ К в магнитном поле 2 Тл. С ростом величины магнитного поля наблюдается смещение максимального обратного значения ΔT_{ad} в область низкотемпературной фазы. Величина обратного МКЭ в образце соединения Mn_5Si_3 , измеренная в данной работе, сопоставима с уже известными значениями обратного МКЭ некоторых интерметаллических соединений на основе редкоземельных металлов: RCu_2 , R_2In ($R = Tb, Gd, Dy$) [43–45], а также значениями МКЭ чистых редкоземельных металлов, например Tm [46].

Возникновение прямого МКЭ с максимальным значением $\Delta T_{ad} = +0.23$ К наблюдается при температуре $T_0 = 70$ К в магнитном поле 2 Тл и, вероятно, связано с влиянием нескольких конкурирующих вкладов: постепенным нарастанием коллинеарной АФМ-фазы, которое обусловлено метамагнитоструктурным ФП 1-го рода АФ1 → АФ2 и эффектами парапроцесса. Стоит отметить, что при нагреве образца выше температуры $T_0 = 70$ К величина ΔT_{ad} вновь претерпевает инверсию знака и становится отрицательной. В нашем случае это может быть связано с подавлением роста высокотемпературной фазы (АФ2) низкотемпературной фазой (АФ1) за счет влияния остаточного магнитного поля, которое продолжало действовать на образец при его выключении из рабочей области сверхпроводящего магнита и составляло около 3% (~ 0.03 Тл) на расстоянии 270 мм.

Из более ранних исследований становится ясно, что неколлинеарная фаза АФ1 в основном ответственна за возникновение обратного МКЭ, который исчезает в высокотемпературной фазе АФ2 [30, 31, 41]. Исследования неупругого рассеяния нейтронов указывают на то, что магнитное поле вызывает флуктуации спина в системе, что оказывает существенное влияние на поведение материала и изменение его магнитной структуры [47].

Изменение магнитной энтропии материала связано с намагниченностью M , абсолютной температурой T и напряженностью магнитного поля H с помощью термодинамического соотношения Максвелла [48]:

$$\Delta S_{mag}(T, \Delta H) = \int_0^H \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH. \quad (1)$$

На рис. 5 представлена температурная зависимость изменения магнитной энтропии ΔS_{mag} , по-

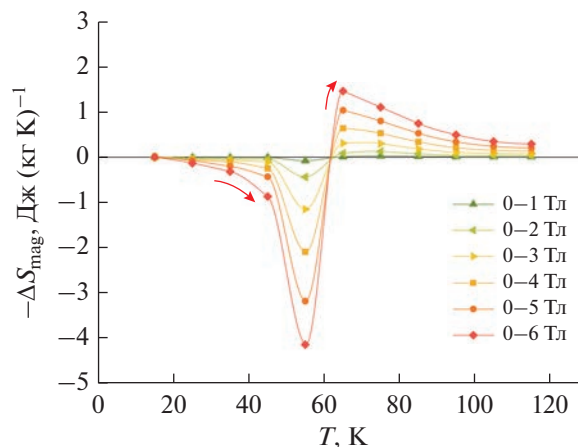


Рис. 5. Изотермическое изменение магнитной энтропии ΔS_{mag} соединения Mn_5Si_3 , рассчитанное по результатам измерений полевой зависимости намагниченности $M(H)$ в магнитных полях до 6 Тл.

лученная на основании данных полевой зависимости намагниченности $M(H)$ в магнитных полях до 6 Тл с помощью уравнения (1), которое было аппроксимировано следующим образом:

$$\Delta S_{mag}(T_{av}, \Delta H) = \frac{\delta H}{\delta T} \sum_{i=1}^n M(T_{i+1}, H) - M(T_i), \quad (2)$$

где $\delta T = T_i - T_{i+1}$ – разница температур нижней (T_i) и верхней (T_{i+1}) изотерм намагниченности; n – количество точек, полученное для каждой из двух изотерм при изменении магнитного поля от начального ($H_1 = 0$) до конечного (H_F) значения при постоянном шаге $\delta H = (H_F - H_1)/(n - 1)$. Значения ΔS_{mag} получены для средней температуры $T_{avr} = (T_i + T_{i+1})/2$ между двумя изотермами намагниченности.

Из температурной зависимости видно, что в области ниже точки ФП величина ΔS_{mag} имеет отрицательные значения, что обуславливает обратный МКЭ и подтверждает преобладание фазы АФ1. Следует отметить, что отрицательные значения ΔS_{mag} обнаружены исключительно в области неколлинеарных магнитных структур ($T < T_{N1}$).

Максимальное значение обратного МКЭ наблюдается в магнитном поле 6 Тл со значением $\Delta S_{mag} = -4.2$ Дж/(кг·К) при температуре $T_0 = 55$ К. Вероятно, приложение магнитного поля расщепляет некоторые антипараллельные спины Mn1 и Mn2, что приводит к увеличению беспорядка спиновой системы и разрушению неколлинеарного антиферромагнетизма, повышая значения магнитной энтропии, о чем упоминалось ранее [42, 47, 49]. Выше первой точки ФП происходит инверсия знака и ΔS_{mag} становится положительным, что соответствует возникновению прямого МКЭ с

максимальным значением $\Delta S_{\text{mag}} = 1.5$ Дж/(кг К) при температуре $T_0 = 65$ К в магнитном поле 6 Тл.

Полученные значения обратного МКЭ для образца соединения Mn_5Si_3 достаточно хорошо согласуются с известными литературными данными. Так, в работе [32] показано максимальное значение $\Delta S_{\text{mag}} \approx -2$ Дж/(кг К) при изменении магнитного поля $\mu_0 H = 3$ Тл по сравнению с $\Delta S_{\text{mag}} = -2.1$ Дж/(кг К) в 2 Тл в представленной работе. При изменении $\mu_0 H = 5$ Тл авторами получено максимальное значение $\Delta S_{\text{mag}} \approx -3$ Дж/(кг К) в работе [31] и $\Delta S_{\text{mag}} \approx -4$ Дж/(кг К) в [49], тогда как в нашем случае $\Delta S_{\text{mag}} = -3.2$ Дж/(кг К).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование магнитных свойств соединения Mn_5Si_3 , по результатам которого обнаружено наличие двух последовательных ФП 1-го рода: метамгнитоструктурный переход АФ1 \rightarrow АФ2 при температуре $T_{N1} = 66.9$ К и магнитоструктурный переход АФ2 \rightarrow ПМ при температуре $T_{N2} = 101.4$ К. Измерение МКЭ в образце соединения Mn_5Si_3 выполнено на основе сверхпроводящей криомагнитной системы замкнутого цикла прямым методом в адиабатических условиях. Обнаружен обратный МКЭ с максимальным значением $\Delta T_{\text{ad}} = -0.27$ К при начальной температуре $T_0 = 55$ К в магнитном поле 2 Тл, которому соответствует изменение энтропии магнитной системы $\Delta S_{\text{mag}} = -0.4$ Дж/(кг К). Выше температуры ФП 1-го рода АФ1 \rightarrow АФ2 происходит инверсия знака и ΔS_{mag} становится положительным, что связано с возникновением прямого МКЭ и может быть обусловлено разрушением неколлинеарного упорядочения низкотемпературной фазы и влиянием парапроцесса. Прямой МКЭ достигает максимального значения $\Delta T_{\text{ad}} = +0.23$ К при начальной температуре $T_0 = 70$ К в магнитном поле 2 Тл. Данному значению соответствует изменение магнитной энтропии $\Delta S_{\text{mag}} = -0.1$ Дж/(кг К).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-79-10197).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tishin A.M., Spichkin Y.I.* The Magnetocaloric Effect and its Applications. Bristol: Inst. of Phys. Publ., 2003. <https://doi.org/10.1201/9781420033373>
2. *Numazawa T., Kamiya K., Utaki T., Matsumoto K.* // Supercond. and Cryogenics. 2013. V. 15. P. 1. <https://doi.org/10.9714/psac.2013.15.2.001>
3. *Каманцев А.П., Амиров А.А., Кошкидько Ю.С. и др.* // ФТТ. 2020. Т. 62. № 1. С. 117. <https://doi.org/10.1134/S1063783420010151>
4. *Konoplyuk S.M., Mashirov A.V., Kamantsev A.P. et al.* // IEEE Trans. 2018. V. MAG-54. № 1. Article No. 2500204. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2017.2761322>
5. *von Ranke P.J., de Oliveira N.A., Alho B.P. et al.* // J. Phys.: Cond. Matt. 2009. V. 21. № 5. P. 056004. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/5/056004>
6. *Krenke T., Duman E., Acet M. et al.* // Nature Mater. 2005. V. 4. P. 450. <https://doi.org/10.1038/nmat1395>
7. *Han Z.D., Wang D.H., Zhang C.L. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. № 4. P. 042507. <https://doi.org/10.1063/1.2435593>
8. *Krenke T., Duman E., Acet M. et al.* // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. № 10. P. 104414. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.104414>
9. *Batdalov A.B., Khanov L.N., Mashirov A.V. et al.* // J. Appl. Phys. 2021. V. 129. № 12. P. 123901. <https://doi.org/10.1063/5.0035280>
10. *Chatterjee S., Giri S., Majumdar S., De S. K.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2009. V. 42. № 6. Article No. 065001. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/6/065001>
11. *Файзуллин Р.Р., Маширов А.М., Бучельников В.Д. и др.* // РЭ. 2016. Т. 61. № 10. С. 994. <https://doi.org/10.7868/S0033849416100107>
12. *Entel P., Sokolovskiy V.V., Buchelnikov V.D. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2015. V. 385. P. 193. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.03.003>
13. *Vasiliev A.N., Heczko O., Volkova O.S.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2010. V. 43. № 5. Article No. 055004. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/43/5/055004>
14. *Dilmieva E.T., Koshkidko Y.S., Kamantsev A.P. et al.* // IEEE Trans. 2017. V. MAG-53. № 11. Article No. 2503705. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2017.2702577>
15. *Каманцев А.П., Коледов В.В., Маширов А.В. и др.* // Изв. РАН. Сер. Физическая. 2014. Т. 78. № 9. С. 1180. <https://doi.org/10.7868/S0367676514090105>
16. *Caron L., Miao X.F., P Klaasse J.C. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 103. № 11. P. 112404. <https://doi.org/10.1063/1.4821197>
17. *Tekgul A., Cakir O., Acet M. et al.* // J. Appl. Phys. 2015. V. 118. № 15. P. 153903. <https://doi.org/10.1063/1.4934253>
18. *Tohei T., Wada H.* // J. Appl. Phys. 2003. V. 94. № 3. P. 1800. <https://doi.org/10.1063/1.1587265>
19. *Cakir O., Acet M.* // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 100. № 20. P. 202404. <https://doi.org/10.1063/1.4717181>
20. *Dias E.T., Das A., Hoser A. et al.* // J. Appl. Phys. 2018. V. 124. № 15. P. 153902. <https://doi.org/10.1063/1.5050655>
21. *Zhang H., Gimaev R., Kovalev B. et al.* // Physics B: Cond. Matt. 2019. V. 558. P. 65. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.01.035>
22. *Park J., Jeong S., Park I.* // Cryogenics. 2015. V. 71. P. 82. <https://doi.org/10.1016/j.cryogenics.2015.06.006>

23. *Liu J., Gottschall T., Skokov K. P. et al.* // Nature Mater. 2012. V. 11. P. 620.
<https://doi.org/10.1038/nmat3334>
24. *Pecharsky V.K., Gschneidner K.A., Mudryk Ya., Paudyal D.* // J. Magn. Magn. Mater. 2009. V. 321. P. 3541.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2008.03.013>
25. *Guo D., Moreno-Ramirez L.M., Romero-Muniz C. et al.* // Science China Mater. 2021. V. 64. № 11. P. 2846.
<https://doi.org/10.1007/s40843-021-1711-5>
26. *Ren Q.Y., Hutchison W.D., Wand J.L. et al.* // J. Alloys Compounds. 2017. V. 693. P. 32.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.09.169>
27. *Lander G.H., Brown P.J., Forsyth J.B.* // Proc. Phys. Soc. 1967. V. 91. № 2. P. 332.
<https://doi.org/10.1088/0370-1328/91/2/310>
28. *Menshikov A.Z., Vokhmyanin A.P., Dorofeev Yu.A.* // Phys. Status Solidi. B. 1990. V. 158. P. 319.
<https://doi.org/10.1002/pssb.2221580132>
29. *Судакова Н.П., Кузнецов С.И., Михельсон А.В. и др.* // Докл. АН СССР. 1976. Т. 228. № 3. С. 582.
30. *Luccas R.F., Sánchez-Santolino G., Correa-Orellana A. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2019. V. 489. Article No. 165451.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165451>
31. *Songlin D., Dagula W., Tegus O. et al.* // J. Alloys Compounds. 2002. V. 334. № 1–2. P. 242.
[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01776-5](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01776-5)
32. *Gottschilch M., Gourdon O., Persson J. et al.* // J. Mater. Chem. 2012. V. 22. P. 15275.
<https://doi.org/10.1039/C2JM00154C>
33. *Brown P.J., Forsyth J.B., Nunez V., Tasset F.* // J. Phys.: Cond. Matt. 1992. V. 4. P. 10025.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/4/49/029>
34. *Brown P.J., Forsyth J.B.* // J. Phys.: Cond. Matt. 1995. V. 7. P. 7619.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/7/39/004>
35. *Silva M.R., Brown P.J., Forsyth J.B.* // J. Phys.: Cond. Matt. 2002. V. 14. P. 8707.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/37/307>
36. *Koshkid'ko Yu.S., Ćwik J., Ivanova T.I. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2017. V. 433. P. 234.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.03.027>
37. *Кузнецов А.С., Маширов А.В., Алиев А.М. и др.* // ФММ. 2022. Т. 123. № 4. С. 425.
<https://doi.org/10.31857/S0015323022040076>
38. *Leciejewicz J., Penc B., Szytula A. et al.* // Acta Physica Polonica A. 2008. V. 113. № 4. P. 1193.
<https://doi.org/10.12693/APhysPolA.113.1193>
39. *de Almeida D.M., Bormio-Nunes C., Nunes C.A. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2009. V. 321. P. 2578.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.03.067>
40. *Al-Kanani H.J., Booth J.G.* // J. Magn. Magn. Mater. 1995. V. 140. P. 1539.
[https://doi.org/10.1016/0304-8853\(94\)01157-5](https://doi.org/10.1016/0304-8853(94)01157-5)
41. *Das S.C., Pramanick S., Chatterjee S.* // J. Magn. Magn. Mater. 2021. V. 529. Article No. 167909.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.167909>
42. *Das S.C., Mandal K., Dutta P. et al.* // Phys. Rev. B. 2019. V. 100. № 2. P. 024409.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.100.024409>
43. *Zheng X.Q., Xu Z.Y., Zhang B. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2017. V. 421. P. 448.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.08.048>
44. *Rajivgandhi R., Arout Chelvane J., Nigam A.K. et al.* // J. Alloys Compounds. 2020. V. 815. Article No. 152659.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152659>
45. *Kamantsev A.P., Koshkid'ko Yu.S., Taskaev S.V. et al.* // J. Supercond. Novel Magn. 2022. V. 35. № 8. P. 2181.
<https://doi.org/10.1007/s10948-022-06336-z>
46. *Андреевко А.С., Белов К.П., Никитин С.А., Тишин А.М.* // Успехи физ. наук. 1989. Т. 158. № 4. С. 553.
47. *Biniskos N., Schmalz J.K., Raymond S. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2018. V. 120. № 25. P. 257205.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.120.257205>
48. *Pecharsky V.K., Gschneidner K.A.* // J. Appl. Phys. 1999. V. 86. № 1. P. 565.
<https://doi.org/10.1063/1.370767>
49. *Tegus O., Bruck E., Zhang L. et al.* // Physics B: Cond. Matt. 2022. V. 319. P. 174.
[https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(02\)01119-5](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(02)01119-5)

**К 90-ЛЕТИЮ
ВЛАДИМИРА ГРИГОРЬЕВИЧА ШАВРОВА**

УДК 536.241,537.638.5,536.212.2

**КОНТАКТНОЕ ТЕРМОСОПРОТИВЛЕНИЕ В ОБЛАСТИ
КРИОГЕННЫХ ТЕМПЕРАТУР В СИЛЬНЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ**

© 2023 г. **К. А. Колесов^а*, А. В. Маширов^а, А. С. Кузнецов^а, В. В. Коледов^а,
А. О. Петров^а, В. Г. Шавров^а**

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

**E-mail: kolesovkka@mail.ru*

Поступила в редакцию 20.09.2022 г.

После доработки 03.10.2022 г.

Принята к публикации 09.10.2022 г.

Исследована физическая модель механического теплового ключа при криогенных температурах, в которой теплопередача происходит за счет контактной теплопроводности в разъемной контактной паре из двух медных цилиндров. На основе криомагнитной системы со сверхпроводящим соленоидом 10 Тл разработан механический тепловой ключ, определены значения контактной теплопроводности в диапазоне температур 10...160 К, в том числе в магнитном поле 5 Тл. В исследуемой области температур 60...80 К: близкой к фазовому переходу соединений $DuAl_2$ и $GdNi_2$, значение контактной теплопроводности составило 2300...3300 Вт/(м² К). Экспериментально определено влияние магнитного поля до 5 Тл на контактное термическое сопротивление в условиях вакуума.

DOI: 10.31857/S0033849423040058, **EDN:** PEZNZB

ВВЕДЕНИЕ

Основным фактором эффективной работы механического теплового ключа является параметр термической проводимости контакта (контактной теплопроводности) между источником тепла и теплоприемником [1]. Этот параметр оказывает основное влияние на эффективность охлаждения. При применении теплового ключа в качестве механизма теплопередачи в вакууме необходим надежный узел, который обладает высокой термической проводимостью и который можно сомкнуть и разомкнуть (включить и выключить тепловой ключ) при низких температурах в условиях вакуума. Так как при контакте часто остаются неизвестными реальные параметры деформации, топографии контактирующих поверхностей, а также влияния внешних параметров, таких как среда и внешнее магнитное поле, то необходимо проводить эксперименты при данных параметрах контактирующих пар и внешних условиях с конкретными образцами. Существует большое количество теоретических моделей [2, 3] для определения термической проводимости контакта и обратной ей величине – термического сопротивления контакта, построенные с учетом эмпирических коэффициентов и основанные на определенных допущениях, в зависимости от механической обработки образцов, условиях нагружения, рода материалов и др., справедливость данных допущений может быть определена лишь эксперимен-

тальным путем. На данный момент работ по экспериментальному определению контактного термического сопротивления (КТС) неразъемных пар довольно много [4, 5], в том числе и современных [6, 7]. В свою очередь работ по определению КТС при прикладывании внешнего магнитного поля не было найдено.

Цель данной работы – оценить влияние термомагнитных эффектов на КТС и дальнейшее применение механических тепловых ключей при магнитном охлаждении.

1. ПРОВЕДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

1.1. Метод определения КТС

Для исследования КТС был использован экспериментальный метод при нестационарном тепловом потоке [8], который заключается в том, чтобы измерить скорости изменения температуры dT/dt в нескольких точках контактной пары, затем, экстраполируя данное изменение температуры до плоскости разъема, найти параметры a и b (К/мин) – скорость подъема температуры на границах образцов и величина изменения скорости повышения температуры в контактной зоне соответственно. При этом проводимость контакта α_k определяется следующим образом:

$$\alpha_k = \frac{1}{R_k} = \frac{a - b}{b(R_b + R_H)}, \quad (1)$$

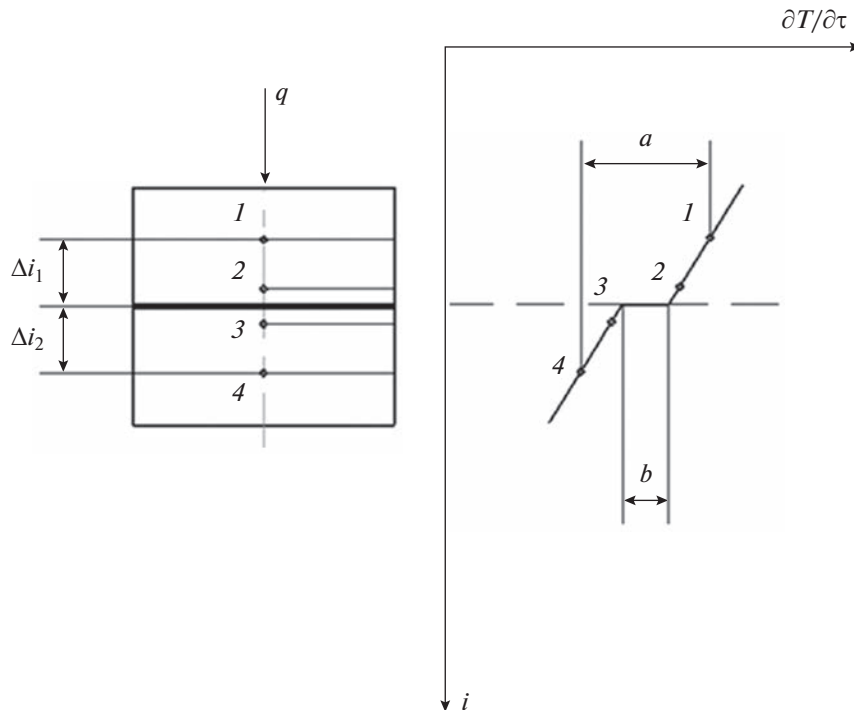


Рис. 1. Определение термического сопротивления в зоне контакта при нестационарном тепловом режиме; q — направление теплового потока.

где R_b и R_n — термические сопротивления материала соответственно верхнего и нижнего цилиндров контактной пары в данный момент времени при данной температуре. По полученным значениям температур (в точках 1...4) строится в относительных координатах график зависимости $\partial T/\partial \tau = f(i)$, где i — относительная координата (рис. 1).

Так, для каждой точки определяется разность температур по мере нагрева контактной пары ΔT и частное от деления $\Delta T/(\tau_2 - \tau_1)$ наносится в зависимости от относительной координаты. Затем методом линейной экстраполяции находится величина изменения скорости повышения температуры в контактной зоне:

$$b = \frac{\partial T_k(1, \tau)}{\partial \tau} - \frac{\partial T_k(0, \tau)}{\partial \tau}. \quad (2)$$

После этого определяется скорость повышения температуры на границах контактной пары a . Термические сопротивления R_b и R_n определяют расчетным путем:

$$R_b = \Delta_1/\bar{\lambda}_b, \quad (3)$$

$$R_n = \Delta_2/\bar{\lambda}_n, \quad (4)$$

где $\bar{\lambda}_b$ и $\bar{\lambda}_n$ — приведенные теплопроводности соответственно верхнего и нижнего цилиндров контактной пары.

1.2. Подготовка образцов

Контактная пара представляла собой два медных цилиндра, диаметр контактирующей поверхности — 15 мм. Предварительную шлифовку контактирующих поверхностей осуществляли с помощью шлифовальной бумаги с зернистостью P1000 и P2000 и алмазной пасты 14/10. Финишную полировку проводили с помощью алмазной пасты 3/2, что соответствует 8-му классу шероховатости. Измерение температуры осуществлялось предварительно откалиброванными датчиками “Серпох” CX-1050-SD-НТ для верхнего образца и CX-1050-SD-НТ для нижнего, смонтированными на внешней стороне образцов, а также дифференциальной термопарой, которая располагалась в отверстии, просверленном до оси цилиндра, на расстоянии 3 мм от датчика “Серпох” (рис. 2).

Выфрезерованная проточка под датчик “Серпох” также предварительно была обработана с помощью шлифовальной бумаги с зернистостью P1000 и P2000, сам датчик плотно вклеивали в проточку с помощью клея БФ-40. Нихромовый нагреватель образца также располагался в выфрезерованной кольцевой проточке и имел подковообразную форму. Элементы контактной пары крепились к держателю образцов через проставочные кольца из ABS-пластика с помощью винтов (рис. 3). Для уменьшения теплопритоков к элементам контактной пары предусмотрены конструкторские особенности, которые позволяют уменьшить площадь контакта между проставоч-

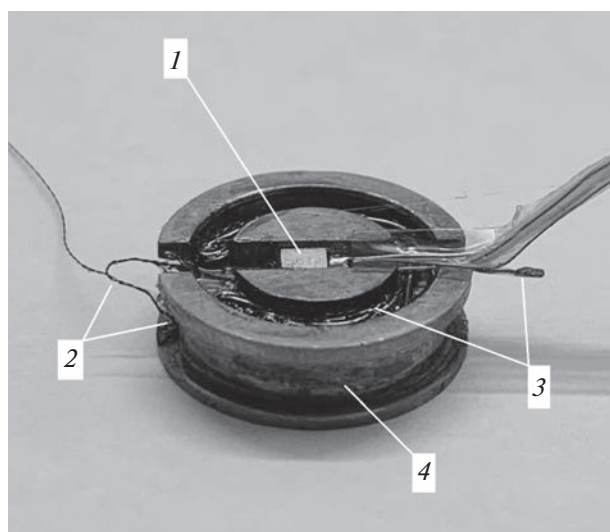


Рис. 2. Изображение исследуемых цилиндров контактной пары и монтажа измерительных элементов: 1 – датчик “Сепнох”, 2 – дифференциальная термопара, 3 – нихромовый нагреватель, 4 – проточка крепления.

ным кольцом и держателем образца. Нижний (неподвижный) держатель в сборе крепится к штанге, а верхний (подвижный) – через шток из ABS-пластика к штоку линейного электродвигателя.

Размыкание и замыкание контактирующих поверхностей происходит за счет возвратно-поступательного перемещения с помощью линейного электродвигателя, на штоке которого через длинный стержень из ABS-пластика крепится подвижный цилиндр контактной пары (рис. 4, слева), до контакта с неподвижным цилиндром (рис. 4, справа). Данную конструкцию помещали в “шахту” криостата диаметром 29 мм на базе криомагнитной системы 10 Тл.

2. ИЗМЕРЕНИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

После монтирования контактной пары в криостат, происходила откачка до давлений $1.5 \times 10^{-4} \dots 7.2 \times 10^{-5}$ мбар и охлаждение как контактной пары, так и сверхпроводящего магнита с помощью криорефрижератора. После охлаждения контактной пары и создания усилия прижатия 150...250 кПа между контактирующими поверхностями, включался нагреватель верхнего подвижного цилиндра контактной пары, в результате чего происходил теплоперенос за счет контактной теплопроводности от верхнего цилиндра к нижнему цилиндру контактной пары. По описанной выше методике определяли термическую проводимость контакта и контактное термическое сопротивление в диапазоне температур 60...80 К (рис. 5). Аналогичная последовательность была и для второй серии экспериментов, только с внешним магнитным полем 5 Тл. Контактное давление между поверхностями составляло 250 кПа, которое регулировалось значением подаваемого тока на катушку линейного электродвигателя. В результате проведенных измерений были получены значения термической проводимости контакта двух контактирующих медных цилиндров в широком диапазоне температур с учетом внешнего магнитного поля (рис. 6).

Интерес к механическим тепловым ключам в криогенной области температур связан с их применением в криогенных магнитных рефрижераторах на основе интерметаллидов с магнитными фазовыми переходами (например, RNi_2 , RAI_2 и др., где R – редкоземельный металл). В таких интерметаллидах в криогенной области температур наблюдается точка Кюри и, как следствие, высокие значения магнитокалорического эффекта. В области температур 60...80 К, близкой к фазовому переходу соединений $DyAl_2$ и $GdNi_2$, терми-

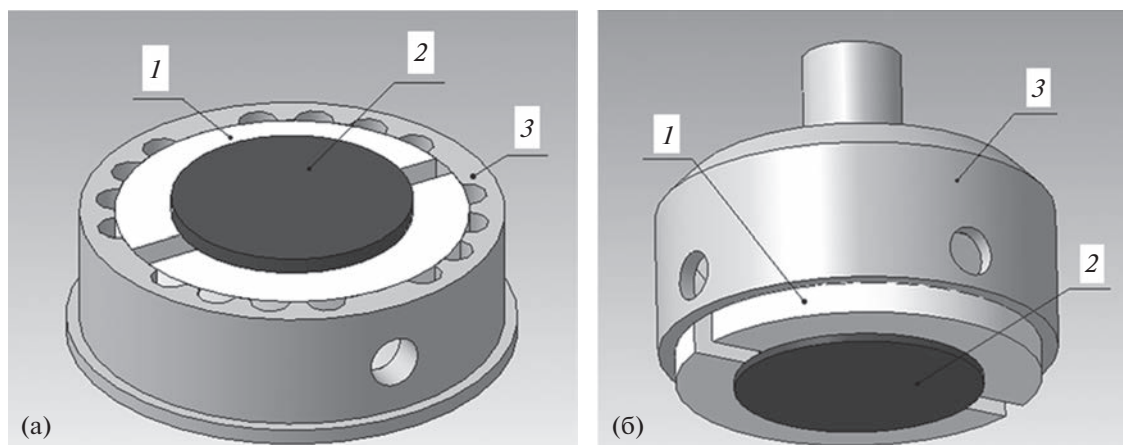


Рис. 3. Схема крепления цилиндров к неподвижному (а) и подвижному держателям (б): 1 – проставочное кольцо, 2 – образец, 3 – держатель.

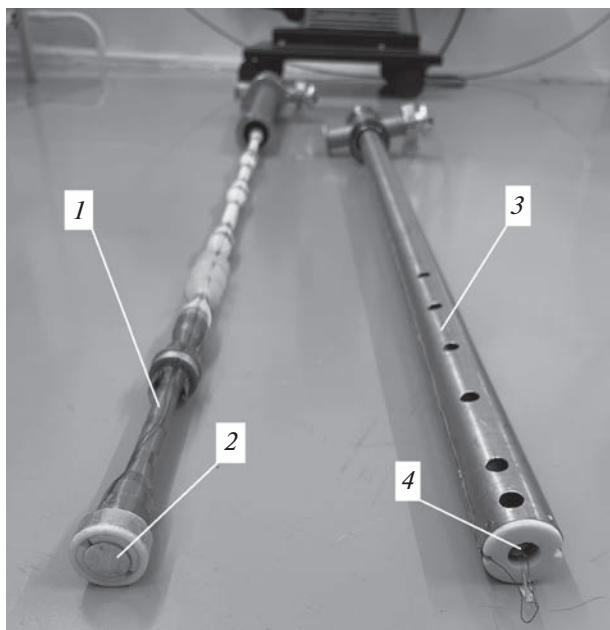


Рис. 4. Фото механического теплового ключа: 1 – шток из ABS-пластика верхнего цилиндра, 2 – верхний цилиндр контактной пары, 3 – штанга нижнего цилиндра, 4 – нижний цилиндр контактной пары.

ческая проводимость контакта с учетом внешнего магнитного поля составила около $3500 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \text{ К})$. Полученная величина термической проводимости контакта согласуется с работой [9] для “сухого соединения” (отсутствует промежуточный интерфейс) контактной пары медь–медь, которая составляет при температуре 77 К и усилии прижатия 2.8 и 11 МПа значения 2050 и $8400 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \text{ К})$, а при усилии 3.8 МПа в температурном диапазоне 110...300 К было получено значение $1680...3770 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \text{ К})$.

3. ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

При передаче тепла в механическом тепловом ключе с помощью контактной теплопроводности для реализации единичного холодильного цикла в температурном диапазоне 60...120 К в разъемной контактной паре теплоотдатчик–теплоприемник возможно достижение термической проводимости контакта порядка $3000 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \text{ К})$. Анализ литературных данных [9] показывает, что даже измерения объемной теплопроводности чистой меди могут отличаться в 2...5 раз. Также значительное воздействие оказывают поверхностные свойства контактных пар, что в свою очередь может влиять на полученные результаты. Как показал эксперимент, внешнее магнитное поле не оказывает существенного влияния на термическую проводимость контакта (ТПК): возрастание ТПК в диапазоне исследуемых температур как в магнитном поле, так и без него сохраняется.

При измерении квазиизотермического выделения тепла ΔQ -эффекта [10] исследуемый интерметаллический образец с помощью термоконтактного интерфейса крепится к массивному медному блоку, далее при вводе данной конструкции в магнитное поле по изменению температуры медного блока определяется величина ΔQ -эффекта. Однако при использовании данной величины для оценки холодопроизводительности криогенных магнитных рефрижераторов с механическими тепловыми ключами необходимо учитывать КТС контактирующих поверхностей. В таком случае величина ΔQ -эффекта будет передаваться путем контактной теплопроводности с полученным значением ТПК. Основываясь на работе [11], ΔQ -эффект для сплавов RAI_2 возьмем равным $600 \text{ Дж}/\text{кг}$,

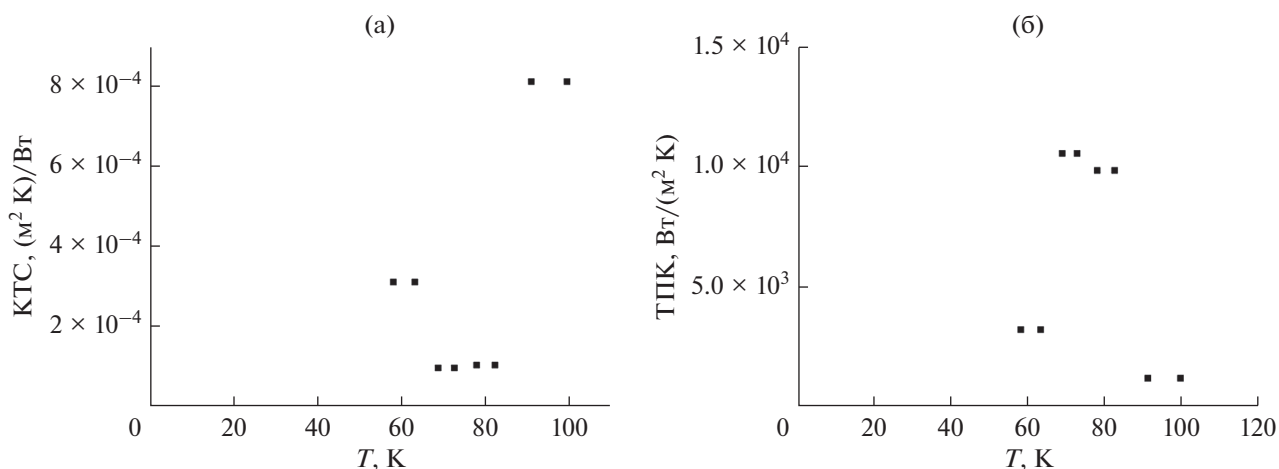


Рис. 5. Зависимость контактного термического сопротивления КТС (а) и термической проводимости контакта ТПК (б) от температуры.

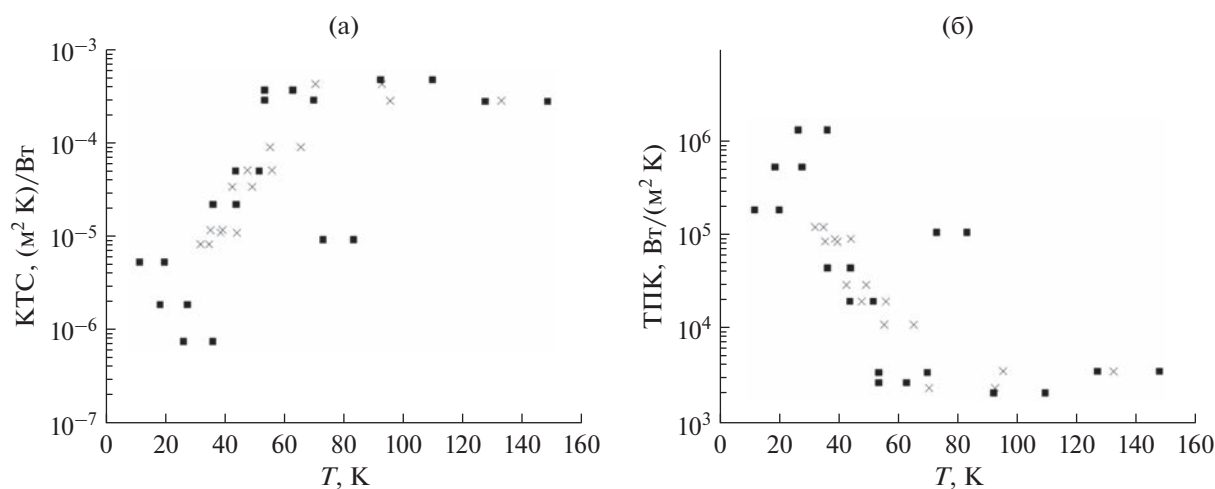


Рис. 6. Зависимость ТПК (а) и КТС (б) контактной пары Cu–Cu в диапазоне температур 20...160 К при контактном давлении 200 кПа без внешнего магнитного поля – квадратный символ, зависимость ТПК КТС контактной пары Cu–Cu в диапазоне температур 20...160 К при контактном давлении 200 кПа в магнитном поле 5 Тл – перекрестный символ.

используя полученное экспериментальное значение термической проводимости контакта около $10000 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \text{ К})$ и параметры теплопередающих контактирующих дисков, при условии, что процесс в первом приближении является квазистационарным, получим:

$$\Delta T = Q / (\text{ТПК} \times S), \quad (5)$$

где Q – тепловой поток от интерметаллического соединения, S – площадь контактирующей поверхности. Можно прийти к выводу, что при разности температур теплоотдатчика и теплоприемника около 6 К в диапазоне температур 60...80 К потеря теплового напора составит около 2.6 К, что будет существенно влиять на работу криогенного магнитного рефрижератора.

Также из литературных источников [12] известно, что при контакте разнородных материалов наблюдается эффект, при котором тепловой поток усиливается или ослабляется в зависимости от его направления от одного образца к другому. Поэтому для определения контактной термической проводимости планируется заменить подвижный медный цилиндр контактной пары на интерметаллический материал (DyAl_2 и GdNi_2), обладающий магнитокалорическим эффектом, для проведения серии экспериментов с учетом разнородности материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, получены значения ТПК и обратной ей величине КТС для разъемного соединения Cu–Cu модели механического теплового

ключа в широком диапазоне температур, а также при воздействии внешнего магнитного поля до 5 Тл. Показано, что воздействие внешнего магнитного поля не оказывает существенного влияния на измеряемые величины. Проведена оценка потери температурного напора в диапазоне 60...80 К, который может составлять порядка 2.6 К. При вычислении ТПК использовались литературные данные по теплопроводности меди [13], по этой причине в районе температур около 20 К наблюдается высокое значение ТПК.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-79-10197).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Klinar K., Swoboda T., Munoz M., Kitanovski A.* // Adv. Electronic Mater. 2021. V. 7. № 3. Article No. 2000623. <https://doi.org/10.1002/aelm.202000623>
2. *Lambert M.A., Fletcher L.S.* // J. Thermophysics Heat Transfer. 1997. V. 11. № 2. P. 129. <https://doi.org/10.2514/2.6221>
3. *Xian Y., Zhang P., Zhai et al.* // Appl. Therm. Engineering. 2018. V. 130. P. 1530. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2017.10.163>
4. *Clausing A.M., Chao B.T.* // J. Heat Transfer. 1965. V. 87. № 2. P. 243. <https://doi.org/10.1115/1.3689082>
5. *Bahrami M., Culham J.R., Yananovich M.M., Schneider G.E.* // Appl. Mechanics Rev. 2006. V. 59. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1115/1.2110231>

6. *Tariq A., Asif M.* // Heat Mass Transfer. 2016. V. 52. № 2. P. 291.
<https://doi.org/10.1007/s00231-015-1551-1>
7. *Drobizhev A., Reiten J., Singh V., Kolomensky Y.G.* // Cryogenics. 2017. V. 85. P. 63.
<https://doi.org/10.1016/j.cryogenics.2017.05.008>
8. *Понов В.М.* Теплообмен в зоне контакта разъемных и неразъемных соединений. М.: Энергия, 1971.
9. *Gmelin E., Asen-Palmer M., Reuther M., Villar R.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 1999. V. 32. № 6. R19.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/32/6/004>
10. *Koshkid'ko Yu.S., Dilmieva E.T. et al.* // J. Alloys Compounds. 2022. V. 904. Article No. 164051.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164051>
11. *Кошкидько Ю.С., Дильмиева Э.Т., Каманцев А.П. и др.* // РЭ. 2023. Т. 68. № 4. С.
12. *Fukuoka T., Nomura M.* // J. Pressure Vessel Technol. 2013. V. 135. № 2. P. 021403.
<https://doi.org/10.1115/1.4007958>
13. *Berman R., MacDonald D.* // Proc. Royal Soc. A: Math., Phys., Engineering Sci. 1952. V. 211. № 1104. P. 122.
<https://doi.org/10.1098/rspa.1952.0029>

**К 90-ЛЕТИЮ
ВЛАДИМИРА ГРИГОРЬЕВИЧА ШАВРОВА**

УДК 537.622.6:537.624.9

**МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ RNi ($R = Gd$ И Dy)**

© 2023 г. А. А. Курганская^а, *, И. С. Терёшина^а^а Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Ленинские горы, 1, Москва, 119234 Российская Федерация

*E-mail: kurganskaia.aa17@physics.msu.ru

Поступила в редакцию 16.09.2022 г.

После доработки 17.10.2022 г.

Принята к публикации 24.10.2022 г.

Разработаны высокоэффективные материалы для твердотельного магнитного охлаждения в интервале температур 1.5...100 К. Исследованы магнитные и магнитокалорические свойства новых составов $(R, R')Ni$ ($R = Gd$ и $R' = Dy$) и их гидридов в области температуры Кюри. Установлены основные закономерности поведения температурных зависимостей магнитокалорического эффекта при варьировании состава.

DOI: 10.31857/S0033849423040071, EDN: PFPJKE

ВВЕДЕНИЕ

Поиск новых магнитокалорических материалов и применение магнитокалорического эффекта (МКЭ) при криогенных температурах для сжижения, хранения и транспортировки газов (таких как гелий, водород, азот и др.) – актуальная проблема для современной промышленности практически во всех высокоразвитых странах [1, 2]. Соединения RNi (где R – редкоземельный металл (РЗМ)) и их гидриды привлекают к себе внимание тем, что демонстрируют заметный по величине МКЭ в интервале температур от 1.5 до 100 К [3, 4].

Соединения RNi с $R = La-Gd$ кристаллизуются в орторомбическом типе структуры CgV (пространственная группа P_{nma}), в то время соединения RNi с $R = Dy-Lu$ и YNi кристаллизуются в орторомбическом типе структуры FeV (пространственная группа C_{mcm}) [5, 6]. Магнитные свойства данных редкоземельных интерметаллидов крайне чувствительны к различным замещениям как в подрешетке редкоземельного металла, так и в подрешетке никеля [3]. Кроме того, существует еще один способ кардинальным образом изменить свойства соединений RNi – это введение атомов легких элементов, например водорода, в их кристаллическую решетку [7–11].

При взаимодействии с водородом соединения RNi образуют стабильные интерметаллические фазы, содержащие до четырех атомов H на формульную единицу (ф. е.). Гидрирование соединений RNi увеличивает объем элементарной ячей-

ки, а, следовательно, и межатомные расстояния, ослабляет магнитные взаимодействия, что приводит к снижению температуры магнитного упорядочения (температуры Кюри T_C). При этом величина магнитокалорического эффекта (МКЭ) при T_C в гидридах с высоким содержанием водорода $RNi_{\sim 3}$ и $RNi_{\sim 4}$ сохраняется на уровне исходных соединений. Данный факт может способствовать значительному расширению области использования интерметаллидов RNi и их гидридов.

Цель данной работы – изучить комплексное влияние атомов замещения в редкоземельной подрешетке и атомов внедрения (водорода) на магнитные и магнитокалорические характеристики соединений RNi (R – тяжелые редкоземельные металлы Gd и Dy).

1. ЭКСПЕРИМЕНТ И МЕТОДИКА ОБРАБОТКИ ДАННЫХ

1.1. Синтез образцов

Слитки $R_xR'_{1-x}Ni$ ($R = Gd$ и $R' = Dy$, $x = 0.1; 0.9$) массой около 8 г были приготовлены в Карловом университете (Прага) из стехиометрической смеси исходных элементов (R 99.9%, Ni 99.999%) в дуговой электропечи фирмы Leybold Heraeus в защитной атмосфере Ag на медном водоохлаждаемом поду. Чтобы обеспечить однородность слитков, образцы переплавлялись четыре раза.

1.2. Получение гидридов

Процедура гидрирования исходных сплавов осуществлялась на кафедре высоких давлений химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Синтез гидридов проводили на установке типа Сиверса (с рабочим диапазоном давления водорода до 100 бар). Состав гидридов рассчитывали по изменению объема до и после поглощения водорода с использованием уравнения Ван-дер-Ваальса.

Все полученные исходные образцы, а также их гидриды были аттестованы с помощью рентгеноструктурного анализа [7].

1.3. Методы исследования магнитных свойств

Измерения полевых и температурных зависимостей намагниченности образцов проводили в области температур от 1.5 до 100 К в квазистатических магнитных полях до 7 Тл с помощью SQUID-магнитометра (Quantum Design) на кафедре низких температур физического факультета МГУ. МКЭ (а именно, изменение магнитной части энтропии ΔS_M) вычисляли путем интегрирования полевых зависимостей намагниченности в соответствии с соотношением Максвелла

$$\Delta S_M = \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH. \quad (1)$$

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Наиболее важным параметром соединений типа RNi является температура магнитного упорядочения (температура Кюри, T_C), которая, как уже указывалось, испытывает сильные изменения при введении атомов легких элементов внедрения. Для определения T_C нами был использован термомагнитный анализ; T_C определялась как температура наиболее резкого падения намагниченности при переходе из ферромагнитного состояния в парамагнитное, т.е. температура, где производная dM/dT максимальна. Такой метод определения является достаточным в нашем случае, поскольку величина изменения T_C при гидрировании составляет несколько десятков градусов, что на порядок превосходит величину ошибки определения температуры Кюри при использовании этого метода (± 2 К). На рис. 1 показаны температурные зависимости намагниченности соединения $Gd_{0.9}Dy_{0.1}Ni$ и его гидрида $Gd_{0.9}Dy_{0.1}NiH_3$, измеренные в поле 0.01 Тл в режиме охлаждения во внешнем магнитном поле. Видно, что T_C значительно снижается в результате гидрирования. Результаты измерений T_C для всех исследованных составов представлены в табл. 1. Эти значения T_C

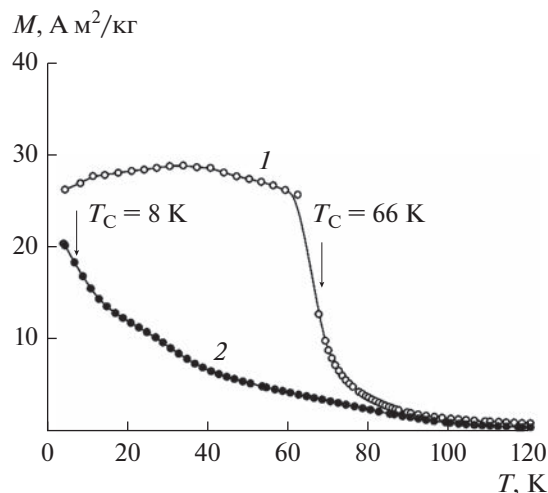


Рис. 1. Температурные зависимости намагниченности $M(T)$ для $Gd_{0.9}Dy_{0.1}Ni$ (кривая 1) и $Gd_{0.9}Dy_{0.1}NiH_3$ (кривая 2), измеренные в поле 10 мТл; $\mu_0 H = 0.01$ Тл.

можно сравнить с известными литературными данными, полученными ранее для бинарных соединений $GdNi$ [1] и $DyNi$ [8, 9]. Установлено, что в соединении $GdNi$ небольшое замещение атомов Gd атомами Dy незначительно снижает T_C , с 70 К в $GdNi$ до 66 К в $Gd_{0.9}Dy_{0.1}Ni$. Последующее гидрирование также снижает T_C до 8 К в $Gd_{0.9}Dy_{0.1}NiH_3$. В соединении $DyNi$ добавление небольшого количества Gd увеличивает температуру Кюри с ~ 60 К в $DyNi$ до 64 К в $Gd_{0.1}Dy_{0.9}Ni$. При этом гидрирование резко снижает T_C до 7 К в $Gd_{0.1}Dy_{0.9}NiH_3$. Подобное влияние водорода на температуру Кюри в соединениях RNi обусловлено, как указывалось выше, ослаблением обменных взаимодействий, напрямую зависящих от расстояния между атомами [12]. Известно также, что температуры магнитного упорядочения в соединениях РЗМ с $3d$ -переходными металлами формируется за счет трех вкладов, а именно от $3d-3d$, $4f-3d$ и $4f-4f$ обменных взаимодействий [13]. Доказано, что данные вклады крайне чувствительны не только к атомам замещения и внедрения, но и к действию гидростатического давления [7, 14, 15]. Именно поэтому “объемный эффект” (изменение объема элементарной ячейки и межатомных расстояний) доминирует над “электронным эффектом” (связанным с изменением электронной структуры) в соединениях типа $R-3d$ – переходный металл, в том числе и в соединениях RNi .

Для определения основных магнитных характеристик системы соединений $Gd_xDy_{1-x}NiH_y$ ($x = 0.1$ и 0.9 ; $y = 0$ и 3) нами были измерены изотермы

Таблица 1. Основные магнитные характеристики соединений $Gd_xDy_{1-x}Ni$ ($x = 0.1, 0.9$) и их гидридов

Соединение	T_C , К	Θ_p , К	$-\Delta S_M$, Дж/кг К*	$\mu_{эф}^{эксп}$, μ_B	$\mu_{эф}^{теор}$, μ_B
$Gd_{0.9}Dy_{0.1}Ni$	66	59.9	17	9.74	8.37
$Gd_{0.9}Dy_{0.1}NiH_3$	8	-0.4	17.5	10.45	9.06
$Gd_{0.1}Dy_{0.9}Ni$	64	52.9	15.5	11.02	9.31
$Gd_{0.1}Dy_{0.9}NiH_3$	7	8.6	12.5	10.65	9.93

* При $\mu_0\Delta H = 5$ Тл, $T = T_C$.

намагничивания (рис. 2). Измерения проводили в широком интервале температур, включавшем как область магнитного упорядочения, так и область парамагнитного (разупорядоченного) состояния. Максимальное приложенное магнитное поле составило 7 Тл. Используя полученные экспериментальные данные, были построены температурные зависимости обратной восприимчивости (рис. 3). Парамагнитные температуры Кюри были определены с помощью экстраполяции полученных данных в предположении о применимости закона Кюри–Вейсса (см. табл. 1):

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta_p}. \quad (2)$$

Из табл. 1 видно, что значения парамагнитных точек Кюри коррелируют со значениями температур Кюри, т.е. наблюдается их значительное уменьшение при гидрировании. Примечательно, что во всех соединениях, кроме тригидрида $Gd_{0.9}Dy_{0.1}NiH_3$, преобладают положительные обменные взаимодействия, поскольку знак парамагнитной T_C положителен. В $Gd_{0.9}Dy_{0.1}NiH_3$ парамагнитная температура Кюри близка к нулю,

что свидетельствует о конкуренции положительных и отрицательных обменных взаимодействий, которые зависят от расстояний между магнитоактивными ионами. Эти расстояния увеличиваются в результате внедрения трех атомов водорода в кристаллическую решетку исходного соединения.

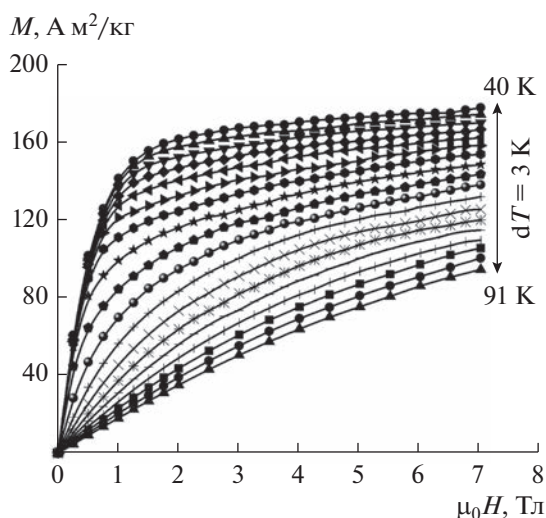
Средние эффективные магнитные моменты $\mu_{эф}^{теор}$ были вычислены с использованием известных литературных данных по формуле (3):

$$\mu_{эф}^{теор} [Gd_xDy_{1-x}NiH_y] = \sqrt{(x\mu_{Gd} + (1-x)\mu_{Dy})^2 + \mu_{Ni}^2 + y\mu_H^2}. \quad (3)$$

Экспериментальные значения средних эффективных магнитных моментов $\mu_{эф}^{эксп}$ определяли из анализа температурных зависимостей магнитной восприимчивости. Установлено, что экспериментальные величины $\mu_{эф}^{эксп}$ немного превышают теоретические. Следует отметить, что подобное расхождение характерно как для чистого гадолиния, так и для соединений на его основе (включая твердые растворы Gd с водородом), и связано это, прежде всего, с поляризацией электронов проводимости [14]. Важным является тот факт, что подрешетка никеля в соединениях типа RNi и его гидридах имеет достаточно низкий магнитный момент (на порядок величины меньше, чем подрешетка Gd или Dy). А следовательно, в соединениях преобладают обменные $4f-4f$ -взаимодействия.

Магнитокалорический эффект в исследуемых соединениях был определен косвенным методом с помощью измерения полевых зависимостей намагничивания при различных температурах вблизи температуры Кюри и дальнейшей их обработки с использованием формулы (1). На рис. 4 показаны температурные зависимости $-\Delta S_M(T)$ для $Gd_xDy_{1-x}NiH_y$ ($x = 0.1$ и 0.9 ; $y = 0$ и 3) при изменении внешнего магнитного поля $\mu_0\Delta H = 5$ Тл.

Максимальные значения изменения магнитной части энтропии $-\Delta S_M$ для исследованных составов, которые они демонстрируют вблизи температуры Кюри можно сравнить с литературными данными для бинарных соединений $GdNi$ и

**Рис. 2.** Изотермы намагниченности для $Gd_{0.9}Dy_{0.1}Ni$, измеренные в области температуры Кюри.

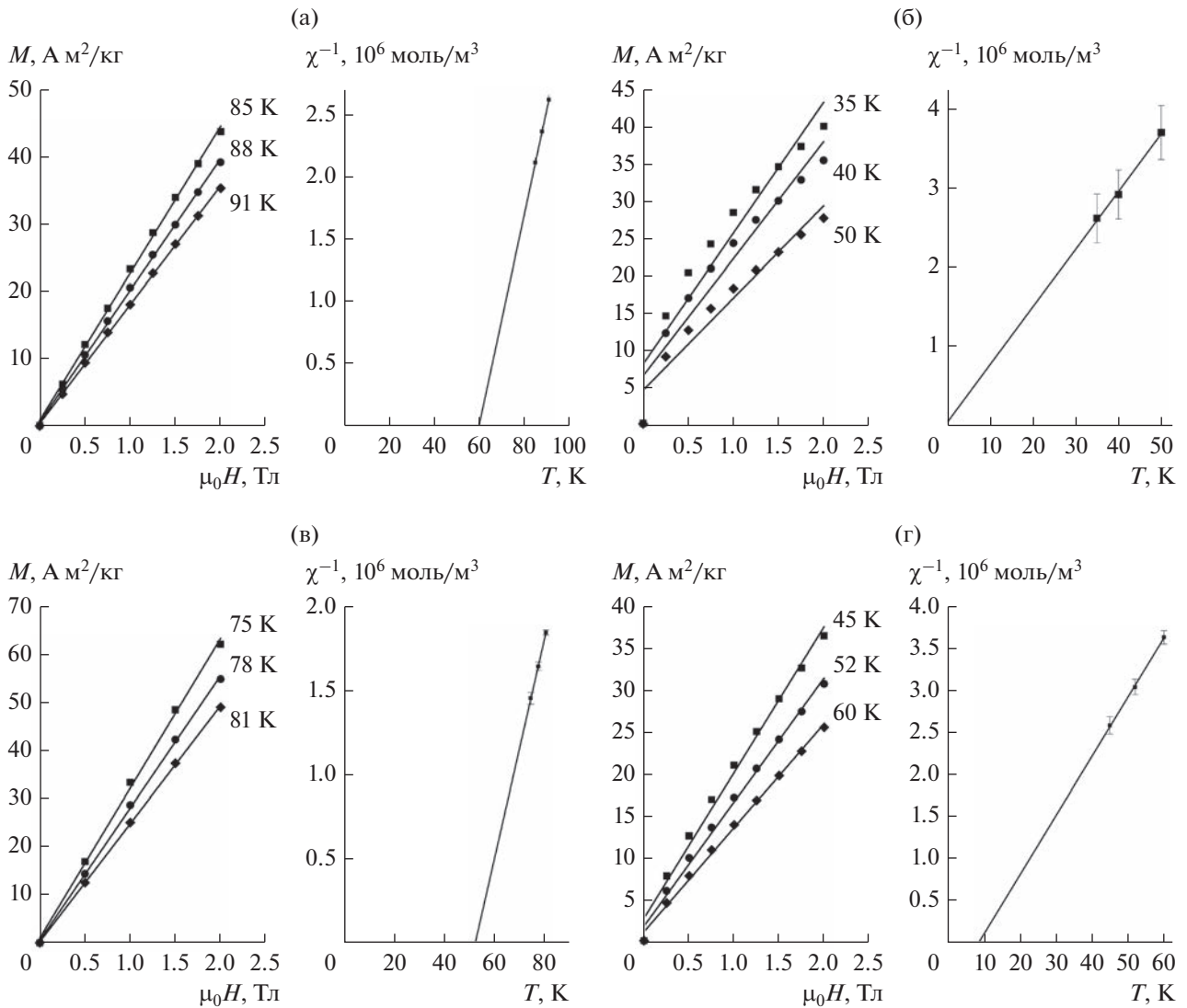


Рис. 3. Полевые зависимости намагниченности $M(\mu_0 H)$ при различных температурах (слева) и температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$ (справа) для $Gd_{0.9}Dy_{0.1}Ni$ (а), $Gd_{0.9}Dy_{0.1}NiH_3$ (б), $Gd_{0.1}Dy_{0.9}Ni$ (в) и $Gd_{0.1}Dy_{0.9}NiH_3$ (г).

DyNi [4, 8]. Установлено, что частичная замена Gd на Dy в соединении GdNi значительно увеличила МКЭ, с $-\Delta S_M = 14.5$ Дж/(кг К) при $\mu_0 \Delta H = 5$ Тл в GdNi до $-\Delta S_M = 17$ Дж/(кг К) при $\mu_0 \Delta H = 5$ Тл в $Gd_{0.9}Dy_{0.1}Ni$. Гидрирование также немного увеличило МКЭ, до значения $-\Delta S_M = 17.5$ Дж/(кг К) в $Gd_{0.9}Dy_{0.1}NiH_3$ при $\mu_0 \Delta H = 5$ Тл. И наоборот, частичная замена Dy на Gd в соединении DyNi уменьшила МКЭ с $-\Delta S_M = 18$ Дж/(кг К) в DyNi и $-\Delta S_M = 15.5$ Дж/(кг К) в $Gd_{0.1}Dy_{0.9}Ni$ при $\mu_0 \Delta H = 5$ Тл. Гидрирование $Gd_{0.1}Dy_{0.9}Ni$ еще больше уменьшило МКЭ, до $-\Delta S_M = 12.5$ Дж/(кг К) в $Gd_{0.1}Dy_{0.9}NiH_3$ при $\mu_0 \Delta H = 5$ Тл. Различные тенденции в двух сериях соединений могут быть обу-

словлены тем фактом, что соединения имеют различные кристаллические структуры. Напомним, что соединения типа GdNi кристаллизуются в орторомбическом типе структуры CгВ, в то время соединения типа DyNi кристаллизуются в орторомбическом типе структуры FeB [5, 6]. Важно отметить, что полученные значения максимума МКЭ в исследованных соединениях превышали значения, которые при тех же условиях демонстрируют, к примеру, такие редкоземельные металлы, как Er, у которого температура магнитного фазового перехода находится в рассматриваемом диапазоне температур [16].

Максимальное значение МКЭ зависит от величины приложенного магнитного поля. Так, для

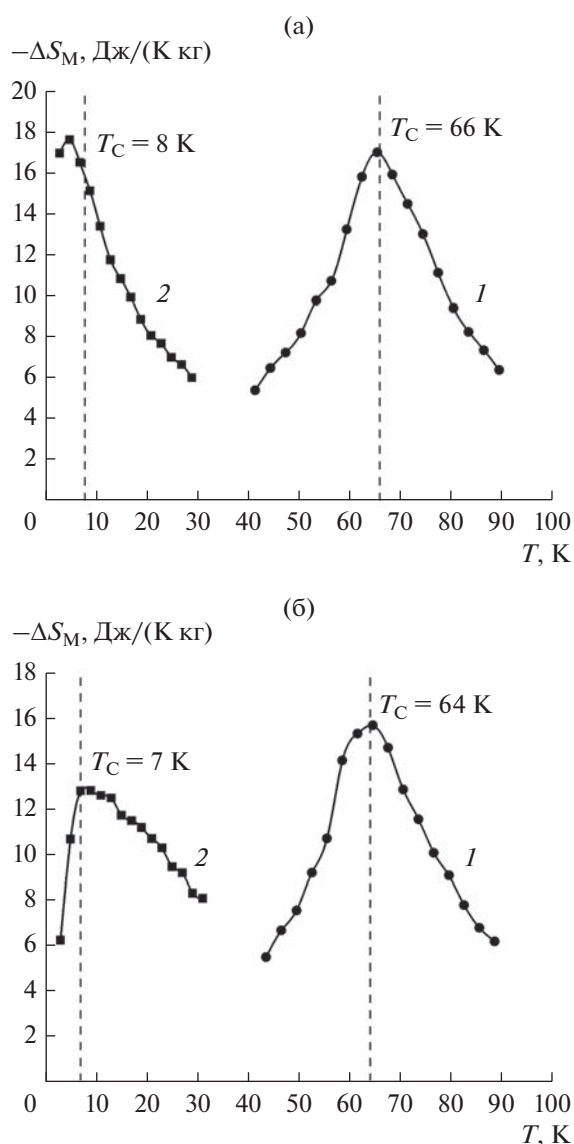


Рис. 4. Температурные зависимости изменения магнитной части энтропии $-\Delta S_M$ в соединениях: а – $Gd_{0,9}Dy_{0,1}Ni$ (кривая 1) и $Gd_{0,9}Dy_{0,1}NiH_3$ (кривая 2), б – $Gd_{0,1}Dy_{0,9}Ni$ (кривая 1) и $Gd_{0,1}Dy_{0,9}NiH_3$ (кривая 2); $\mu_0\Delta H = 5$ Тл.

гидрида $Gd_{0,9}Dy_{0,1}NiH_3$ при $\mu_0\Delta H = 7$ Тл максимальная величина МКЭ составила $-\Delta S_M = 25$ Дж/(кг К). Это значение превышает соответствующее значение у исходного сплава $Gd_{0,9}Dy_{0,1}Ni$ ($-\Delta S_M = 21$ Дж/(кг К)). В то же время во внешних магнитных полях до 2 Тл у гидрида $Gd_{0,9}Dy_{0,1}NiH_3$ максимальная величина МКЭ $-\Delta S_M = 5.5$ Дж/(кг К). Исходное соединение $Gd_{0,9}Dy_{0,1}Ni$ при тех условиях продемонстрировало магнитокалорический эффект, равный $-\Delta S_M = 9$ Дж/(кг К). Такое поведение МКЭ в зависимости от величины внешнего магнитного поля (при $\mu_0\Delta H = 2$ и 7 Тл) связано,

вероятно, с влиянием магнитокристаллической анизотропии на величину МКЭ благодаря наличию в составе исследуемых образцов высокоанизотропных ионов Dy^{3+} [17–19]. Ранее было показано [20], что величина МКЭ в соединениях типа RNi сильно зависит в том числе и от особенностей микроструктуры образцов, подвергнутых обработке.

Сравнивая зависимости $-\Delta S_M(T)$ соединения $Gd_{0,1}Dy_{0,9}Ni$ и его гидрида $Gd_{0,1}Dy_{0,9}NiH_3$, можно заметить, что в исходном соединении $Gd_{0,1}Dy_{0,9}Ni$ кривая $-\Delta S_M(T)$ симметрична относительно T_C (см. рис. 4б), в то время как в гидриде зависимость $-\Delta S_M(T)$ приобретает ярко выраженный асимметричный вид. При температурах выше температуры Кюри величина МКЭ меняется слабо (зависимость $-\Delta S_M(T)$ имеет плато (см. рис. 4б)). Стоит отметить, что “эффект плато” характерен для неоднородных магнетиков и, как правило, является прямым следствием влияния неоднородностей на величину магнитокалорического эффекта (в нашем случае – атомов водорода, внедренных в междоузлия кристаллической решетки) [21, 22]. Получение новых материалов с “эффектом плато” является крайне важным для практического использования подобных материалов в магнитных рефрижераторах и других тепловых устройствах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, были получены следующие основные результаты.

1. Исследовано комбинированное влияние атомов замещения (в подрешетке редкоземельного иона) и легирования водородом на магнитные и магнитокалорические свойства соединений $GdNi$ и $DyNi$.

2. Установлено, что внедрение трех атомов водорода в кристаллическую решетку исходных соединений $Gd_{0,9}Dy_{0,1}Ni$ и $Gd_{0,1}Dy_{0,9}Ni$ оказывает сильное влияние на температуру магнитного упорядочения, смещая ее в область температур 7...8 К.

3. Вычисленные парамагнитные точки Кюри коррелируют с температурами Кюри: их величина снижается в результате гидрирования. Установлено, что во всех соединениях, кроме $Gd_{0,9}Dy_{0,1}NiH_3$, преобладают положительные обменные взаимодействия.

4. Найдено, что и атомы замещения, и атомы внедрения способствуют сохранению высоких значений МКЭ в соединениях $GdNi$ и $DyNi$ (несмотря на значительное увеличение межатомных расстояний при введении атомов водорода в их кристаллическую решетку).

5. Обнаружено, что гидрид $Gd_{0,1}Dy_{0,9}NiH_3$ с высоким содержанием водорода, а также высо-

ким содержанием анизотропных ионов Dy^{3+} , демонстрирует “эффект плато” на температурной зависимости МКЭ в исследованных магнитных полях и может быть отнесен к классу неоднородных магнетиков.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность В.Н. Вербецкому, А.В. Андрееву и В.Б. Чжан за помощь в работе.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-29-00773).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gschneidner K.A., Jr, Pecharsky V.K., Tsokol A.O.* // Rep. Prog. 2005. V. 68. № 6. P. 1479. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/68/6/R04>
2. *Tanaeva I.A., Ikeda H., Van Bokhoven L.J.A et al.* // Cryogenics. 2003. V. 43. № 8. P. 441. [https://doi.org/10.1016/S0011-2275\(03\)00099-7](https://doi.org/10.1016/S0011-2275(03)00099-7)
3. *Kumar P., Suresh K.G., Nigam A.K., Gutfleisch O.* // J. Phys. D. 2008. V. 41. № 24. P. 245006. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/24/245006>
4. *Tripathy S.K., Suresh K.G., Nirmala R. et al.* // Solid State Commun. 2005. V. 134. № 5. P. 323. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2005.01.047>
5. *Walline R.E., Wallace W.E.* // J. Chem. Phys. 1964. V. 41. № 6. P. 1587. <https://doi.org/10.1063/1.172612741>
6. *Abrahams S.C., Bernstein J.L., Sherwood R.C. et al.* // J. Phys. Chem. Solids. 1964. V. 25. № 10. P. 1069. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(64\)90129-5](https://doi.org/10.1016/0022-3697(64)90129-5)
7. *Chzhan V.B., Kurganskaya A.A., Tereshina I.S. et al.* // Mater. Chem. Phys. 2021. V. 264. Article No. 124455. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124455>
8. *Smarzhevskaya A.I., Iwasieczko W., Verbetsky V.N., Nikitin S.A.* // Phys. Status Solidi C. 2014. V. 11. № 5–6. P. 1102. <https://doi.org/10.1002/pssc.201300728>
9. *Лушников С.А., Терешина И.С., Вербицкий В.Н.* // ФТТ. Т. 61. № 1. С. 81. <https://doi.org/10.21883/FTT.2019.01.46897.189>
10. *Iwasieczko W., Drulis H., Yaropolov Y.L. et al.* // J. Alloys Compounds. 2011. V. 509. № 3. P. 827. <https://doi.org/10.1016/j.jal.com.2010.10.140>
11. *Yaropolov Y.L., Andreenko A.S., Nikitin S.A. et al.* // J. Alloys Compounds. 2011. V. 509. Suppl. 2. P. S830. <https://doi.org/10.1016/j.jal.com.2011.01.047>
12. *Tereshina E.A., Khmelevskiy S., Politova G. et al.* // Sci. Rep. 2016. V. 6. Article No. 22553. <https://doi.org/10.1038/srep22553>
13. *Duc N.H.* // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. 1997. V. 24. P. 339.
14. *Tereshina E.A., Yoshida H., Andreev A.V. et al.* // J. Phys. Soc. Japan. 2007. V. 76. Suppl. A. P. 82. <https://doi.org/10.1143/JPSJS.76SA.82>
15. *Rana P., Verma U.P.* // Int. Scholarly Research Notices. 2014. V. 2014. Article ID 763401. <https://doi.org/10.1155/2014/763401>
16. *Tishin A.M., Spichkin Y.I.* The Magnetocaloric Effect and Its Applications, Bristol: Inst. of Phys., 2003.
17. *de Oliveira N.A., von Ranke P.J.* // Phys. Rep. 2010. V. 489. № 4–5. P. 89. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2009.12.006>
18. *Tereshina I., Politova G., Tereshina E. et al.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2010. V. 200. № 9. Article No.092012. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/200/9/092012>
19. *Pankratov Yu., Skourski Y.V., Tristan N.V. et al.* // J. Alloys Compounds. 2001. V. 322. P. 42. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01170-7](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01170-7)
20. *Rajivgandhi R., Chelvane J.A., Nigam A.K. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2016. V. 418. P. 9. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.02.052>
21. *Bebenin N.G., Zainullina R.I., Ustinov V.V.* // J. Appl. Phys. 2012. V. 113. № 7. P. 073907. <https://doi.org/10.1063/1.4792306>
22. *Романов А.Ю., Силин В.П.* // ФММ. 1997. Т. 83. № 2. С. 111.

К 90-ЛЕТИЮ
ВЛАДИМИРА ГРИГОРЬЕВИЧА ШАВРОВА

УДК 537.622;537.638.5

МАГНИТНЫЕ И МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
СПЛАВА $Mn_{1,9}Cu_{0,1}Sb$

© 2023 г. В. И. Митюк^{a,*}, А. В. Гурбанович^a, А. В. Гурбанович^a, Т. М. Ткаченко^b, В. И. Вальков^c,
А. В. Головчан^c, А. В. Маширов^d, З. Суровец^{e,f}

^a Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению,
ул. Петруся Бровки, 19, пом. 5, Минск, 220072 Республика Беларусь

^b Белорусский государственный аграрный технический университет,
проспект Независимости, 99, Минск, 220012 Республика Беларусь

^c Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина,
ул. Р. Люксембург, 72, Донецк, 283050 Российская Федерация

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

^e Объединенный институт ядерных исследований,
ул. Жолио-Кюри, 6, Дубна, 141980 Российская Федерация

^f Институт физики, Университет им. Марии Кюри-Склодовской,
пл. Марии Кюри-Склодовской, 1, Люблин, 20-031 Польша

*E-mail: mitsiuk@physics.by

Поступила в редакцию 13.09.2022 г.

После доработки 07.10.2022 г.

Принята к публикации 12.10.2022 г.

Исследованы магнитные и магнитокалорические характеристики сплава $Mn_{1,9}Cu_{0,1}Sb$. Установлено наличие относительно резкого уменьшения намагниченности в области 100 К, которое, согласно проведенным первопринципным расчетам можно интерпретировать как переходы антиферромагнетизм—ферримагнетизм. Наличие магнитного фазового перехода из ферримагнитного в антиферромагнитное состояние ($\Phi \leftrightarrow A\Phi$) приводит к появлению обратного магнитокалорического эффекта, который сохраняется в магнитных полях вплоть до 10 Тл.

DOI: 10.31857/S0033849423040095, EDN: PFWZCE

ВВЕДЕНИЕ

Активное изучение в последнее время магнитных материалов на основе пниктидов марганца стимулировано обнаруженным в них широким разнообразием магнитных фазовых превращений и, как следствие, большим значением обратного магнитокалорического эффекта [1]. Последний позволяет значительно упростить конструкцию магнитных рефрижераторов и снизить тепловые потери на конструктивных элементах [2]. Перспективным для магнитного охлаждения в криогенной области температур является система $Mn_{2-x}Cu_xSb$, в которой переход типа “порядок—порядок” наблюдается в районе 100 К [3–6].

Цель данной работы — исследование структурных, магнитных и магнитокалорических характеристик сплава $Mn_{1,9}Cu_{0,1}Sb$.

1. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследования магнитокалорических свойств данной системы нами на первом этапе был синте-

зирован образец $Mn_{1,9}Cu_{0,1}Sb$ и измерены его магнитные свойства. В основу технологии получения твердых растворов $Mn_{2-x}Me_xSb$ ($Me - Zn, Cu$) со структурой типа Cu_2Sb была положена апробированная ранее технология получения цинксодержащих пниктидов марганца [7], оптимизированная в процессе работы для исследуемых объектов. Образец $Mn_{1,9}Cu_{0,1}Sb$ получали методом прямого сплавления взятых в необходимых рассчитанных количествах и тщательно перемешанных мелкодисперсных порошков марганца, меди, сурьмы. Фазовый состав и параметры элементарной кристаллической ячейки определены при комнатной температуре методом рентгеноструктурного анализа с использованием $CuK\alpha$ -излучения. Для определения изотермического изменения энтропии в области фазового перехода были проведены измерения намагниченности в статических полях до 10 Тл. Магнитокалорические характеристики рассчитывались косвенным методом на основе термодинамических соотношений Максвелла.

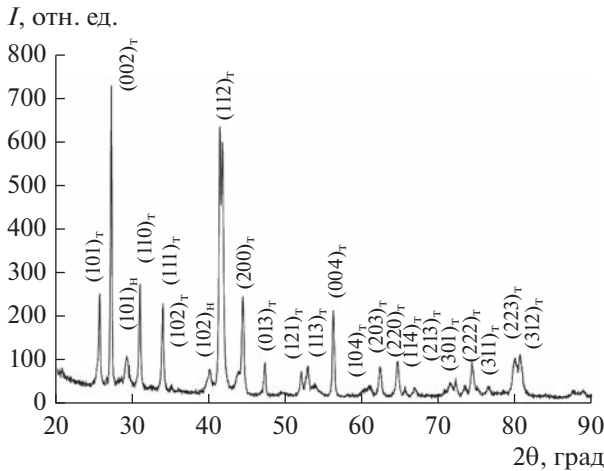


Рис. 1. Дифрактограмма сплава $Mn_{1.9}Cu_{0.1}Sb$.

В результате рентгеноструктурных исследований синтезированного образца установлено, что сплав $Mn_{1.9}Cu_{0.1}Sb$ обладает тетрагональной кристаллической структурой типа Cu_2Sb (группа симметрии $P4/nmm$) с параметрами кристаллической решетки $a = 4.078 \text{ \AA}$, $c = 6.539 \text{ \AA}$. Дифрактограмма сплава $Mn_{1.9}Cu_{0.1}Sb$, полученная при комнатной температуре в диапазоне углов $20^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$, представлена на рис. 1.

Рентгенофазовый анализ показал, что сплав $Mn_{1.9}Cu_{0.1}Sb$ не является строго однофазным – он содержит небольшое количество ($\approx 5...7\%$) гексагональной никель-арсенидной фазы. Известно [8], что в матрице Mn_2Sb всегда содержатся зародыши фазы $MnSb$, что характерно и для образца $Mn_{1.9}Cu_{0.1}Sb$, близкого по составу к Mn_2Sb . Видно, что на рентгенограмме сплава при комнатной температуре (см. рис. 1) наряду с рефлексами основной тетрагональной фазы присутствуют рефлексы гексагональной фазы слабой интенсивности.

Результаты измерений удельной намагниченности исследуемых составов представлены на рис. 2. Магнитные измерения были проведены на поликристаллических образцах по индукционной методике на вибрационном магнитометре (VSM) фирмы Cryogenic Limited.

Как видно из рис. 2, при охлаждении ниже 100 К намагниченность образца уменьшается, что согласно литературным данным по магнитным фазовым переходам в сплавах на основе Mn_2Sb [16] соответствует фазовому переходу из ферримагнитного в антиферромагнитное состояние ($\Phi \leftrightarrow A\Phi$). Такие переходы порядок-порядок зачастую сопровождаются обратным магнитокалорическим эффектом [9].

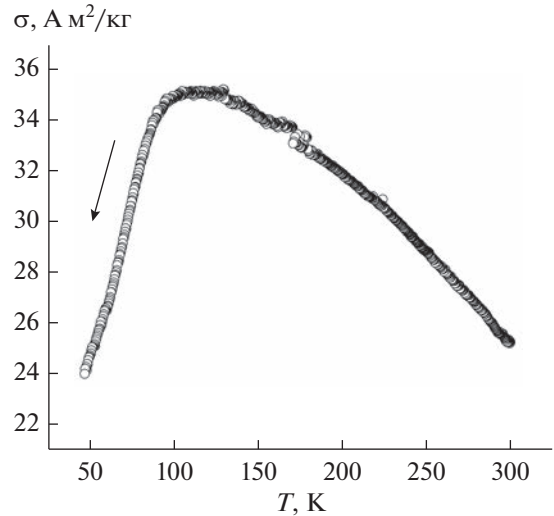


Рис. 2. Температурная зависимость намагниченности сплава $Mn_{1.9}Cu_{0.1}Sb$ в магнитном поле 1 Тл при охлаждении.

Электронная структура и межатомные обменные интегралы рассчитывались полностью релятивистским методом Корринги–Кона–Ростокера (пакет SPRKKR v8.6 [10, 11]) в приближении когерентного потенциала (ККР-ПКП) для неупорядоченного сплава. Для кристаллического потенциала использовалось приближение атомных сфер. Для обменно-корреляционной энергии выбрана аппроксимация, дающая наилучшее согласие рассчитанных магнитных моментов с экспериментальными. Использовано приближение локальной плотности [12] без учета градиентных поправок. Межатомные обменные интегралы рассчитывались по методике [13], основанной на расчете вариации функционала полной энергии по отклонению выбранной пары спинов от положения равновесия. Параметры решетки определены по данным рентгеноструктурного анализа ($a = 4.078 \text{ \AA}$, $c = 6.539 \text{ \AA}$). В исследуемой структуре атомы Mn занимают позиции типа $2a(0, 0, 0)$ и $2c(1/4, 1/4, z_1)$, атомы Sb – позиции типа $2c(1/4, 1/4, z_2)$ пространственной группы $P4/nmm$. Параметры позиций $z_1 = 0.2897$, $z_2 = 0.7207$ соответствуют структуре чистого Mn_2Sb . Атомы Cu предполагались равномерно распределенными по позициям Mn. Рассматривались четыре типа магнитных структур – ферромагнитная (FM), ферримагнитная (FIM) и две антиферромагнитных (AF1, AF2). Ориентация магнитных моментов марганца в структуре AF1 соответствует антиферромагнитной структуре Mn_2As (магнитные моменты атомов Mn_I и Mn_{II} из соседних слоев направлены противоположно), а структура AF2 соответствует антиферромагнитной структуре Fe_2As (магнитные моменты атомов

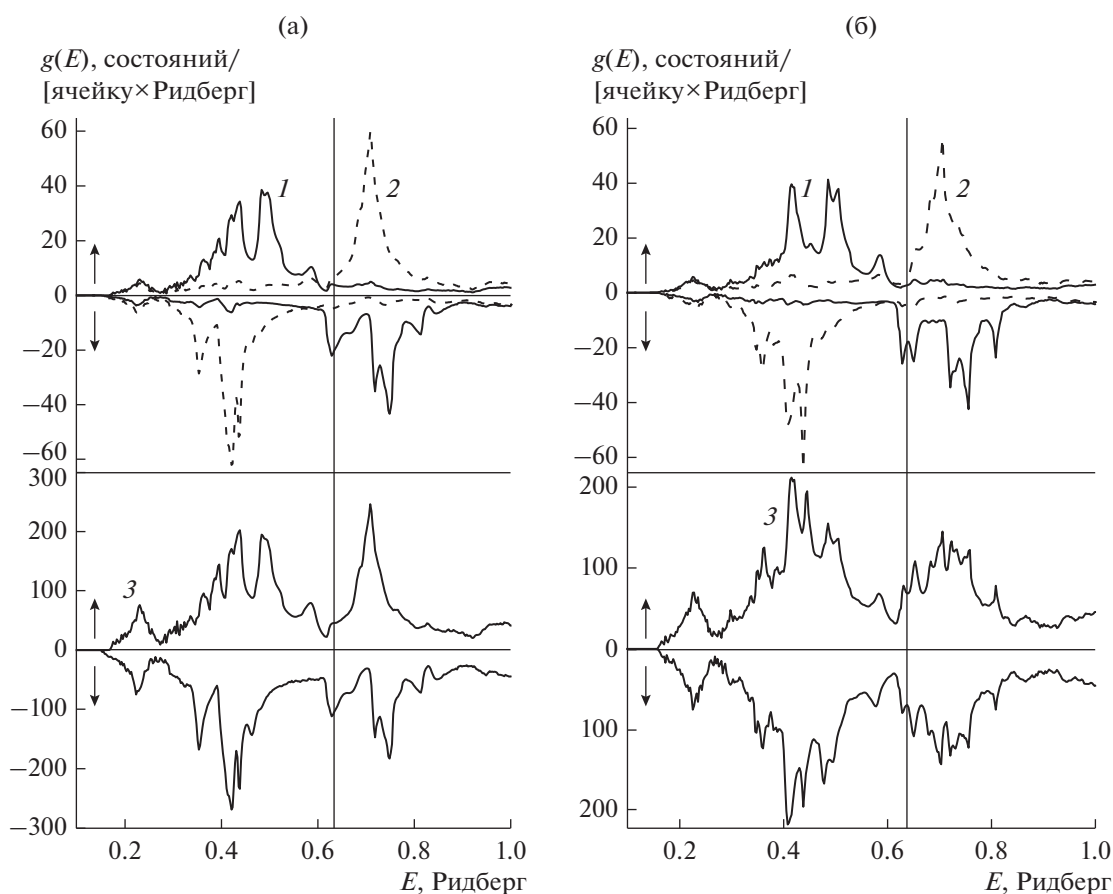


Рис. 3. Плотность электронных состояний $g(E)$ в $\text{Mn}_{1.9}\text{Cu}_{0.1}\text{Sb}$ для ферримагнитной (а) и антиферромагнитной (б) структур (кривая 1 – плотность состояний d -электронов Mn_I , 2 – плотность состояний d -электронов Mn_{II} , 3 – полная плотность состояний); вертикальной линией обозначено положение уровня Ферми.

Mn_I и Mn_{II} из соседних слоев сонаправлены) [14]. Согласно данным расчетов наименьшей энергией обладает FIM(–70727.47111598 Ry), далее следует FM(–70727.46506323 Ry), AF1(–70727.46152557 Ry) и AF2(–70727.41038789 Ry). Магнитные моменты атомов марганца составляют $M(\text{Mn}_I) = 3.2\mu_B$, $M(\text{Mn}_{II}) = 3.76\mu_B$ и варьируются на $0.1...0.3\mu_B$ по величине при изменении ориентации. Магнитные моменты атомов меди и сурьмы не превосходят $0.2\mu_B$.

Электронная структура $\text{Mn}_{1.9}\text{Cu}_{0.1}\text{Sb}$ представлена на рис. 3 для структур FIM и AF1. Спин-поляризованная плотность электронных состояний имеет типичную многопиковую структуру, характерную для соединений $3d$ -металлов. Основной вклад в формирование магнитных и транспортных свойств вносят d -электроны марганца. Сопоставление парциальных плотностей электронных состояний атомов марганца в FIM- и AF1-структурах указывает на существенное изменение поведения плотности состояний Mn_I в окрестности

уровня Ферми, что должно существенно повлиять на межатомные обменные взаимодействия $\text{Mn}_I\text{–Mn}_I$ в рассматриваемом сплаве. Прямые расчеты межатомных обменных интегралов, проведенные для различных магнитных структур, подтверждают это предположение (рис. 4, табл. 1).

Магнитокалорические характеристики исследуемого материала определяли по набору изотермических кривых намагничивания (рис. 5) через соотношение Максвелла

$$\frac{\partial S}{\partial B} = \frac{\partial M}{\partial T}.$$

Определенная таким образом температурная зависимость изменения магнитной энтропии в сплаве $\text{Mn}_{1.9}\text{Cu}_{0.1}\text{Sb}$ приведена на рис. 6. Максимальное значение изменения магнитной энтропии наблюдается при температуре ~ 70 К.

В результате проведенных исследований было обнаружено, что при изменении магнитного поля от 0 до 10 Тл максимальное изменение маг-

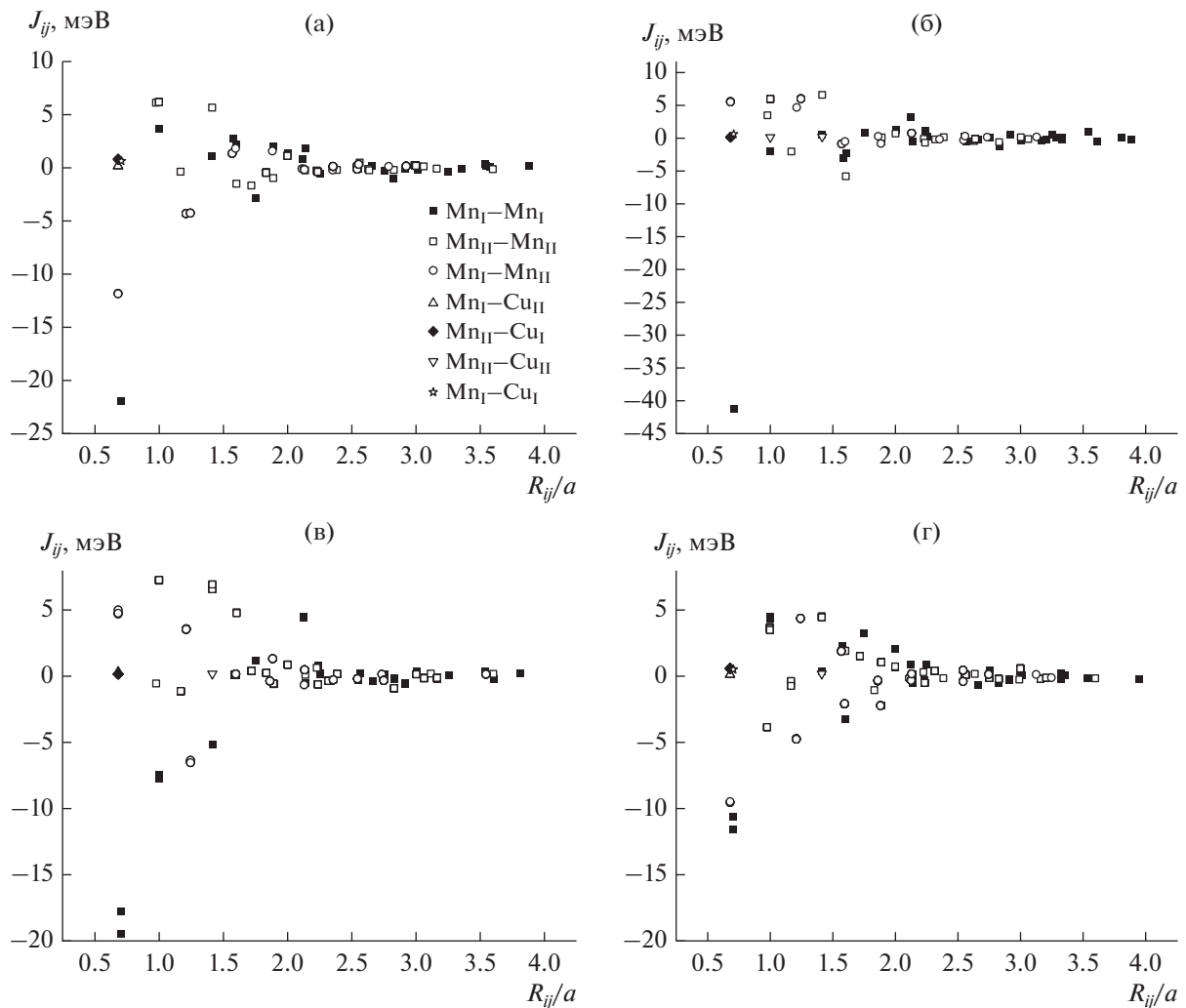


Рис. 4. Зависимость межатомных обменных интегралов J_{ij} в $Mn_{1.9}Cu_{0.1}Sb$ от расстояния R_{ij}/a для рассмотренных магнитных структур: FM (а), FIM (б), AF1 (в), AF2 (г).

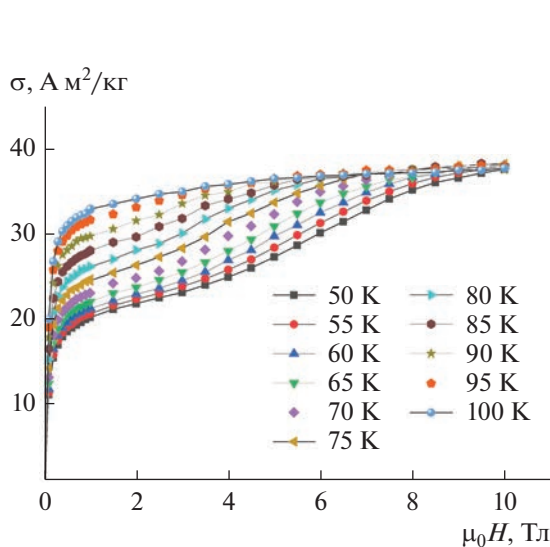


Рис. 5. Полевые зависимости намагниченности образца $Mn_{1.9}Cu_{0.1}Sb$ при изменении индукции магнитного поля от 0 до 10 Тл.

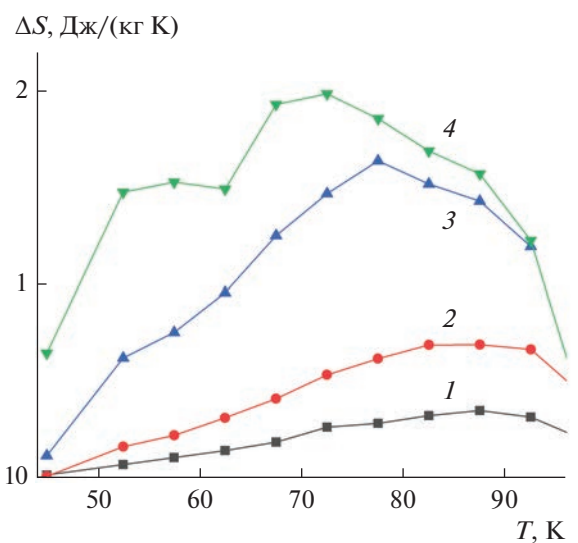


Рис. 6. Зависимость изменения магнитной энтропии в сплаве $Mn_{1.9}Cu_{0.1}Sb$ при различных магнитных полях: $\Delta B = 0 \dots 1$ (1), $0 \dots 2$ (2), $0 \dots 5$ (3), $0 \dots 10$ Тл (4).

Таблица 1. Влияние параметров решетки и типа магнитной структуры на межатомные обменные взаимодействия J_{ij} при различных значениях параметров a и c

Структура	R_{ij}/a	J_{ij} , мЭВ							
		$a = 4.078 \text{ \AA},$ $c = 6.539 \text{ \AA}$				$a = 4.05 \text{ \AA},$ $c = 6.494 \text{ \AA}$		$a = 4.0 \text{ \AA},$ $c = 6.414 \text{ \AA}$	
		FM	FIM	AF1	AF2	FIM	AF1	FIM	AF1
Mn _I –Mn _{II}	0.682	–11.9	5.6	5.1	–9.5	6.4	5.6	6.7	6.5
Mn _I –Mn _I	0.707	–21.9	–41.3	–19.5	–11.6	–36.9	–17.1	–31.2	–18.8
Mn _{II} –Mn _{II}	0.977	6.1	3.5	–0.5	–3.8	4.2	–0.8	6.3	–2.3
Mn _I –Mn _I	1.0	3.7	–2.0	–7.3	4.4	–2.2	–7.4	–1.5	7.5
Mn _{II} –Mn _{II}	1.0	6.2	6.0	7.2	3.6	5.9	7.3	5.9	–6.4
Mn _I –Mn _{II}	1.211	–4.3	4.7	3.6	–4.7	4.1	3.2	3.2	2.6
Mn _I –Mn _{II}	1.244	–4.3	6.0	–6.5	4.4	6.2	–7.0	6.2	–8.0
Mn _{II} –Mn _{II}	1.414	5.6	6.6	6.6	4.5	7.3	7.4	8.5	8.9
									–8.7*

Примечание. Сравнение полных энергий магнитных структур при основных параметрах кристаллической решетки ($a = 4.078 \text{ \AA}$, $c = 6.539 \text{ \AA}$) показывает, что основным магнитным состоянием является ферримагнитное (FIM), а остальные состояния лежат выше по энергии на 90 (FM), 134 (AF1) и 779 мЭВ (AF2) соответственно (табл. 1). *При большом сжатии в структуре AF1 обнаружено “расщепление” обменного взаимодействия Mn_I–Mn_{II}, являющееся признаком негеизенберговской зависимости обмена от взаимной ориентации спинов.

нитной энтропии для сплава Mn_{1,9}Cu_{0,1}Sb составляет ~2 Дж/кг К.

ных исследований (проект № Т20Р-204) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-58-00059).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных экспериментальных исследований установлено наличие относительно резкого уменьшения намагниченности в области 100 К, которое согласно проведенным первопринципным расчетам можно интерпретировать как переходы антиферромагнетизм–ферримагнетизм.

Наличие магнитного фазового перехода из ферримагнитного в антиферромагнитное состояние ($\Phi \leftrightarrow \text{AF}$) приводит к появлению обратного магнитокалорического эффекта, который, в отличие от ряда других соединений [15], сохраняется в магнитных полях вплоть до 10 Тл, что делает перспективным использование Mn_{1,9}Cu_{0,1}Sb в качестве рабочего тела для магнитных рефрижераторов.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаменталь-

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shen Q., Batashev I., Zhang F. et al. // J. Alloys Compound. 2021. V. 866. Article No. 158963. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158963>
2. Zhang H., Gimaev R., Kovalev B. et al. // Physica B: Cond. Matt. 2019. V. 558. P. 65. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.01.035>
3. Рыжковский В.М. // Металлы. 2001. № 3. С. 59.
4. Zhang Y.Q., Zhang Z.D., Xiong D.K. et al. // J. Appl. Phys. 2003. V. 94. № 7. P. 4726. <https://doi.org/10.1063/1.1608468>
5. Matsumoto Y., Orihashi H., Matsubayashi K. et al. // IEEE Trans. 2014. V. MAG-50. № 1. Pt. 1. Article No. 1000704. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2013.2279536>
6. Matsumoto Y., Matsubayashi K., Uwatoko Y. et al. // AIP Conf. Proc. 2015. V. 1763. № 2. P. 020005. <https://doi.org/10.1063/1.4961338>
7. Pankratov N.Yu., Mitsiuk V.I., Ryzhkovskii V.M., Nikitin S.A. // J. Magn. Magn. Mater. 2019. V. 470. P. 46. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.06.035>
8. Wolf J.D., Hanlon J.E. // J. Appl. Phys. 1961. V. 32. № 12. P. 2584. <https://doi.org/10.1063/1.1728358>

9. Митюк В.И., Римский Г.С., Коледов В.В. и др. // ФТТ. 2021. Т.63. № 12. С. 2082.
<https://doi.org/10.21883/FTT.2021.12.51669.153-2>
10. Ebert H., Kodderitzsch D., Minar J. Munich SPRKKR package, version 8.6. 41 p. München: Ludwig-Maximilians Universität, 2010 <https://www.ebert.cup.uni-muenchen.de/sprkkkr>.
11. Ebert H., Kodderitzsch D., Minar J. // Rep. Prog. Phys. 2011. V. 74. № 9. Article No. 096501.
12. Vosko S.H., Wilk L. // Phys. Rev. B. 1980. V. 22. № 8. P. 3812.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.22.3812>
13. Liechtenstein A.I., Katsnelson M.I., Antropov V.P., Gubanov V.A. // J. Magn. Magn. Mater. 1987. V. 67. P. 65.
[https://doi.org/10.1016/0304-8853\(87\)90721-9](https://doi.org/10.1016/0304-8853(87)90721-9)
14. Вальков В.И., Головчан А.В. // ФНТ. 2008. Т. 34. № 1. С. 53.
15. Королев К.А., Сиваченко А.П., Грибанов И.Ф. и др. // Челябинский физ.-мат. журн. 2020. Т. 5. № 4. С. 569.
<https://doi.org/10.47475/2500-0101-2020-15416>
16. Рыжковский В.М., Глазков В.П., Гончаров В.С. и др. // ФТТ. 2002. Т. 44. № 12. С. 2178.

**К 90-ЛЕТИЮ
ВЛАДИМИРА ГРИГОРЬЕВИЧА ШАВРОВА**

УДК 538.91

**ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА
ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ Fe–Pt**

© 2023 г. О. О. Павлухина^а*, В. В. Соколовский^а, В. Д. Бучельников^а

^а Челябинский государственный университет,
ул. Братьев Кашириных, 129, корп. 1, Челябинск, 454001 Российская Федерация

*E-mail: pavluhinaoo@mail.ru

Поступила в редакцию 19.09.2022 г.

После доработки 14.10.2022 г.

Принята к публикации 21.10.2022 г.

Исследованы свойства основного состояния и электронная структура сплавов Fe_2PtZ ($Z = \text{Ga}, \text{In}, \text{Ge}, \text{Si}, \text{Sn}, \text{Al}$) и $\text{FeRh}_{1-x}\text{Pt}_x$ в рамках теории функционала плотности, реализованной в программном пакете VASP. Получены плотности электронных состояний для сплавов Fe_2PtZ и FePt . Показано, что в сплавах Fe_2PtIn и FePt наблюдаются высокие значения спиновой поляризации. Получено, что с увеличением концентрации платины шахматная антиферромагнитная спиновая конфигурация становится неустойчивой и в области концентраций выше 0.625 выгодной становится антиферромагнитная конфигурация с послойным чередованием направлений магнитных моментов. Найдено, что при дальнейшем увеличении концентрации платины наблюдается ферромагнитная фаза.

DOI: 10.31857/S0033849423040101, EDN: PFYBCF

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы Гейслера, а также сплавы на основе Fe–Pt и Fe–Rh обладают рядом уникальных функциональных свойств, что открывает возможность их практического применения в устройствах магнитной записи, магнитного охлаждения и спинтроники [1–3].

В работах [1, 4] исследована структура и свойства сплавов Fe_3Pt . Данные сплавы являются перспективными для технологии магнитной записи. В работе [4] приводятся плотности электронных состояний для сплава Fe_3Pt , а также показано, что в основном состоянии выгодна ферромагнитная (FM) фаза. Сплавы FePt с эквиатомным составом также являются перспективными для исследований благодаря большим значениям магнитокристаллической анизотропии. Пленки из этих сплавов просты в изготовлении и являются химически стабильными, такие материалы могут быть использованы в устройствах магнитооптической записи и магнитной записи с высокой плотностью [5, 6]. Известно, что на структуру и свойства сплавов Fe–Rh может повлиять не только изменение внешних параметров, таких как давление, деформация и магнитное поле [7–9], но и замещение атомов в составе сплавов. Так, в работе [10] экспериментально исследованы магнитные свойства и фазовые переходы в сплавах Fe–Rh–Pt. С помощью метода дифракции рентгеновских лучей по-

лучено, что сплавы $\text{FeRh}_{1-x}\text{Pt}_x$ с концентрацией $x \leq 0.1$ имеют кубическую структуру, дальнейшее замещение атомов Rh на Pt приводит к формированию тетрагональной структуры. В работе [10] также отмечено, что замещение атомов Rh приводит к увеличению отношения степени тетрагональности c/a . Работа [11] посвящена изучению сплавов $\text{FeRh}_{1-x}\text{Pt}_x$ с концентрацией $0.7 \leq x \leq 0.75$ с помощью дифракции рентгеновских лучей, мессбауэровской спектроскопии и магнитометрии. Показано, что линии переходов на фазовой диаграмме, построенной в переменных концентрация–температура, антиферромагнитная конфигурация (AFM) – парамагнитная конфигурация (PM), AFM-FM и FM-PM пересекаются в точке $x = 0.715$. Эквиатомный сплав FeRh обладает структурой типа CsCl, где каждый атом Rh расположен в центре куба, а атомы Fe – на вершинах куба. При низкой температуре данный сплав находится в AFM-состоянии, при температуре, близкой к 350 К, происходит метамагнитный фазовый переход в FM-состояние, где наблюдается коллинеарное упорядочение магнитных моментов атомов Fe и Rh [12]. Метамагнитный фазовый переход из AFM- в FM-фазу сопровождается объемным расширением кристаллической структуры примерно на 1% [13]. Также необходимо отметить, что сплавы с почти эквиатомным составом на основе Fe–Rh зарекомендовали себя как перспективные материалы для магнитного охлажде-

ния и обладают рекордно большими значениями магнитокалорического эффекта (МКЭ) среди всех соединений [14]. Например, в работах [3, 15] исследованы магнитокалорические свойства сплавов $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ прямым методом. Значение МКЭ составило около 13 К в поле 2 Т. В работе [16] также проведены исследования МКЭ в сплавах $\text{Fe}_{48}\text{Rh}_{52}$. Значение МКЭ составило около 20 К в поле 0.8 Т. Интерес к исследованиям МКЭ обусловлен потребностью в материалах, обладающих высокими значениями МКЭ для создания охлаждающих устройств, в которых такие материалы могут выступать в роли рабочего тела магнитного охлаждающего устройства.

Наряду с экспериментальными исследованиями интерес представляют теоретические исследования сплавов на основе Fe–Rh и Fe–Pt, в частности, первопринципными методами [17–20]. Так, в работе [21] исследованы структура и магнитные свойства сплавов $\text{FeRh}_{1-x}\text{Z}_x$ ($Z = \text{Mn}, \text{Pt}$) при концентрации третьего элемента в пределах $0 \leq x \leq 0.375$. Исследованы различные магнитные конфигурации (FM и две AFM), показано, что для сплавов, содержащих Pt, AFM-конфигурация с шахматным упорядочением электронных спинов является энергетически выгодной.

Сплавы Гейслера являются перспективными для применения в устройствах магнитного охлаждения, спинтроники и т.д., благодаря таким уникальным свойствам, как полуметаллическость, большой МКЭ, сверхупругость, магнитоиндуцируемые деформации и др. [22–24]. Одним из наиболее перспективных направлений применения сплавов Гейслера является спинтроника, так как ряд сплавов демонстрируют высокую спиновую поляризацию на плотности электронных состояний вблизи уровня Ферми. В работе авторов [22] исследованы магнитные свойства и электронная структура сплавов Гейслера Fe_2YSi ($Y = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$). Показано, что сплав Fe_2MnSi является полуметаллическим ферромагнетиком с величиной щели 0.42 эВ, сплав Fe_2MnSi также демонстрирует полуметаллические свойства в ферромагнитном состоянии.

Цель данной работы – теоретически исследовать свойства основного состояния и зонной структуры сплавов Гейслера Fe_2PtZ (где $Z = \text{Ga}, \text{In}, \text{Ge}, \text{Si}, \text{Sn}, \text{Al}$) и $\text{FeRh}_{1-x}\text{Pt}_x$ ($x = 0, 0.125, 0.25,$

$0.375, 0.5, 0.625, 0.75, 0.875, 1$) с применением первопринципных методов.

1. ДЕТАЛИ РАСЧЕТОВ

Исследования сплавов Fe_2PtZ и $\text{FeRh}_{1-x}\text{Pt}_x$ выполнены с помощью теории функционала плотности, реализованной в программном пакете VASP [25], в рамках приближения обобщенного градиента (GGA) в формулировке Пердюю, Бурка и Эрнзерхофа (Perdew, Burke, Ernzerhof – PBE) [26]. В расчетах был использован метод проекционных присоединенных волн PAW (projector augmented wave) [27]. Энергия обрезания плоских волн составила 400 эВ. Число k -точек в первой зоне Бриллюэна было выбрано в виде сетки $12 \times 12 \times 12$, полученной с помощью схемы Монхорста–Пака. Параметры для всех исследованных структур вычислены на 16-атомной ячейке для ферромагнитного, и трех видов антиферромагнитных состояний AFM-I, AFM-II и AFM-III (AFM-I-состояние представляет собой структуру с послойным чередованием направления магнитных моментов в плоскости (001); в AFM-II-структуре ориентация магнитных моментов располагается в шахматном порядке; в AFM-III-состоянии послойно чередуются направления магнитных моментов в плоскости (110)). В результате структурной оптимизации определены энергии основного состояния исследуемых сплавов для всех описанных выше магнитных конфигураций. Получено, что магнитная конфигурация AFM-I является невыгодной для всех исследуемых сплавов, поэтому в дальнейшем данные о конфигурации AFM-I не приводятся. Остальные исследуемые магнитные конфигурации представлены на рис. 1. В связи с тем, что сплавы Гейслера могут кристаллизоваться в кубические структуры различных пространственных групп, в работе были рассмотрены прямая (L_{21} , пространственная группа 225) и инверсная (X_A , пространственная группа 216) решетки сплавов Гейслера (рис. 2).

Для оценки возможной сегрегации соединений $\text{FeRh}_{1-x}\text{Pt}_x$ на первом этапе проводилась оценка энергии основного состояния для всех исследуемых двух- и трехкомпонентных сплавов, а затем оценивалась стабильность сплавов относительно распада на отдельные компоненты.

В работе были также рассчитаны плотности электронных состояний для исследуемых сплавов. Значения спиновой поляризации определяли по формуле

$$P = (N\uparrow(E_F) - N\downarrow(E_F)) / (N\uparrow(E_F) + N\downarrow(E_F)) \times 100\%,$$

где $N\uparrow(E_F)$ и $N\downarrow(E_F)$ – плотность электронных состояний на уровне Ферми для направлений спина вверх и вниз соответственно.

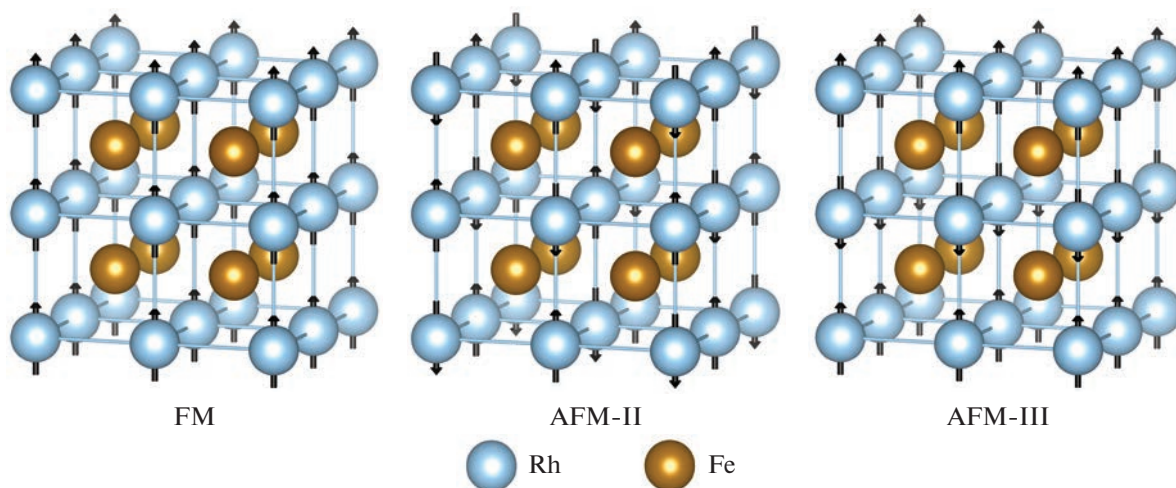


Рис. 1. Магнитные спиновые конфигурации: ферромагнитная FM и два типа антиферромагнитных, AFM-II и AFM-III.

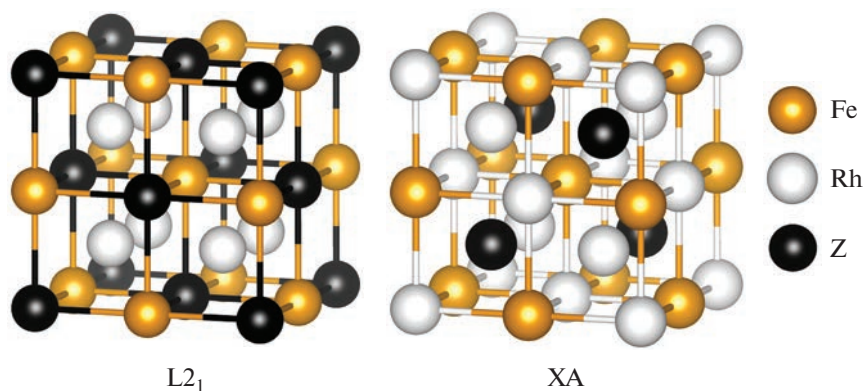


Рис. 2. Два типа кубических решеток, сплавов Гейслера: $L2_1$ (пространственная группа 225) и XA (пространственная группа 216).

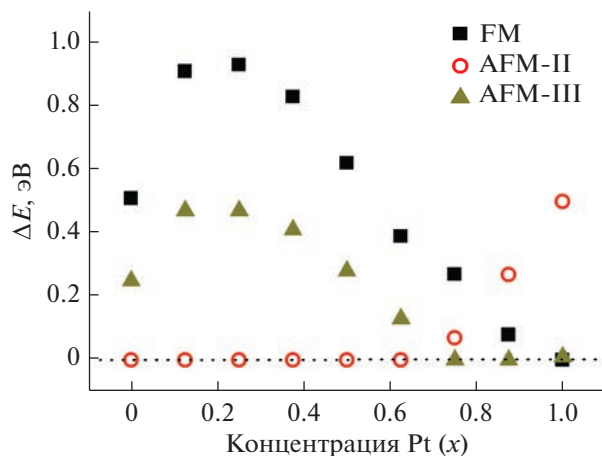


Рис. 3. Энергии основного состояния сплавов $FeRh_{1-x}Pt_x$, вычисленные относительно энергии выгодной спиновой конфигурации.

2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 3 представлены энергии основного состояния для сплавов $FeRh_{1-x}Pt_x$, вычисленные относительно энергии выгодной спиновой конфигурации для заданного значения концентрации платины. Получено, что антиферромагнитная спиновая конфигурация AFM-II является энергетически выгодной для сплавов $FeRh_{1-x}Pt_x$ с концентрацией платины в пределах $0 \leq x \leq 0.625$, далее при увеличении концентрации платины выгодной становится конфигурация AFM-III, а для сплава FePt выгодна FM-конфигурация. Для сплавов Pt_2FeZ получено, что спиновая FM-конфигурация и кристаллическая структура XA являются энергетически выгодными. В качестве примера на рис. 4 представлены зависимости энергии кристаллической решетки от ее параметра для сплава Гейслера Fe_2PtSi . В табл. 1 приведены дан-

ные об энергии и равновесных параметрах решетки, полных и частичных магнитных моментов сплавов Гейслера Fe_2PtZ для ферромагнитной конфигурации. Для сплавов $FeRh_{1-x}Pt_x$ также были рассчитаны равновесные параметры и зависимость энергии решеток от степени тетрагонального искажения. Согласно расчетам, параметр решетки и степень тетрагональности для сплава $FePt$ составляют $a = 2.73 \text{ \AA}$ и $c/a = 1.38$. Данные значения согласуются с экспериментальными ($c/a = 1.359$ [10]) и теоретическими данными ($c/a = 1.39$ [28]). Для сплавов $FeRh_{0.125}Pt_{0.875}$ и $FeRh_{0.25}Pt_{0.75}$, в которых энергетически выгодной является магнитная конфигурация AFM-III, параметры решетки составляют 2.75 и 2.74 \AA соответственно, а параметр $c/a = 1.33$. Для серии сплавов $FeRh_{0.375}Pt_{0.625}$, $FeRh_{0.5}Pt_{0.5}$, $FeRh_{0.625}Pt_{0.375}$, $FeRh_{0.75}Pt_{0.25}$, $FeRh_{0.875}Pt_{0.125}$ с выгодной магнитной конфигурацией AFM-II параметры решетки близки к друг другу и примерно равны 2.76 \AA , тогда как степень тетрагональности принимает значения $c/a = 1.3, 1.3, 1.28, 1.27, 1.26$ соответственно. Как видно из полученных данных, для энергетически выгодных магнитных конфигураций параметр c/a уменьшается при уменьшении содержания Pt, что также согласуется с экспериментальными данными [10]. Для сплава $FeRh$ в энергетически выгодной магнитной конфигурации AFM-II равновесный параметр решетки составляет $a_0 = 2.99 \text{ \AA}$ (экспериментальные данные $a_0 = 2.986 \text{ \AA}$ [29], теоретические данные $a_0 = 2.99 \text{ \AA}$ [30]).

С целью исследования устойчивости сплавов $FeRh_{1-x}Pt_x$ рассчитана их энергия формирования как разность между полной энергией для каждого сплава и энергий чистых элементов, входящих в состав, в соответствии с их концентрацией. Положительное значение энергии формирования указывает на то, что сплав нестабилен, т.е. такой сплав не может образоваться в условиях равнове-

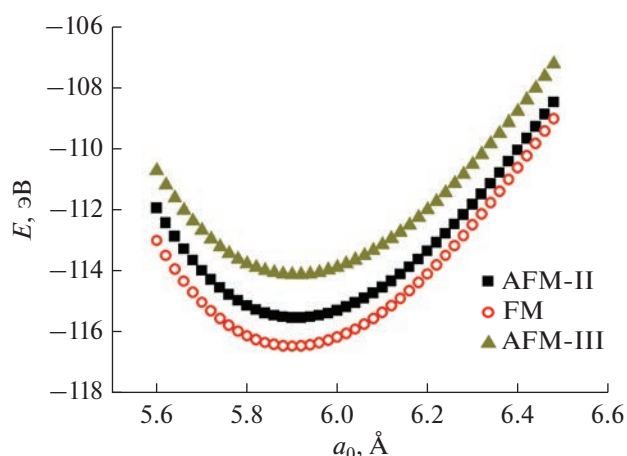


Рис. 4. Зависимость энергии сплава Гейслера Fe_2PtSi от параметра решетки.

сия. Полученные нами значения энергии формирования для всех исследуемых сплавов оказались ниже нуля, что свидетельствует о том, что сплавы стабильны относительно распада на элементарные составляющие.

Для оценки полуметаллических свойств рассчитаны плотности электронных состояний для сплавов, в которых выгодно FM-упорядочение. Плотности электронных состояний и величина спиновой поляризации для сплавов Гейслера Fe_2PtZ представлены на рис. 5. Кроме того, спиновая поляризация была рассчитана для сплава $FePt$, ее величина составила $P \approx 80\%$.

Из представленных на рис. 5 данных можно сделать вывод о том, что наиболее перспективными сплавами для спинтроники являются Fe_2PtIn и $FePt$, обладающие наибольшими значениями спиновой поляризации. Из рис. 5 также следует, что сплав Fe_2PtSi имеет щель вблизи уровня Фер-

Таблица 1. Энергия и равновесные параметры решетки, полные и частичные магнитные моменты сплавов Гейслера Fe_2RhZ для FM-конфигурации

Сплав	E , эВ/яч	a_0 , А	μ_{tot} , $\mu_B/\text{ф.ед.}$	μ_{Fe} , $\mu_B/\text{атом}$	μ_{Pt} , $\mu_B/\text{атом}$	μ_Z , $\mu_B/\text{атом}$
Fe_2PtAl	-112.14	5.95	5.029	2.436	0.193	-0.026
Fe_2PtGa	-105.98	5.98	5.143	2.5	0.191	-0.048
Fe_2PtGe	-110.70	6.16	5.128	2.506	0.177	-0.062
Fe_2PtIn	-102.61	6.55	5.839	2.899	0.186	-0.147
Fe_2PtSn	-106.73	6.24	5.370	2.622	0.178	-0.051
Fe_2PtSi	-116.45	5.89	5.103	2.442	0.226	-0.006

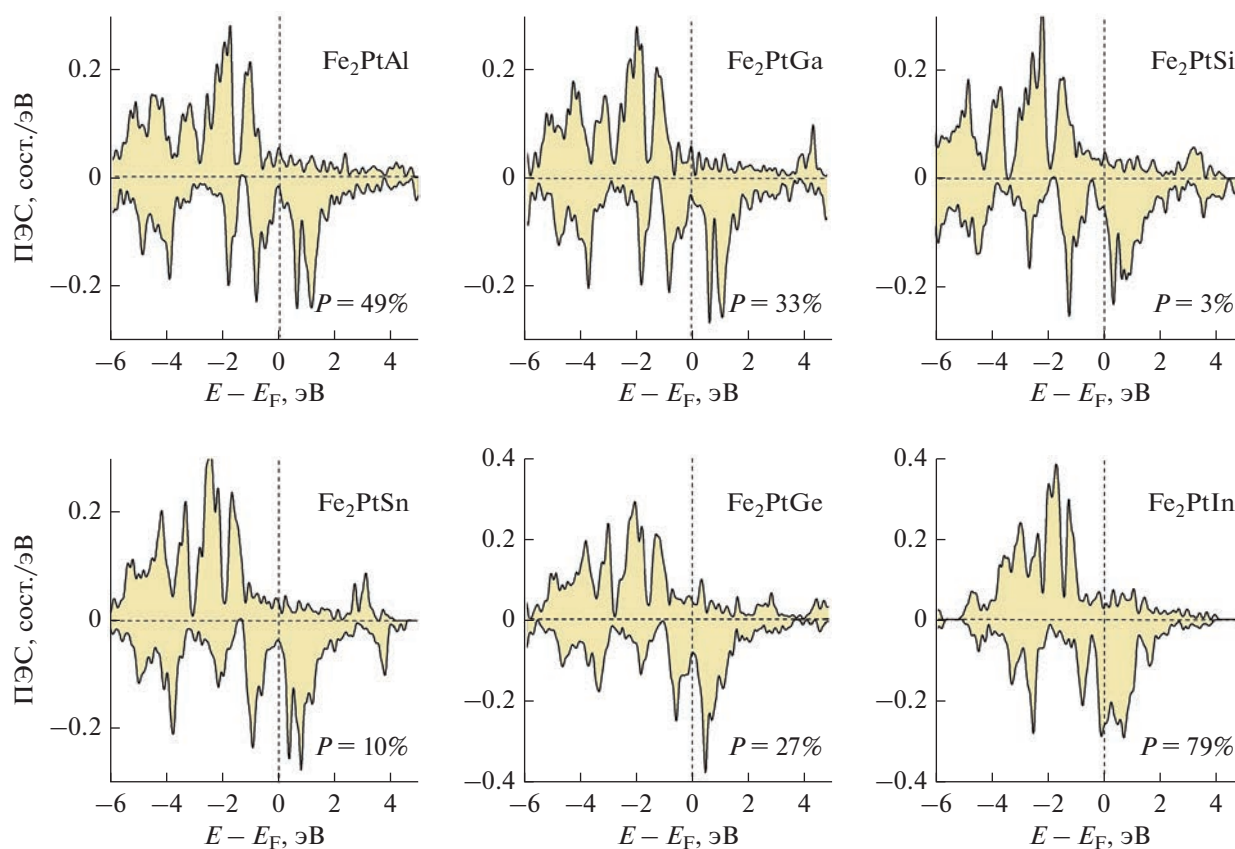


Рис. 5. Плотности электронных состояний (ПЭС) и величина спиновой поляризации (P) для шести сплавов Гейслера Fe_2PtZ .

ми. Для получения 100%-ной поляризации в данном сплаве можно ее сдвинуть на уровень Ферми путем приложения давления или путем допирования сплава четвертым элементом. Так, например, в работе [31] показано, что для сплавов Co_2XZ приложенное давление может менять положение щели вблизи уровня Ферми.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе теоретически исследованы свойства основного состояния сплавов Fe_2PtZ и $\text{FeRh}_{1-x}\text{Pt}_x$. Полученные значения параметров решетки для сплавов FePt и FeRh хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными. Показано, что все сплавы стабильны относительно распада на элементарные составляющие при 0 К. Сплавы Fe_2PtIn и FePt демонстрируют наибольшие значения спиновой поляризации. Повысить степень поляризации сплавов возможно за счет воздействия давления или допирования четвертым элементом. Рассмотренные соединения могут быть перспективны для применения в области спинтроники, в связи с этим представляет интерес их дальнейшее изучение.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-12-20032, расчеты свойств сплавов Гейслера), в рамках государственного задания № 075-01493-23-00 (расчеты свойств сплавов $\text{FeRh}_{1-x}\text{Pt}_x$), а также при поддержке Фонда перспективных научных исследований ФГБОУ ВО «ЧелГУ» (расчеты фазовой стабильности).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kim K.J., Lee S.J., Wiener T.A., Lynch D.W. // J. Appl. Phys. 2001. V. 89. № 1. P. 244. <https://doi.org/10.1063/1.1331064>
2. Thiele J.-U., Maat S., Fullerton E.E. // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 82. № 17. P. 2859. <https://doi.org/10.1063/1.1571232>
3. Annaorazov M.P., Asatryan K.A., Myalikgulyev G. et al. // Cryogenics. 1992. V. 32. № 10. P. 867. [https://doi.org/10.1016/0011-2275\(92\)90352-B](https://doi.org/10.1016/0011-2275(92)90352-B)

4. Duplessis R.R., Stern R.A., Mac Laren J.M. // J. Appl. Phys. 2004. V. 95. № 11. P. 6589.
<https://doi.org/10.1063/1.1652422>
5. Coffey K.R., Parker M.A., Howard J.K. // IEEE Trans. Magn. 1995. V. 31. № 6. P. 2737.
<https://doi.org/10.1109/20.490108>
6. Weller D., Parker G., Mosendz O. et al. // J. Vac. Sci. Technol. 2016. V. 34. № 6. P. 060801.
<https://doi.org/10.1116/1.4965980>
7. Manekar M., Roy S. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2011. V. 44. № 24. P. 242001.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/24/242001>
8. Kuncser V., Nicula R., Ponkratz U. et al. // J. Alloys Compound. 2005. V. 386. № 1. P. 8.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.04.139>
9. Chirkova A., Volegov A.S., Neznakhin D.S. et al. // Solid State Phenom. 2012. V. 190. P. 299.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.190.299>
10. Yuasa S., Miyajima H. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sec. B. 1993. V. 76. № 1–4. P. 71.
[https://doi.org/10.1016/0168-583X\(93\)95136-S](https://doi.org/10.1016/0168-583X(93)95136-S)
11. Takizawa K., Ono T., Miyajima H. // J. Magn. Magn. Mater. 2001. V. 226. P. 572.
[https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(00\)01296-8](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(00)01296-8)
12. Kouvel J.S., Hartelius C.C. // J. Appl. Phys. 1962. V. 33. № 3. P. 1343.
<https://doi.org/10.1063/1.1728721>
13. Ibarra M.R., Algarabel P.A. // Phys. Rev. B. 50 1994. V. 50. № 6. P. 4196.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.4196>
14. Nikitin S.A., Myaligulyev G., Tishin A.M. et al. // Phys. Lett. A. 1990. V. 148. № 6–7. P. 363.
[https://doi.org/10.1016/0375-9601\(90\)90819-A](https://doi.org/10.1016/0375-9601(90)90819-A)
15. Chirkova A., Skokov K.P., Schultz L. et al. // Acta Mater. 2016. V. 106. P. 15.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.11.054>
16. Aliev A.M., Batdalov A.B., Khanov L.N. et al. // Appl. Phys. Lett. 2016. V. 109. № 20. P. 202407.
<https://doi.org/10.1063/1.4968241>
17. Pavlukhina O.O., Sokolovskiy V.V., Buchelnikov V.D. // Mater. Today: Proc. 2017. V. 4. № 3. P. 4642.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.04.044>
18. Павлухина О.О., Соколовский В.В. Бучельников В.Д., Загребин М.А. // ФТТ. 2018. Т. 60. № 6. С. 1122.
<https://doi.org/10.21883/FTT.2018.06.45986.18M>
19. Ostanin S., Razez S.S.A., Staunton J.B. et al. // J. Appl. Phys. 2003. V. 93. № 1. P. 453.
<https://doi.org/10.1063/1.1523147>
20. Pavlukhina O.O., Sokolovskiy V.V., Buchelnikov V.D., Zagrebina M.A. // J. Magn. Magn. Mater. 2019. V. 476. P. 325.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.12.095>
21. Pavlukhina O.O., Sokolovskiy V.V., Zagrebina M.A., Buchelnikov V.D. // J. Magn. Magn. Mater. 2019. V. 470. P. 69.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.11.052>
22. Hongzhi L., Zhiyong Z., Li M. et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2007. V. 40. № 22. P. 7121.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/40/22/039>
23. Mendonca A.A., Ghivelder L., Jurado J.F., Gomes A.M. // J. Magn. Magn. Mater. 2020. V. 531. Article No. 167965.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.167965>
24. Pavlukhina O.O., Buchelnikov V.D., Sokolovskiy V.V. // Mat. Sci. Forum. 2016. V. 845. P. 138.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.845.138>
25. Kresse G., Furthmuller J. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. № 16. P. 11169.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>
26. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. № 18. P. 3865.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
27. Kresse G., Joubert D. // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. № 3. P. 1758.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758>
28. Zotov N. // Intermetallics. 2008. V. 16. № 1. P. 113.
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2007.08.006>
29. Shirane G., Nathans R., Chen C.W. // Phys. Rev. 1964. V. 134. № 6A. P. A1547.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.134.A1547>
30. Belov M.P., Syzdykova A.B., Abrikosov I.A. // Phys. Rev. B. 2020. V. 101. № 13. P. 134303.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.134303>
31. Zagrebina M.A., Sokolovskiy V.V., Buchelnikov V.D. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2016. V. 49. № 35. Article No. 355004.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/49/35/355004>

**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.

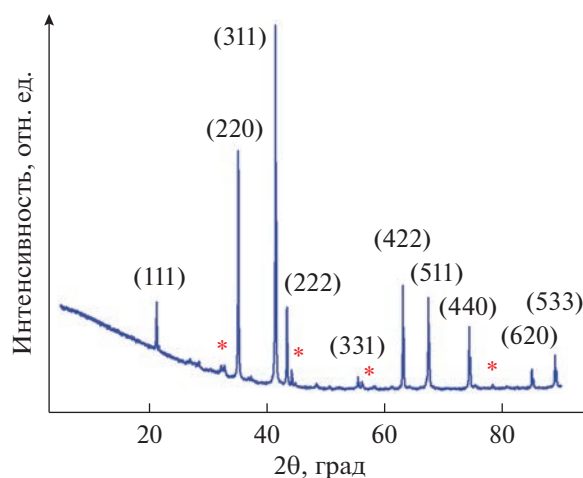


Рис. 1. Рентгенограмма образца сплава $GdNi_2$ (сплошная кривая) и примесной фазы $GdNi$ (звездочки).

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



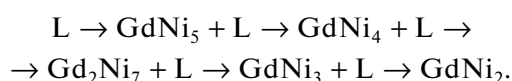
Рис. 2. Электронная микроскопия шлифа образца сплава GdNi₂.

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

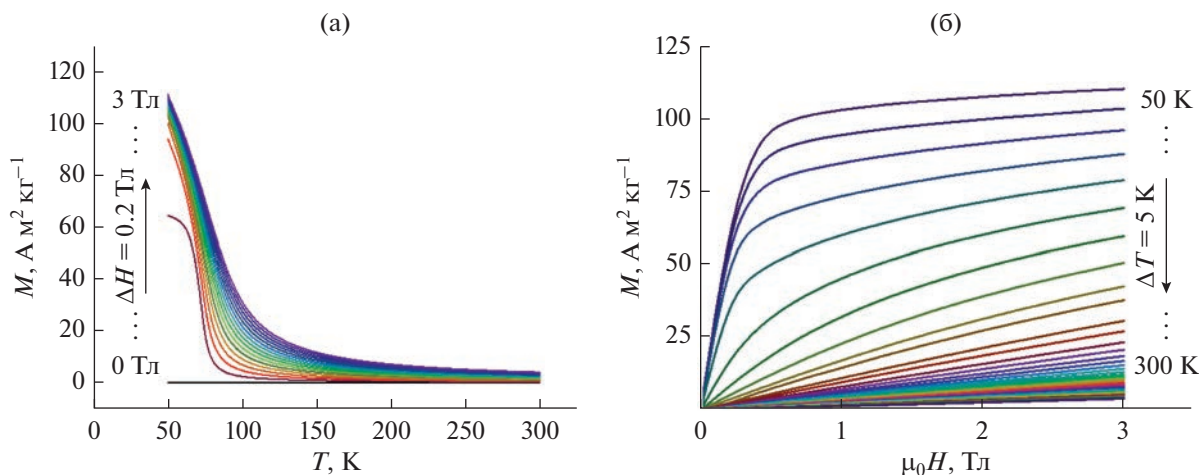


Рис. 3. Температурные (а) и полевые (б) зависимости намагниченности сплава GdNi₂.

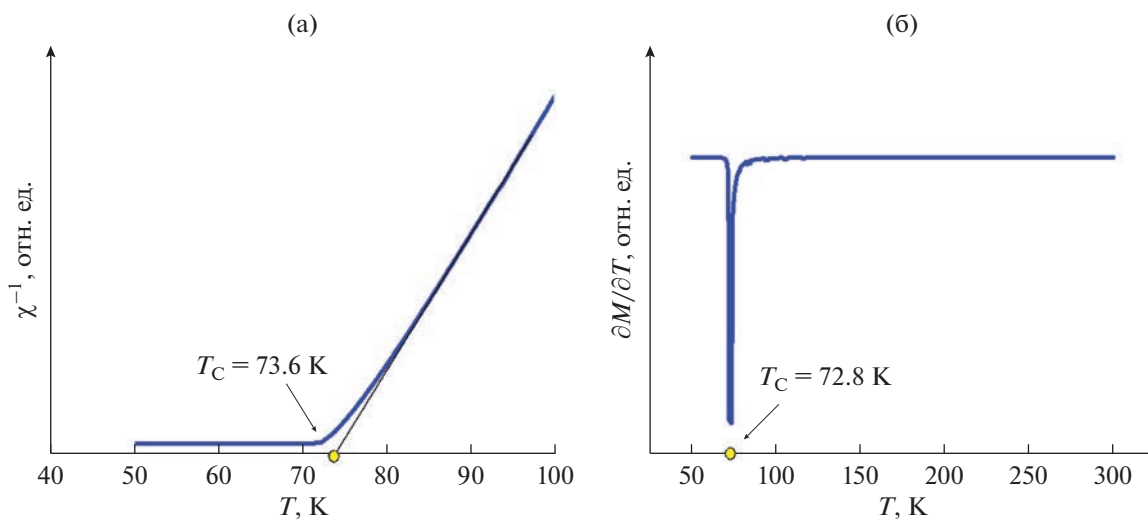


Рис. 4. Температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости (а) и первой производной намагниченности по температуре (б) сплава GdNi₂.

GdNi₂ при $T = 50$ К в поле 3 Тл равно $110.7 \text{ A m}^2/\text{кг}$, 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

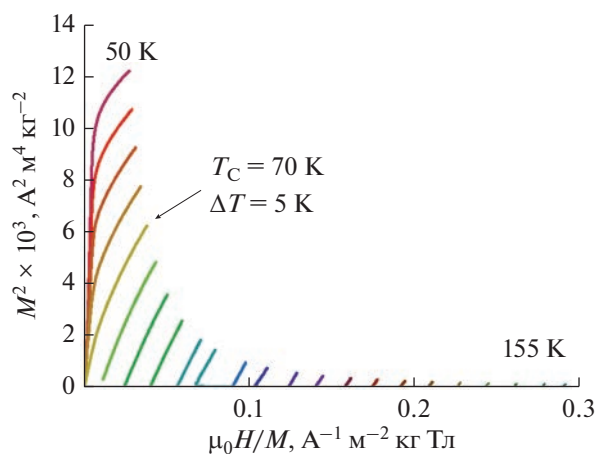


Рис. 5. Кривые Белова–Аррота для сплава GdNi₂.

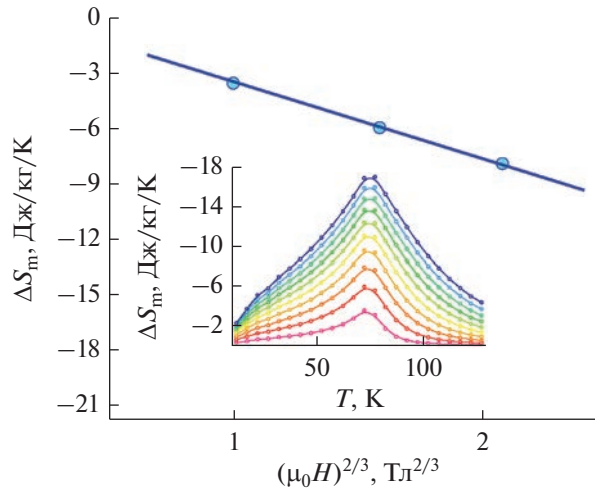


Рис. 6. Зависимость изменения магнитной энтропии для сплава GdNi_2 от магнитного поля в степени $2/3$ (сплошная линия). На вставке – температурная зависимость изменения магнитной энтропии в разных магнитных полях из работы [24]: от 1 до 10 Тл (снизу вверх).

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

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

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

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 $\Delta T_{ad} = 15$ К в импульсном магнитном поле 50 Тл, что является довольно высоким

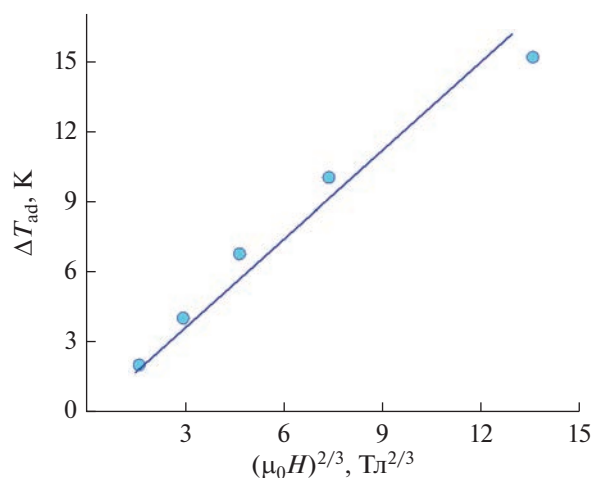


Рис. 7. Зависимость адиабатического изменения температуры в сплаве $GdNi_2$ при начальной температуре $T_0 = 77$ К от величины импульсного магнитного поля в степени $2/3$.

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 $GdNi_2$ 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., Колецов 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>

К 90-ЛЕТИЮ
ВЛАДИМИРА ГРИГОРЬЕВИЧА ШАВРОВА

УДК 537.622.6

МАГНИТООПТИЧЕСКАЯ ВИЗУАЛИЗАЦИЯ МАГНИТНЫХ ФАЗ
В ЭПИТАКСИАЛЬНОЙ ПЛЕНКЕ ФЕРРИТА-ГРАНАТА
ВБЛИЗИ ТОЧКИ КОМПЕНСАЦИИ

© 2023 г. П. М. Ветошко^а, В. Н. Бержанский^б, С. Н. Полулях^б, Д. А. Суслов^{а, *},
А. В. Маширов^а, В. Г. Шавров^а, Е. И. Павлюк^б

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

^б Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского,
просп. Академика Вернадского, 4, Симферополь, 295007 Российская Федерация

*E-mail: sda_53@mail.ru

Поступила в редакцию 20.09.2022 г.

После доработки 03.10.2022 г.

Принята к публикации 03.10.2022 г.

Описан метод магнитооптической визуализации магнитных фаз в ферримагнетиках в окрестности точки компенсации в латеральном градиенте температур. На примере пленок висмут-гадолиниевого феррита граната наблюдались зоны, соответствующие коллинеарной и неколлинеарной магнитным фазам, в зависимости от температуры и величины магнитного поля в диапазоне от 0 до 10 Тл.

DOI: 10.31857/S0033849423040149, EDN: PFZUCD

ВВЕДЕНИЕ

Среди магнитных материалов особое место занимают ферримагнетики с точкой компенсации [1]. Разный ход температурных зависимостей намагниченностей противоположно направленных магнитных подрешеток приводит к появлению в таких магнетиках особой температурной точки — точки компенсации, т.е. температуры, при которой спонтанная намагниченность материала обращается в ноль. Во внешнем магнитном поле в окрестности точки компенсации возникает неколлинеарная магнитная фаза, обусловленная скосом намагниченностей различных подрешеток [2, 3]. Возрождение интереса к материалам с магнитной точкой компенсации обусловлено как особенностями их спиновой динамики [4], так и новыми возможностями практических применений в спинтронике [5], сенсорике [6] и при их сверхбыстром перемагничивании [7].

К магнитным диэлектрикам, обладающим точкой компенсации, относятся редкоземельные ферриты-гранаты, содержащие парамагнитные ионы в додекаэдрической подрешетке. В частности, феррит-гранат гадолиния $Gd_3Fe_5O_{12}$ имеет точку компенсации $T_c \approx 287$ К. Намагниченность железа в этом соединении обусловлена сильным отрицательным обменом тетраэдрических и октаэдрических ионов Fe^{3+} . Магнитная подрешетка гадолиния

является “слабой” — обменные взаимодействия между ионами Gd^{3+} практически отсутствуют и намагниченность гадолиния обусловлена отрицательным обменом с ионами железа Fe^{3+} . При температурах, ниже точки компенсации, преобладает намагниченность подрешетки гадолиния, а выше точки компенсации — результирующая намагниченность железных подрешеток.

Экспериментальные исследования температурной зависимости намагниченности в таких соединениях связаны с проблемами, обусловленными малой по величине намагниченностью соединения вблизи точки компенсации. В случае эпитаксиальных пленок ферритов-гранатов дополнительные сложности возникают при использовании парамагнитной подложки, например, на основе гадолиний-галлиевого граната. Вместе с тем для исследования магнитных свойств эпитаксиальных пленок ферритов-гранатов широко применяются методы, в которых используется магнитооптический эффект Фарадея. При этом основной вклад в поворот плоскости поляризации линейно поляризованного света вносит подрешетка железа, и поэтому вкладом намагниченности гадолиния, в первом приближении, можно пренебречь.

Кроме того, при экспериментальном исследовании фазовых диаграмм подобных соединений в сильных магнитных полях возникают дополнительные сложности, связанные с возникновением

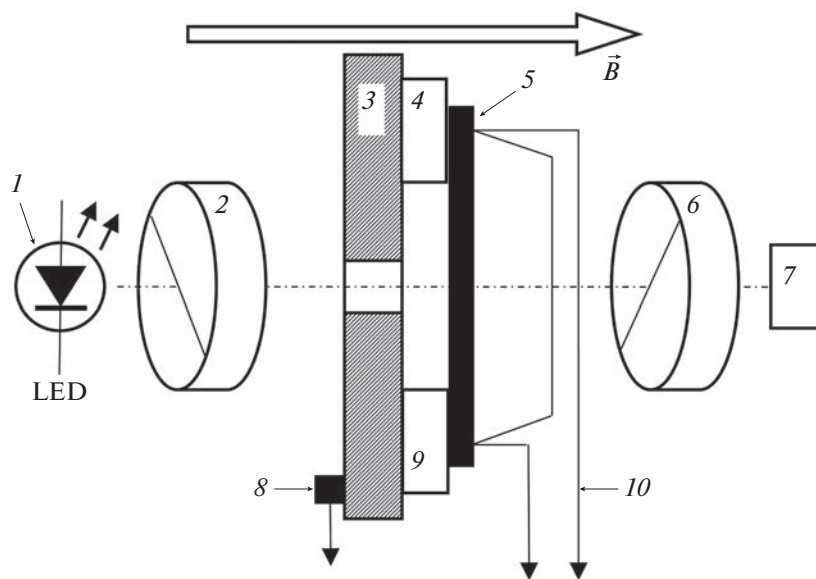


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – источник света (светодиод), 2 – поляризатор, 3 – термостатирующий столик, 4 – элемент Пельтье, 5 – исследуемый образец, 6 – анализатор, 7 – микроскоп, 8 – датчик температуры, 9 – элемент Пельтье, 10 – дифференциальная термопара.

ем и регистрацией неколлинеарных магнитных фаз в сравнительно узком температурном диапазоне.

В данной работе для визуализации магнитных фаз в тонких магнитных пленках предлагается подход, основанный на использовании магнитооптического эффекта Фарадея в специально сформированном температурном градиенте.

1. ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ УСТАНОВКИ

Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1. В установке используется термостатирующий столик, изготовленный из меди. Постоянная температура T обеспечивается термостатирующим устройством (термостатирующее устройство на рис. 1 не показано). На термостатирующем столике расположены два элемента Пельтье, обеспечивающих температуры T_1 и T_2 так, что $T_1 < T < T_2$. Исследуемый образец помещали на элементы Пельтье, в результате чего в плоскости образца имелась возможность сформировать градиент температур от 0 до 12°С.

Для магнитооптической визуализации распределения нормальной компоненты намагниченности в образце были использованы источник света, поляризатор, анализатор и микроскоп. Всю систему поместили в криостатирующую систему GFSG-510-2K-SCM10T-VTI29 (ООО “Криотрейд инжиниринг”) со сверхпроводящим магнитом, обеспечивающим магнитные поля до 10 Тл. По-

стоянное магнитное поле направлено нормально плоскости пленки.

2. ИССЛЕДУЕМЫЕ ОБРАЗЦЫ

Для проведения экспериментов использованы пленки висмут-гадолиниевого феррита граната состава $(\text{BiGd})_3(\text{FeAlGa})_5\text{O}_{12}$ толщиной 5 мкм, синтезированные методом жидкофазной компенсации на подложку $(\text{GdCa})_3(\text{GaMgZr})_5\text{O}_{12}$ граната ориентации (111). Висмут, ионы которого входят в редкоземельную подрешетку, усиливает фарадеевское вращение, несколько повышает температуру Кюри, но приводит к снижению температуры компенсации. Диамагнитное разбавление железа алюминием и галлием, наоборот, точку компенсации повышает. Исследование температурной зависимости величины фарадеевского вращения показало, что точка компенсации в этом образце равна $T_c \approx 342$ К. Анализ магнитного состояния пленки методом ферромагнитного резонанса (ФМР) показал, что пленка характеризуется магнитной анизотропией типа “легкая ось”.

Химический состав магнитных пленок (табл. 1) был определен методом электронно-зондового микроанализа с использованием сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM-6480LV с энергодисперсионным спектрометром INCA X-Maxn. Анализ проводили при ускоряющем напряжении 10 кВ и электрическом токе 1.4 нА. Стандартизация спектральных линий была произведена с использованием следующих стандартов: O – GdPO_4 , Sc – ScPO_4 , Fe – Fe, Se – PbSe ,

Таблица 1. Химический состав образцов

№ образца	Al	Cr	Fe	Cu	Ga	Gd	Pt	Bi	O	Gd + Bi	Fe + Ga + ..
1	0.029955	0.017973	4.221667	0.015976	0.561158	2.398402	0.105841	0.621068	12	3.019471	4.952571
2	0.041944	0.023968	4.202397	0.021971	0.571238	2.402796	0.105859	0.603196	12	3.005992	4.967377
3	0.039940	0.019970	4.213679	0.015976	0.579131	2.406639	0.109835	0.587119	12	2.993510	4.978532
4	0.043941	0.021971	4.230360	0.017976	0.593209	2.386818	0.101864	0.577230	12	2.964048	5.009321
5	0.029960	0.017976	4.224368	0.021971	0.581225	2.398802	0.105859	0.595206	12	2.994008	4.981358
6	0.045931	0.023964	4.221667	0.011982	0.583125	2.396405	0.105841	0.581128	12	2.977534	4.992511

Gd – GdPO₄, Yb – YbPO₄, Pt – Pt, Bi – BiTe₂, Se – PbSe, Gd – GdPO₄, Yb – YbPO₄, Pt – Pt, Bi – BiTe₂. Стандартное отклонение для элементов с концентрациями более 10% по массе не превышало 2%. Применялось усреднение по шести измерениям в различных точках образца.

Исходя из химического состава методом молекулярного поля была рассчитана зависимость намагниченности образца от температуры (рис. 2). Рассмотрены три магнитных подрешетки, соответствующие гадолинию в октаэдрических позициях в структуре граната (кривая *c*), ионам железа в октаэдрических (*a*) и тетраэдрических (*d*) позициях. Полагается, что на намагниченность каждой подрешетки действует эффективное магнитное поле:

$$\vec{H}_i = \sum_j \lambda_{ij} \vec{M}_j. \quad (1)$$

Здесь индексы *i* и *j* принимают значения *a*, *d* и *c*, соответствующие магнитным подрешеткам, λ_{ij} – параметры молекулярного поля ($\lambda_{ij} = \lambda_{ji}$), \vec{H}_i – эффективное молекулярное магнитное поле, действующее на *i*-ю подрешетку, \vec{M}_i – намагниченность *i*-й подрешетки. Намагниченность каждой подрешетки направлена вдоль магнитного поля, действующего на эту подрешетку.

При заданной температуре намагниченность рассчитывается с помощью функции Бриллюэна (см., например, [8]). Численные значения параметров молекулярного поля приведены в работе [9] для гадолиниевого феррит-граната Gd₃Fe₅O₁₂, имеющего такие же магнитные подрешетки, как и исследуемый образец. Параметры λ_{ij} из работы [9] взяты за основу, и в пересчете для исследованного соединения использовались значения (в единицах Э г/эме)

$$\lambda_{aa} = -64750, \lambda_{ad} = -96640, \lambda_{ac} = -3430,$$

$$\lambda_{dd} = -29880, \lambda_{dc} = -5970, \lambda_{cc} = 0.$$

На рис. 2 представлены рассчитанные температурные зависимости намагниченности в пленке исследованного висмут-гадолиниевого граната.

Наибольшее значение имеет параметр молекулярного поля λ_{ad} , который в основном и определяет антиферромагнитное упорядочение магнитных подрешеток в данном соединении. Сплошной линией приведена суммарная намагниченность всего соединения, а пунктирными линиями – намагниченности подрешеток *a*, *d* и *c* соответственно. Отрицательные значения намагниченности *d*-подрешетки использованы для того, чтобы показать, что эта намагниченность антипараллельна намагниченностям двух других подрешеток. Температура компенсации, полученная в результате проведенных расчетов, хорошо согласуется с экспериментально наблюдаемой.

3. ЭКСПЕРИМЕНТ

В отсутствие внешнего магнитного поля при температуре, близкой к температуре компенсации, в образце формируется крупноблочная доменная структура. Намагниченность в доменах направлена вдоль нормали к плоскости пленки, а

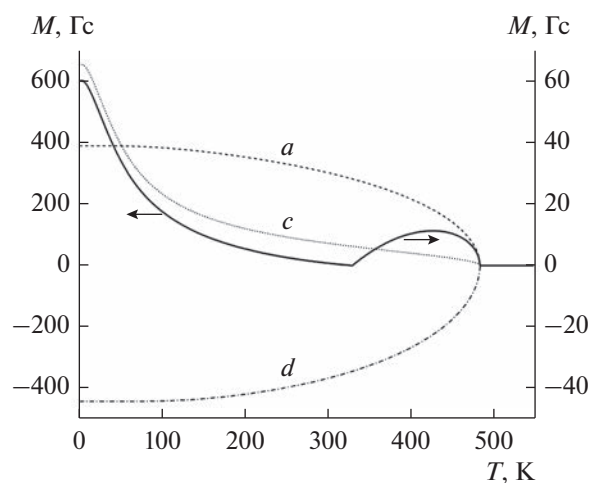


Рис. 2. Расчетная зависимость намагниченности подрешеток *a*, *d* и *c* от температуры; сплошная линия – суммарная намагниченность подрешеток гадолиния и железа (приведена в разных масштабах выше и ниже точки компенсации).

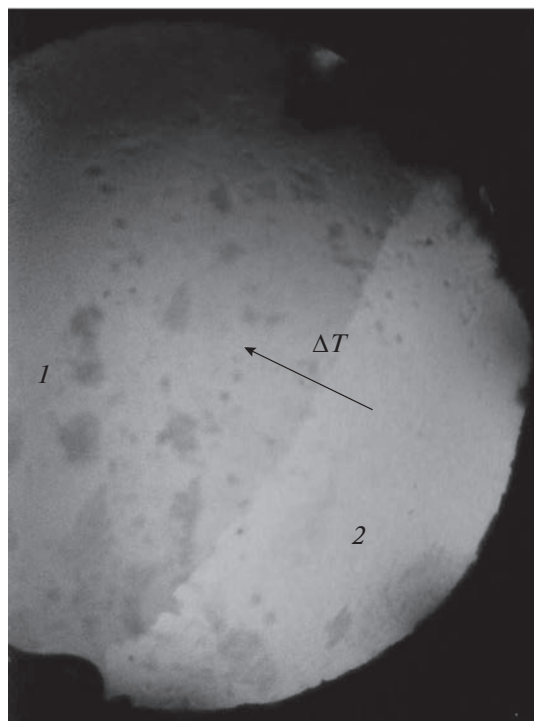


Рис. 3. Коллинеарные фазы 1 и 2 разной направленности.

домены различаются направлением намагниченности. Образец в полидоменном состоянии используется для настройки прибора: поляризатор и анализатор устанавливаются так, чтобы обеспечить максимальный контраст изображения доменной структуры.

В условиях температурного градиента, когда температура в центре образца соответствует точке компенсации, а магнитное поле превышает порог коэрцитивности (порядка 2 мТл), наблюдаемая картина представлена двумя областями различной яркости (рис. 3). При изменении температуры вклад каждой подрешетки меняется по-разному. При температуре, близкой к температуре компенсации, их вклад может сравняться, при этом результирующая спонтанная намагниченность кристалла обратиться в ноль. При дальнейшем повышении температуры влияние редкоземельной подрешетки возрастает быстрее и вдоль температурной линии, соответствующей точке компенсации, формируется компенсационная доменная граница.

В полях более 2.8 Тл наблюдаемая картина становится пространственно неоднородной. Выделяются светлые и темные области, соответствующие противоположному направлению намагниченности. Эти области разделены переходной областью, соответствующей неколлинеарной фазе (рис. 4). При дальнейшем увеличении поля площадь области, соответствующей неколлинеарной фазе, растет (см. рис. 4) и в полях свыше 3 Тл об-

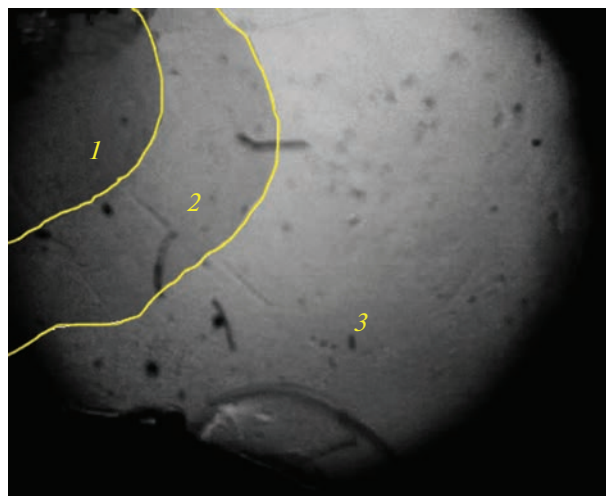


Рис. 4. Магнитные фазы в поле 2.8499 Тл: 1 – коллинеарная фаза, 2 – неколлинеарная фаза, 3 – коллинеарная фаза противоположной направленности.

ласть неколлинеарной фазы заполняет все пространство наблюдения и картина вновь становится однородной.

Отсутствие неколлинеарной фазы в полях меньше 2.8 Тл хорошо согласуется с фазовой диаграммой, полученной в теоретической работе [3]. Проведенный в этой работе анализ показал, что при намагничивании пленки с анизотропией типа “легкая ось” существует некоторое критическое поле, ниже которого неколлинеарная фаза не формируется.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен магнитооптический метод визуализации магнитных фаз в тонких пленках ферритмагнетиков вблизи точки компенсации. Использование температурного градиента в плоскости пленки позволяет одновременно наблюдать области, соответствующие различным магнитным фазам. В полях ниже критического наблюдаются две коллинеарные магнитные фазы, разделенные компенсационной доменной границей. В полях выше критического, наряду с коллинеарными магнитными фазами, экспериментально наблюдается область неколлинеарной магнитной фазы.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-22-00754).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белов К.П. // Успехи физ. наук. 1996. Т. 166. № 6. С. 669.
<https://doi.org/10.3367/UFNr.0166.199606f.0669>

2. *Clark A.E., Callen E.* // J. Appl. Phys. 1968. V. 39. № 13. P. 5972.
<https://doi.org/10.1063/1.1656100>
3. *Звездин А.К., Попков А.Ф.* // ФТТ. 1974. Т. 16. № 4. С. 1082.
4. *Davydova M.D., Zvezdin K.A., Kimel A.V., Zvezdin A.K.* // J. Phys.: Cond. Matt. 2020. V. 32. № 1. Article No. 01LT01.
<https://doi.org/10.1088/1361-648X/ab42fa>
5. *Gepřägs S., Kehlberger A., Coletta F.D. et al.* // Nat. Commun. 2016. V. 7. Article No. 10452.
<https://doi.org/10.1038/ncomms10452>
6. *González J.A., Andrés J.P., Anton R.L.* // Sensors. 2021. V. 21. № 16. P. 5615.
<https://doi.org/10.3390/s21165615>
7. *Medapalli R., Razdolski I., Savoini M. et al.* // Europ. Phys. J. B. 2013. V. 86. № 4. Article No. 183.
<https://doi.org/10.1140/epjb/e2013-30682-6>
8. *Bernasconi J., Kuse D.* // Phys. Rev. B. 1971. V. 3. № 3. P. 811.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.3.811>
9. *Dionne G.F.* // J. Appl. Phys. 1976. V. 47. № 9. P. 4220.
<https://doi.org/10.1063/1.323204>

**К 90-ЛЕТИЮ
ВЛАДИМИРА ГРИГОРЬЕВИЧА ШАВРОВА**

УДК 537.633

**ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ
МАГНИСТРИКЦИОННОЙ КОМПОНЕНТЫ
МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО КОМПОЗИТА**

© 2023 г. **Е. Е. Ивашева^а, * , В. С. Леонтьев^а, М. И. Бичурин^а, В. В. Коледов^б**

^а *Новгородский государственный университет им. Ярослава Мудрого,
ул. Большая Санкт-Петербургская, 41, Великий Новгород, 173001 Российская Федерация*

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

*E-mail: ellen9879@yandex.ru

Поступила в редакцию 16.09.2022 г.

После доработки 26.10.2022 г.

Принята к публикации 26.10.2022 г.

Исследовано влияние термообработки магнитоэлектрической компоненты в магнитоэлектрических (МЭ) композитах, состоящих из пьезоэлектрического и магнитоэлектрического материала. Экспериментально найдена зависимость МЭ коэффициента по напряжению от частоты без термообработки и с отжигом от 200 до 500 °С аморфного сплава АМАГ493, который выступал в роли магнитоэлектрической компоненты. Показано, что с увеличением температуры обработки аморфного сплава наблюдается увеличение МЭ-коэффициента по напряжению: максимальное значение МЭ коэффициента наблюдалось при температуре 350 °С и составило 29.52 В см⁻¹ Э⁻¹ на частоте резонанса 54 кГц. Доказано, что увеличение МЭ-коэффициента по напряжению происходит за счет улучшения характеристик аморфного сплава в ходе термической обработки, приводящей к частичной нанокристаллизации материала.

DOI: 10.31857/S0033849423040034, EDN: PETZWT

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время активно проводятся исследования магнитоэлектрического (МЭ) эффекта в структурах с использованием магнитоэлектрических и пьезоэлектрических материалов. В таких структурах МЭ-эффект является результатом взаимодействия магнитоэлектрической и пьезоэлектрической фаз, т.е. электрическая поляризация индуцируется внешним переменным магнитным полем в присутствии постоянного подмагничивающего поля. Значение МЭ-эффекта характеризуется МЭ-коэффициентом по напряжению α .

Почти во всех монокристаллических мультиферроиках МЭ-эффект довольно незначителен, не превышает 20 мВ см⁻¹ Э⁻¹, и наблюдается, как правило, при низких температурах или в больших магнитных полях, что обуславливает их малое практическое применение. В композитных же структурах, которые содержат магнитоэлектрическую и пьезоэлектрическую фазы, наблюдается гораздо больший по величине МЭ-эффект, поэтому они находят значительно большее практическое применение в различных устройствах на основе данного эффекта. Такими устройствами, например, являются высокочувствительные датчики магнит-

ных полей [1–9]. Как следствие, одной из важнейших задач является повышение чувствительности различных датчиков, где в качестве чувствительного элемента используется МЭ-композит. Исследования, проводимые в данном направлении, показывают, что увеличить величину МЭ-эффекта возможно при переходе аморфной структуры магнитоэлектрического материала в частичное нанокристаллическое состояние при термической обработке [10].

Цель данной работы – повышение чувствительности магнитоэлектрического композита к магнитному полю для проектирования перспективных высокочувствительных датчиков.

1. ПОДГОТОВКА МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ

Экспериментальное исследование влияния термообработки на величину МЭ-коэффициента проводили на магнитоэлектрично-пьезоэлектрических МЭ-структурах. На рис. 1 приведен схематичный вид исследуемой МЭ-структуры, которая содержит магнитоэлектрическую пласти-

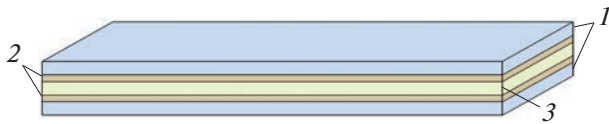


Рис. 1. Магнитоэлектрическая структура: 1 – магнито-стрикционная пластина аморфного сплава, 2 – клеевая прослойка, 3 – пьезоэлектрическая пластина.

ну аморфного сплава АМАГ493 (Метглас), клей БФ-2 и пьезоэлектрическую пластину ЦТС-19.

В качестве магнито-стрикционной фазы МЭ-компози-та был использован аморфный сплав АМАГ493, изготавливаемый на ПАО “Мстатор” (г. Боровичи, Россия). Пластины Метгласа размером $30 \times 10 \times 0.02$ мм подвергали термической обработке в муфельной печи KSL-1200X-UL (MTI Corp.). Пластины помещали в нагревательную область, и нагревали до заданной температуры в течение 15 мин (температуры отжига составляли 200, 300, 350, 380, 400, 450 и 500°C). Затем Метглас выдерживали при заданной температуре в течение 60 мин, а далее затем пластины охладили до комнатной температуры. В качестве пьезо-электрика использовали пластины ЦТС-19 размером $30 \times 10 \times 0.5$ мм. После термообработки Метгласа на каждую пластину ЦТС приклеивали по шесть пластин магнито-стрикционного материала, по три пластины с каждой стороны. Соединение всех слоев производили с помощью клея БФ-2. Образцы сушили в течение 24 ч при комнатной температуре.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ

Экспериментальное исследование МЭ-образцов осуществлялось в области электромеханического резонанса в режиме продольной моды. Измерительный стенд включал в себя цифровой синхронный усилитель MFLI (Zurich Instruments), магнитометр Dexing Magnet DX-180, катушку индуктивности и постоянный магнит. На катушку индуктивности подавался переменный сигнал с встроенного генератора цифрового синхронного усилителя, за счет чего создавалось переменное магнитное поле. При помощи постоянного магнита происходило создание постоянного подмагничивающего поля. В результате воздействия указанных магнитных полей, из-за поперечного МЭ-эффекта, на обкладках МЭ-образца индуцировался электрический сигнал, фиксирование которого осуществлялось при помощи управляющего программного обеспечения LabOne от Zurich Instruments. Величину постоянного магнитного поля измеряли с помощью магнитометра.

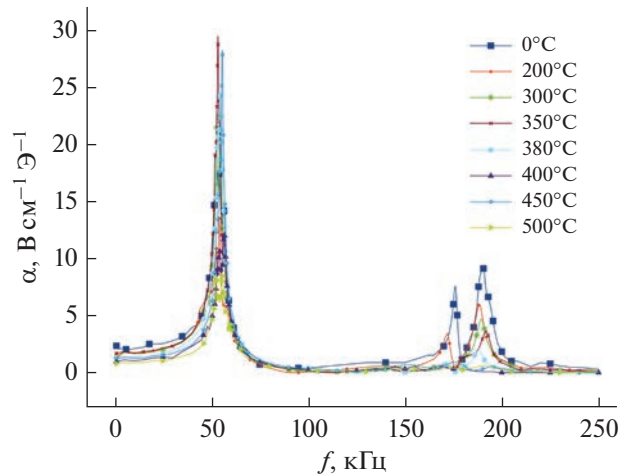


Рис. 2. Зависимость МЭ-коэффициента по напряжению от частоты.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате исследования были получены графики зависимостей МЭ-коэффициента по напряжению от частоты в полученных композитных МЭ-структурах. На рис. 2 приведены экспериментальные зависимости α от частоты переменного магнитного поля f . Как видно из рис. 2, наибольшие значения МЭ-коэффициента наблюдаются при температурах обработки Метгласа 350 и 450°C.

В табл. 1 приведены максимальные значения МЭ-коэффициента по напряжению α и значения частоты резонанса $f_{рез}$ для образцов с различной термообработкой магнито-стрикционной компоненты. Из приведенных данных следует, что максимальное значение МЭ-коэффициента α составляет 29.52 В см⁻¹ А⁻¹ при температуре 350°C на частоте продольного резонанса $f_{рез} = 53.4$ кГц. Без термообработки Метгласа максимальное значение МЭ-коэффициента достигает 14.44 В см⁻¹ А⁻¹ на частоте 54 кГц. Отсюда следует, что термообработка магнито-стрикционной компоненты поз-

Таблица 1. Максимальные значения МЭ-коэффициента по напряжению α и значения частоты резонанса $f_{рез}$

$t_{обр}, ^\circ\text{C}$	$\alpha, \text{В см}^{-1} \text{А}^{-1}$	$f_{рез}, \text{кГц}$
0	17.44	54
200	13.6	54.1
300	22.88	54.3
350	29.52	53.4
380	24.32	54.4
400	12.4	56.7
450	28.32	55.61
500	8.8	52.5

воляет увеличить МЭ-коэффициент по напряжению более чем на 40%.

Кроме того, у МЭ-образцов с пластинами Метгласа, которые прошли термообработку, сначала наблюдается возрастание величины постоянного подмагничивающего поля H в сравнении с образцом, на котором магнестрикционные пластины не подвергались отжигу, а затем происходит уменьшение величины H .

Ниже приведена зависимость величины постоянного магнитного поля подмагничивания H от температуры обработки пластин Метгласа $t_{\text{обр}}$, полученная в ходе эксперимента:

$t_{\text{обр}}, ^\circ\text{C}$	$H, \text{Э}$
0	13
200	30
300	40
350	44
380	38
400	17
450	15
500	14

Как видно из приведенных результатов, наибольшее значение H составляет 44 Э, что и соответствует температуре обработки аморфного сплава 350°C.

Явление увеличения МЭ-эффекта, которое наблюдается после термообработки Метгласа, можно связать с кристаллизацией материала, в ходе которой наблюдается образование и рост кристаллов. В результате этого процесса происходит большая упорядоченность магнитных доменов в структуре аморфного сплава [11–13]. Таким образом, используя термическую обработку магнестрикционной компоненты при создании МЭ-композитов, можно улучшить определенные свойства материала и, следовательно, повлиять на увеличение МЭ-эффекта.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного исследования были изготовлены МЭ-структуры, магнестрикционные пластины которых были подвергнуты отжигу при температурах от 200 до 500°C и которые не подвергались воздействию температуры. Полученные данные показывают, что при температуре отжига 350°C аморфный сплав начинает нанокристаллизоваться и за счет этого наблюдается увеличение МЭ-эффекта и, соответственно, МЭ-

коэффициента по напряжению, который составил 29.52 В см⁻¹ Э⁻¹ на частоте 53.4 кГц. Возрастание МЭ-коэффициента по напряжению в композитных структурах открывает возможность повышения чувствительности различных датчиков, в основе которых лежит МЭ-эффект.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-25-20224).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bichurin M.I., Petrov V.M., Petrov R.V., Tatarenko A.S.* Magnetoelectric Composites. Singapore: Pan Stanford Publishing Pte. Ltd., 2019.
2. *Nan C.-W., Bichurin M.I., Dong S. et al.* // *J. Appl. Phys.* 2008. V. 103. № 3. P. 031101. <https://doi.org/10.1063/1.2836410>
3. *Wang Y., Gray D., Berry D. et al.* // *Adv. Mater.* 2011. V. 23. № 35. P. 4111. <https://doi.org/10.1002/adma.201100773>
4. *Bichurin M., Petrov R., Sokolov O. et al.* // *Sensors.* 2021. V. 21. № 18. P. 6232. <https://doi.org/10.3390/s21186232>
5. *Wang Y., Li J., Viehland D.* // *Mater. Today.* 2014. V. 17. № 6. P. 269. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.05.004>
6. *Dong S., Liu J.-M., Cheong S.W., Ren Z.* // *Adv. Phys.* 2015. V. 64. № 5–6. P. 519. <https://doi.org/10.1080/00018732.2015.1114338>
7. *Palneedi H., Annapureddy V., Priya S., Ryu J.* // *Actuators.* 2016. V. 5. № 1. Article No. 5010009. <https://doi.org/10.33990/act5010009>
8. *Chu Z., Pourhosseiniasl M., Dong S.* // *J. Phys. D Appl. Phys.* 2018. V. 51. № 24. P. 243001. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aac29b>
9. *Leung C.M., Li J., Viehland D., Zhuang X.* // *J. Phys. D Appl. Phys.* 2018. V. 51. № 26. P. 263002. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aac60b>
10. *Deng T., Chen Z., Di W. et al.* // *Smart Mater. Struct.* 2021. V. 30. № 8. P. 085005. <https://doi.org/10.1088/1361-665X/ac0858>
11. *Katakam S., Hwang J.Y., Vora H. et al.* // *Scripta Mater.* 2012. V. 66. № 8. P. 538. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2011.12.028>
12. *Jiang W.H., Atzmon M.* // *Scripta Mater.* 2006. V. 54. № 4. P. 333. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2005.09.052>
13. *Datta A., Nathasingh D., Martis R.J. et al.* // *J. Appl. Phys.* 1984. V. 55. № 6. P. 1784. <https://doi.org/10.1063/1.333477>

ПРИМЕНЕНИЕ РАДИОТЕХНИКИ И ЭЛЕКТРОНИКИ В БИОЛОГИИ И МЕДИЦИНЕ

УДК 669.868:547.979.733:535.37

ПЕРСПЕКТИВЫ ИНФРАКРАСНОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ ДИАГНОСТИКИ НОВООБРАЗОВАНИЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЛОКАЦИИ НА ОСНОВЕ ИТТЕРБИЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ ПОРФИРИНОВ

© 2023 г. И. П. Шилов^{а, *}, В. Д. Румянцева^а, А. В. Иванов^{б, с}, Ю. В. Алексеев^с, А. С. Горшкова^а,
М. В. Рябов^с, А. М. Ковалева^д, М. И. Ковалев^е

^аФрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН,
пл. Введенского, 1, Фрязино Московской обл., 141190 Российская Федерация

^бНМИЦ онкологии им. Н.Н. Блохина,
Каширское ш., 23, Москва, 115522 Российская Федерация

^сНаучно-практический центр лазерной медицины им. О.К. Скобелкина, ФМБА,
ул. Студенческая, 40, Москва, 121165 Российская Федерация

^дГородская клиническая больница им. Д.Д. Плетнёва,
11-я Парковая ул., 32, Москва, 105077 Российская Федерация

^еПервый МГМУ им. И.М. Сеченова,
Большая Пироговская ул., 2, стр. 4, Москва, 119435 Российская Федерация

*E-mail: laserlab@ms.ire.rssi.ru

Поступила в редакцию 15.06.2022 г.

После доработки 18.10.2022 г.

Принята к публикации 25.10.2022 г.

Разработана перспективная методика люминесцентной инфракрасной (ИК) диагностики новообразований визуально и эндоскопически доступной локализации (дерматология, гинекология, стоматология) с использованием иттербиевых комплексов порфиринов. Изучены возможные механизмы накопления фармацевтической композиции на основе иттербиевого комплекса 2,4-ди(α-метоксиэтил)дейтеропорфирина IX (Уб-ДМДП) в опухолевых тканях. Проведенные исследования по фармакокинетике и биораспределению данной субстанции в различных органах и новообразованиях лабораторных животных показали значительную селективность накопления наночастиц с ионом иттербия в опухоли уже через 24 ч после внутривенного введения. Для целей люминесцентной ИК-диагностики разработан высокочувствительный лазерно-волоконный флуориметр, работающий в спектральном диапазоне 900...1100 нм. Проведены предклинические испытания разработанной методики люминесцентной ИК-диагностики рака и показана ее перспективность.

DOI: 10.31857/S0033849423030130, EDN: IDRXEU

1. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

В диагностике новообразований в настоящее время реализуется целый ряд направлений медицинского использования источников излучения: рентген, ядерная медицина, магнитно-резонансная визуализация, лазеры, ультразвук, электромагнитные поля ВЧ-КВЧ-диапазона [1]. Каждый из них имеет свои достоинства и недостатки. В этом смысле использование медицинских лазерных технологий намного дешевле, доступней и не уступает другим методам в показателях пространственного разрешения.

На сегодняшний день основным методом лазерной медицинской визуализации и анализа биотканей на наличие новообразований (доброкачественные, злокачественные опухоли) является лазерный флуоресцентный анализ. Флуоресценция

соответствует разрешенному оптическому переходу со сравнительно малым (наносекунды) временем жизни, возникает после поглощения света и связана с электронным переходом из возбужденного состояния молекулы в основное состояние. Интенсивность люминесценции вычисляется по выражению [2]

$$I_F(\lambda) = I_0 \left[1 - 10^{-\varepsilon_\lambda c_{ab} d} \right] \eta_F \frac{\Omega}{4\pi}, \quad (1)$$

где I_0 – интенсивность источника возбуждения люминесценции, η_F – квантовый выход люминесценции, ε_λ – молярный коэффициент экстинкции, c_{ab} – концентрация поглощающих молекул, d – толщина биослоя, Ω – телесный угол, в котором регистрируется изотропное излучение люминесценции (угловая апертура приемника).

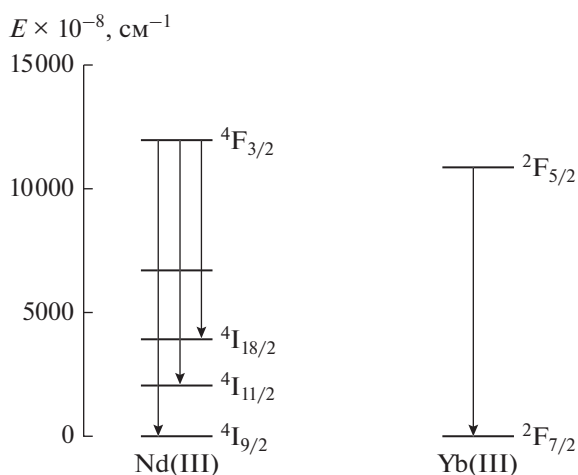


Рис. 1. Диаграмма энергетических уровней и спектров люминесценции ионов Nd(III) и Yb(III).

Существует два подхода флуоресцентной диагностики (ФД) новообразований: а) с использованием специальных вводимых в организм экзогенных флуоресцентных маркеров и б) без их использования, когда диагностика опухолей проводится по флуоресценции эндогенных флуорофоров (прежде всего порфиринов), накапливающихся в опухолевых и других быстро пролиферирующих биотканях.

Следует отметить, что в основе метода ФД опухолей лежат следующие факторы: 1) избирательность накопления флуоресцентного маркера-фотосенсибилизатора (ФС) в тканях новообразований и возможность их обнаружения по характерной флуоресценции на освещаемой лазерным излучением области; 2) различия в интенсивности и спектральном составе собственной флуоресценции здоровых и патологически измененных тканей при их возбуждении лазерным излучением в сине-зеленом и ультрафиолетовом диапазонах спектра.

В последнее время появился ряд работ [3, 4], в которых для различных биомедицинских применений, включая ФД новообразований, предлагаются малотоксичные ФС на основе некоторых лантанидных комплексов порфиринов (ЛКП), люминесцирующих в ближней ИК-области спектра (БИК). К ним относятся комплексы порфиринов на основе Yb, Ho, Er и Nd. БИК-область спектра очень перспективна из-за большей глубины проникновения фотонов через биоткань и минимальной аутофлуоресценции в этом диапазоне спектра [5].

Комплексы порфиринов с неодимом и иттербием характеризуются люминесценцией в БИК-области спектра, которая становится возможной за счет внутримолекулярного переноса энергии с триплетного состояния порфирина, расположен-

ного в диапазоне 12500...13500 см^{-1} , на более низкие резонансные уровни Nd^{3+} и Yb^{3+} (6450, 11500 и 10200 см^{-1} соответственно) (рис. 1). Инфракрасной 4f-люминесценции комплексов лантанидов с порфиринами и другими макроциклическими лигандами посвящен ряд обзоров [6, 7].

Лантанидные комплексы порфиринов обладают повышенным коэффициентом экстинкции в видимом ультрафиолетовом (УФ) диапазоне. При этом у иона Yb^{3+} наблюдается наиболее высокий внутренний квантовый выход (до 4%), благодаря чему он является наиболее перспективным кандидатом на применение в БИК-люминесцентной диагностике новообразований.

Именно поэтому в качестве радикальной идеи в начале 90-х годов прошлого века группой исследователей во главе с В.В. Григорьянцем (ФирЭ им. В.А. Котельникова РАН) было предложено разработать метод ИК-люминесцентной диагностики (ЛД) рака на основе использования некоторых иттербиевых комплексов порфиринов (ИКП), которые могли бы образовать новый класс малотоксичных ФС [8]. Было показано [9], что введение иона иттербия в центр порфириновой матрицы приводит к резкому снижению фотохимической активности соединения, сохраняя при этом свойственную большинству порфиринов тропность к злокачественным опухолям. Дело в том, что ионы иттербия, введенные в соответствующие производные порфириновых комплексов, в значительной степени снижают квантовый выход генерации синглетного кислорода. Это связано с тем, что люминесцентный уровень иона Yb^{3+} лежит несколько ниже триплетного уровня органической части молекулы ФС, но выше, чем у синглетного кислорода. В итоге возбуждение порфириновой матрицы под влиянием внешнего светового излучения передается не на кислород, а перехватывается ионом Yb^{3+} , тем самым резко снижая сенсибилизированную порфирином генерацию синглетного кислорода. В результате фототоксичность у таких ИКП значительно снижается, а при возбуждении π -электронной системы органической части молекулы у Yb-комплексов наблюдается люминесценция, обусловленная переходами 4f-электронов иона Yb^{3+} : $4F_{5/2} \rightarrow 2F_{7/2}$ [10].

Необходимо также отметить, что в последнее время среди онкологических заболеваний заметно возросли новообразования кожи и слизистых оболочек [11]. Среди терапевтических ФС, используемых и для диагностики рака кожи и слизистых оболочек, особое место занимает препарат "Аласенс" (созданный на основе 5-ALA: 5-аминолевулиновая кислота). Однако присутствуют и недостатки в работе с 5-ALA и ее производными, проявляющиеся в ошибочных ложноположительных диагнозах, связанных с методическими тонкостями диагностической процедуры [12].

Надо также отметить, что флуоресценция этого соединения в тканях всегда сопровождается существенно более вероятным процессом генерации синглетного кислорода $^1\text{O}_2$ как в злокачественных, так и в здоровых тканях организма, что может вызывать ряд побочных нежелательных реакций. Попытки снизить до безопасного уровня указанную при ФД роль синглетного кислорода за счет снижения дозы ФС и световой мощности их возбуждения бесперспективны, так как это неизбежно приводит к резкому снижению чувствительности метода.

Таким образом, очевидно, что метод ФД с терапевтическими ФС не в полной мере отвечает задачам ранней диагностики (скрининга) онкозаболеваний, а использование одного лишь спектрального диапазона 600...750 нм, на наш взгляд, не является оптимальным.

Ранее было показано, что Yb-комплекс 2,4-ди(α -метоксиэтил)дейтеропорфирина IX (Yb-ДМДП) может быть использован в качестве основного компонента для ЛД новообразований поверхностной локализации. Для проведения процедур ЛД в ФИРЭ им. В.А. Котельникова РАН разработан высокочувствительный опытный лазерно-волоконный флуориметр (ЛВФ) [13].

Целью настоящей работы является разработка методики БИК-люминесцентной диагностики новообразований поверхностной локализации и оценка перспектив ее использования в дерматологии и гинекологии на основе использования иттербиевых комплексов порфиринов.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для люминесцентной диагностики новообразований кожи и слизистых оболочек разработана фармацевтическая композиция (ФК). Она изготовлена на основе Yb-ДМДП [14], который люминесцирует в БИК-области спектра, и различных гелей (кремофор, тизоль, калгель) с использованием обеспечивающих хорошую проницаемость пенетраторов: диметилсульфоксида, глюкозамина и глицерина.

Изучение спектральных и временных характеристик люминесценции синтезированных ИКП проводили на экспериментальном измерительном стробоскопическом стенде для исследования люминесценции и кинетики спектров нефототоксичных фотосенсибилизаторов, разработанном в ИРЭ им. В. А. Котельникова РАН [15].

Размер наночастиц в суспензии определяли методом динамического рассеяния света на лазерном корреляционном спектрометре "Курс-3" [16], позволяющем проводить измерения в диапазоне 0.5...10⁴ нм.

На макетном ЛВФ исследовали селективность накопления Yb-ДМДП в тканях, а также проводили процедуры ЛД.

Разработанный ЛВФ состоит из полупроводникового лазера на длине волны 405 нм; блока модуляции и оцифровки, включающего аналогово-цифровой преобразователь (АЦП-ЦАП); ноутбука; блока регистрации и обработки сигнала люминесценции, включающего систему интерференционных фильтров, фотодиодного модуля с предусилителем, системы линз; многожильного высокоапертурного волоконно-оптического зонда.

Изучение фармакокинетики проводили на мышцах-самках линии Balb/c с привитой под кожу правого бока саркомой S-37. ФС вводили в хвостовую вену в растворе из расчета 25 мг/кг живого веса. Использовалась стандартная процедура приготовления образцов: навески выбранных тканей и органов по 100 мг гомогенизировали в 4 мл физиологического раствора в ручном стеклянном гомогенизаторе до однородной массы; полученную суспензию клеток сливали в пробирку и проводили измерение их люминесценции в стандартных кюветах. Для массовых измерений люминесценции биологических образцов, неизбежных при изучении биораспределения и фармакокинетики препаратов, использовали макетную установку на базе мощных суперлюминесцентных светодиодов (530 нм, 70 мВт и 400 нм, 50 мВт), и миниспектрометр FSD-10 в качестве приемника сигнала люминесценции в спектральном диапазоне 500...1100 нм [17].

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Спектральные характеристики люминесценции Yb-ДМДП (рис. 2) демонстрируют, что данная субстанция обладает характерной для редкоземельных ионов узкой и достаточно яркой полосой люминесценции, которая для Yb³⁺ находится в ИК-диапазоне 975...985 нм, где собственная люминесценция биотканей практически отсутствует. Для сравнения приведен спектр Yb-комплекса диметилового эфира протопорфирина IX. Практический интерес для использования в медицине представляют субстанции ИКП в 20...40%-ном растворе ДМСО, которые разрешены в медицине. Для таких концентраций ДМСО время жизни люминесценции достигло 5 мкс. Общий квантовый выход люминесценции для Yb-ДМДП рассчитывали по методу, описанному в [18], используя в качестве эталона раствор Zn-тетрафенилпорфирина в этаноле, квантовый выход которого равен 0.03. Расчетный квантовый выход люминесценции составил ~0.9%.

Таким образом, подтвержден факт того, что Yb-ДМДП обладает повышенными фотофизическими характеристиками (время жизни люминесценции ~1...10 мкс, квантовый выход люминес-

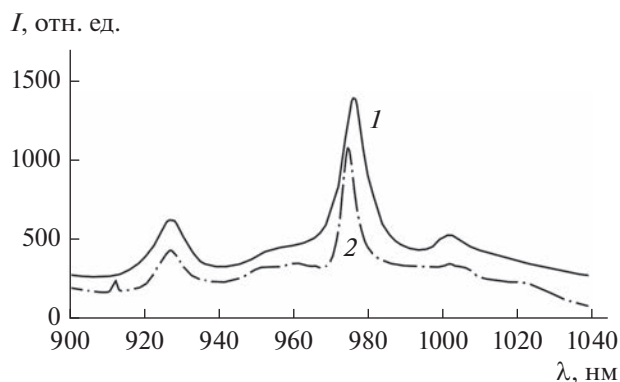


Рис. 2. Спектр люминесценции образцов ИКП: 1 – Yb-комплекс 2,4-ди(альфа-метоксиэтил)дейтеропорфирина IX, 2 – Yb-комплекс диметилового эфира протопорфирина IX; ИКП в 40%-ном растворе ДМСО, концентрация комплексов 10^{-6} М.

ценции вплоть до 1%, коэффициент экстинкции составил $\sim 1.96 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ см}^{-1}$ на длине волны 398 нм).

Необходимым требованием, предъявляемым к субстанциям для данной методики ЛД, помимо повышенных фотофизических свойств, является также наличие туморотропных свойств, т.е. селективности накопления вещества в опухолевых тканях. С этой целью были проведены исследования по изучению механизмов накопления ИКП в опухолевых тканях. Важным моментом при этом является изучение биораспределения и фармакокинетики в режимах *ex vivo* и *in vivo*.

На рис. 3 представлено распределение интенсивности люминесценции от различных органов и тканей мышей в зависимости от времени накопления данной субстанции в биотканях. В первые часы после введения субстанции происходит ее локализация в основном в паренхиматозных органах, прежде всего в селезенке, что полностью согласуется с данными по острой токсичности, когда селезенка является главной мишенью для данного вещества. Но в течение суток ИКП уже значительно “вымывается” из этих органов и постепенно оседает в опухолевой ткани.

Максимальное накопление препарата в опухоли наблюдается через 45...48 ч (характерное время накопления в опухоли для производных гематопорфирина). Максимальный люминесцентный диагностический контрастный индекс (ЛДКИ) опухоль/мышца (отношение интенсивности люминесценции опухоли к интенсивности люминесценции в сравнимом органе или ткани), равный 14.0, наблюдался через 48 ч после инъекции. Контраст опухоль/печень и опухоль/селезенка для 48 ч наивысший – 5.8 и 8.4 соответственно. Самый же оптимальный для практических диагностических целей временной интервал при использова-

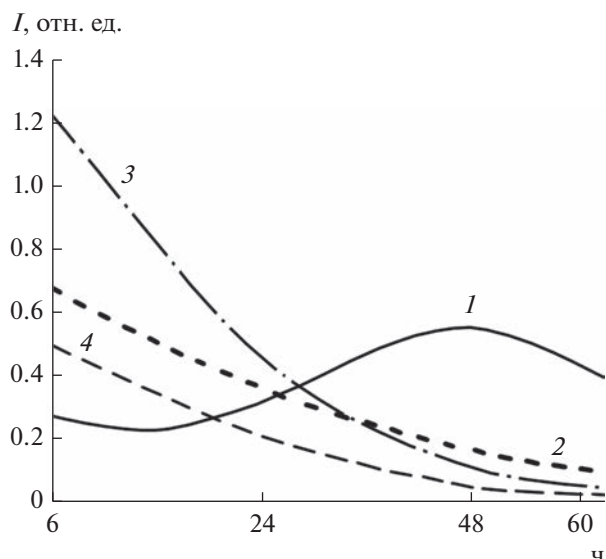


Рис. 3. Фармакокинетика Yb-ДМП в органах и тканях мышей (внутривенное введение в дозе 10 мг/кг веса): 1 – опухоль, 2 – почки, 3 – селезенка, 4 – мышца.

нии данного препарата, на наш взгляд, находится в интервале 24...30 ч. На рис. 4 представлена гистограмма распределения интенсивности люминесценции в различных органах и тканях мыши через 24 ч после внутривенного введения препарата. Из графика следует, что ЛДКИ для данного временного интервала (ЛДКИ опухоль/мышца ~ 12.0) почти не уступает ЛДКИ для 48-часового накопления.

Следует отметить, что избирательность доставки порфиринов в раковые клетки увеличивается при использовании соединений (т.е. конъюгатов) металлокомплексов порфиринов (МКП) с сывороточными альбуминами [19]. В исследованиях в качестве модельного белка сыворотки крови человека очень часто используется бычий сывороточный альбумин (БСА), поскольку они являются на 76% гомологичными [20].

Основной функцией альбумина в организме является транспортная функция: он переносит гормоны, жирные кислоты, лекарства, а также обладает высокой способностью к связыванию с металлами.

Сайт (или центр) связывания молекулы – это особый участок в молекуле, ответственный за присоединение к ней лиганда. Число сайтов связывания n – это число ионов металла, которое связывается с макромолекулой белка.

Вторыми после альбумина эндогенными носителями в плазме крови являются липопротеины, которые, как известно [19], служат транспортерами для относительно гидрофобных лекарственных форм. Липопротеины очень привлекательны для транспортной доставки лекарств к опухолевым

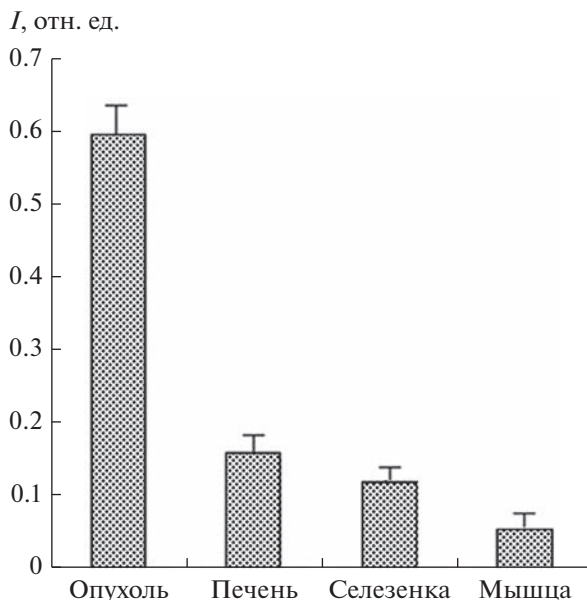


Рис. 4. Гистограмма распределения интенсивности люминесценции в различных органах и тканях мыши (с опухолью карцинома Эрлиха) через 24 ч после внутривенного введения препарата (при дозе Yb-ДМДП 10 мг/кг).

клеткам, имеющим большое количество липопротеиновых рецепторов. Это приводит к большей селективности накопления липопротеинов в опухоли по сравнению с нормальными тканями. Отчасти этим объясняется, почему амфифильные МКП имеют существенно более высокую селективность накопления в опухолях. В то же время известно, что селективность накопления в опухоли в значительной степени зависит от размеров субстанций.

Селективность накопления ИКП и их комплексов с эндогенными переносчиками может быть связана с их размерами, *a priori* лежащими в нанометровом диапазоне. Среди методов измерения размеров наночастиц в жидких средах оптимальным является метод динамического рассеяния света, реализуемый в лазерных корреляционных спектрометрах (ЛКС) [21]. Его достоинства: возможность работы в жидкой среде в условиях, близких к нативным; возможность оперативного получения распределения наночастиц по размерам в диапазоне 1...10 000 нм; отсутствие воздействия на объект исследования; простота пробоподготовки.

Измерения, проведенные на лазерном спектрометре динамического рассеяния света КУРС-3, показали, что более 95% от общего количества субстанции Yb-ДМДП при концентрации 10^{-4} М имеют размер около 5 нм, что составляет примерно половину от среднего размера молекулы сывороточного альбумина (9 нм) [22] в организме. Чем меньше размер наночастиц, тем меньше вероятность захвата их ретикуло-эндотелиальной системой организма и тем больше время их циркуляции кровотоком в организме и возможность образо-

вания конъюгатов с молекулами альбумина. Появляющиеся в небольшом количестве через 55 мин после смешения растворов конъюгаты в виде плеча на гистограмме распределения частиц по размерам через сутки выделяются в самостоятельную фракцию со значительной концентрацией частиц со средним размером 20...25 нм.

Таким образом, не удивительно, что максимум накопления субстанции Yb-ДМДП в опухоли, установленный при исследовании фармакокинетики, составляет 45...48 ч после введения, поскольку только через сутки после введения препарата начинает эффективно работать транспортная функция альбумина. Как было показано в [23], суммарное количество специальных центров в молекуле альбумина, способных связывать многие типы лекарств, составляет более 2 единиц. В результате средний размер конъюгата Yb-ДМДП/БСА, измеренный нами ЛКС-методом, с учетом дисперсии составил 20...25 нм. Представленный конъюгат имеет высокую селективность накопления в опухоли, что подтверждается проведенными нами исследованиями фармакокинетики и биораспределения ИКП в биотканях. Результат связан, на наш взгляд, с размерностью конъюгата и Yb-ДМДП (длительное время циркуляции в кровотоке), природной туморотропностью порфиринов, а также амфифильностью Yb-ДМДП.

Есть еще один фактор, увеличивающий туморотропность ИКП к опухолевым клеткам. Как следует из [24], мембранная поверхность опухолевых клеток инициирует необычайно высокий уровень отрицательно заряженных фосфолипидов. В связи с чем положительно заряженные

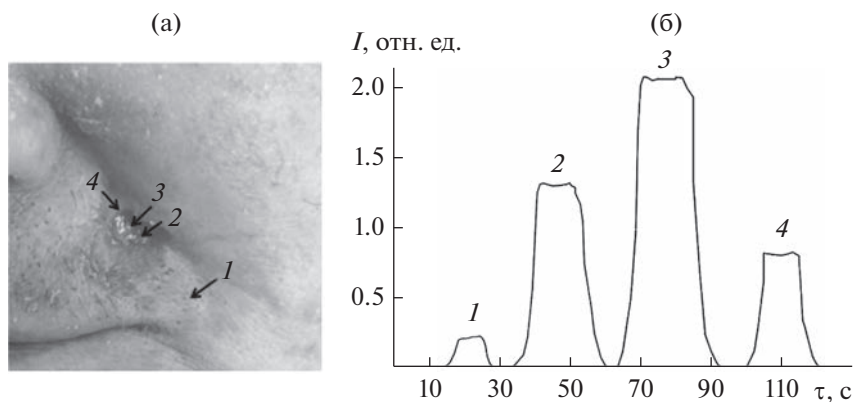


Рис. 5. Временная зависимость интегральной интенсивности люминесценции при базальноклеточном раке кожи (поверхностная форма) от различных ее участков (б), соответствующие фотографии (а): 1 – неизменная кожа, внешне здоровая, обработанная гелем, 2, 3 – пораженные опухолью области с изъязвлениями, 4 – участок опухолевого роста без изъязвления.

протеины, которые таким образом селективно таргетируют эти анионные мембранные поверхности и отличают их от здоровых клеток, представляют значительный интерес в качестве зондов для обнаружения опухолевых клеток. В [19] было показано, что сывороточные альбумины на своей периферии имеют положительный заряд, что приводит к существенному увеличению туморотропных свойств ИКП в конъюгате с сывороточными альбуминами.

4. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИК-ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ ДИАГНОСТИКИ

В качестве диагностикума для проведения процедуры ИК-ЛД поражений кожи и слизистых оболочек использовалась ФК на основе дикалиевой соли Уб-ДМДП.

С помощью разработанного устройства нами были изучены ЛДКИ, полученные от различных участков кожи и слизистых оболочек. Установлено, что разработанная конструкция опытного образца ЛВФ БИК-диапазона (900...1100 нм) в сочетании с применением созданной ФК обеспечивает достижение высоких значений ЛДКИ новообразование/норма (5...50 единиц), что позволяет с повышенной точностью определять границы распространенности кожных новообразований.

Была разработана методика ИК-люминесцентной диагностики и проведены предклинические испытания по накоплению иона иттербия в патологически измененных и здоровых тканях при базальноклеточном раке кожи (БКРК) (поверхностная форма) от различных ее участков с помощью опытного образца ЛВФ. В данном случае исследовалась интегральная интенсивность люминесценции (в спектральном диапазоне 900...1100 нм) и, соответственно, накопление ИКП в различных элементах новообразований и областях здоровой

кожи. С помощью ЛВФ можно оценить величину ЛДКИ, который составлял для БКРК от 5.0 до 8.5 единиц.

Данная ФК применялась у 35 дерматологических больных. У большинства пациентов имели место множественные и сочетанные поражения кожи. Гель наносили на здоровую кожу и поверхность новообразований на 40 мин. Затем остатки препарата тщательно удаляли и измеряли уровни интегральной люминесценции. Вследствие того, что Уб-ДМДП практически не обладает световой токсичностью, при нанесении этих гелей на кожу не происходит отрицательного воздействия на живой организм в виде появления побочных реакций.

Временная зависимость интегральной интенсивности люминесценции при базальноклеточном раке кожи (поверхностная форма) от различных ее участков представлена на рис. 5. Исследования по накоплению иона иттербия в патологически измененных и здоровых тканях проводили на макетном ЛВФ. В данном случае исследовалась интегральная интенсивность люминесценции (в спектральном диапазоне 900...1100 нм) и, соответственно, накопление ИКП в различных элементах новообразований и областях здоровой кожи. С помощью графика на рис. 5 можно оценить величину ЛДКИ:

$$\begin{aligned} \text{ЛДКИ} &\sim I_{\text{поз.3}}/I_{\text{поз.1}} = \\ &= 2.0 \text{ отн. ед.}/0.2 \text{ отн. ед.} = 10.0. \end{aligned}$$

Отметим, что уровни люминесценции между здоровой кожей и опухолевыми очагами существенно различаются. Накопление препарата обусловлено состоянием эпидермиса, зависит от наличия воспалительных процессов, степени пролиферативной активности клеток, их малигнизации и локализации в структурах кожи. В дальнейшем методика может быть применена для дифферен-

циальной диагностики рака кожи, выявления скрытых очагов опухолевого роста и контроля эффективности проводимой терапии.

В Первом МГМУ им. И.М. Сеченова нами были проведены исследования также и по диагностике рака шейки матки (РШМ). По данным Федеральной службы государственной статистики России за 10 лет с 2005 по 2014 гг. заболеваемость раком шейки и тела матки увеличилась на 49.2%.

Эти данные свидетельствуют о высокой актуальности проблемы ранней диагностики РШМ. Под наблюдением находились 40 женщин, которые были разделены на две группы. В первую группу вошли женщины с плоскоклеточными интраэпителиальными поражениями высокой степени (HSI) Во вторую (контрольную) группу вошли женщины без патологических изменений ШМ. У женщин проводили измерение уровня люминесценции тканей ШМ после их сенсibilизации ИКП [25].

Гель ФК наносили на влагалищную часть ШМ на 40 мин. Перед измерением люминесценции гель смывали струей стерильного физиологического раствора. В процессе изучения селективности накопления наночастиц ионов иттербия дистальный конец волоконно-оптического зонда ЛВФ устанавливали на расстоянии 2...3 мм от поверхности биоткани, включали полупроводниковый лазер, оптическую мощность на дистальном конце зонда доводили до 10 мВт. Задающим генератором обеспечивался импульсный режим работы лазера с длительностью импульса 0.5 мс и частотой посылок 20...50 Гц. Люминесцентный сигнал, характерный для ИКП, выделялся блоком интерференционных фильтров и поступал на фотодиодный блок с преусилителем. После усиления и оцифровки сигнал отображался на ноутбуке в виде временного профиля интенсивности люминесценции от всех органов, включая опухоль.

Во время исследования ШМ разбивали на условные секторы в соответствии с циферблатом часов от 0 до 12. Рабочий манипулятор – световодный зонд ЛВФ – последовательно подносили к каждому сектору, сканируя всю визуальную доступную поверхность ШМ, и отмечали уровень люминесценции. В областях визуальнo измененных, подозрительных на наличие патологических изменений тканей измерение интенсивности люминесценции производили прицельно. Измерение интенсивности люминесценции следует производить в определенной последовательности: сначала измерять уровень в области интактных визуальнo неизмененных тканей, затем в тканях с минимальными изменениями, затем в тканях с наиболее выраженными изменениями. Такая последовательность измерений связана с автоматическим изменяющейся чувствительностью ЛВФ и изменением масштаба строящихся графиков, ха-

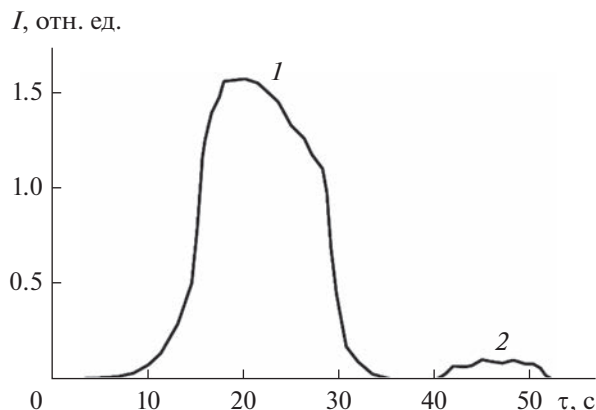


Рис. 6. Интенсивность люминесценции от тканей с РШМ (1) и соседних здоровых тканей (2).

рактически характеризующих интенсивность люминесценции от конкретного участка биоткани. Выявлены достоверные различия между 1-й и 2-й группами пациентов по уровню люминесценции. Интенсивность люминесценции от тканей ШМ без патологических изменений варьировала вплоть до 0.15 отн. ед.

Интенсивность люминесценции от тканей ШМ с плоскоклеточными интраэпителиальными поражениями высокой степени (HSIL) увеличилась до 1.75 отн. ед. (рис. 6), т.е. более чем на порядок величины.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведены предклинические испытания разработанных методов ИК-люминесцентной диагностики рака в медицинских учреждениях РФ (при базальноклеточном раке кожи и РШМ). Разработанная методика ЛД позволяет выявлять объективные различия между морфологически нормальными и патологически измененными тканями при диагностике заболеваний кожи и слизистых оболочек и рака шейки матки.

2. Методика отличается высокой чувствительностью. Интенсивность люминесценции от тканей с РШМ увеличивается более чем на порядок по сравнению с соседней здоровой тканью.

3. Изучение уровня люминесценции является перспективным направлением для разработки нового метода диагностики патологических состояний в дерматологии и гинекологии. В дальнейшем методика может быть применена для дифференциальной диагностики рака кожи, выявления скрытых очагов опухолевого роста и контроля эффективности проводимой терапии.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках госзадания ИРЭ им. В. А. Котельникова РАН.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

Все пациенты приняли участие в исследовании добровольно в соответствии с современными этическими нормами. (Протокол проведения исследования № 4/2020 от 05.02.2020 утвержден на кафедральной конференции кафедры акушерства и гинекологии №1 Первого МГМУ им. И.М. Сеченова).

Работы с лабораторными животными (мыши) проведены в соответствии с соблюдением этических аспектов выполнения экспериментальных исследований (Европейская концепция о защите позвоночных животных, г. Страсбург, от 18.03.1986 г.)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Наркевич Б.Я.* // Медицинская физика. 2014. Т. 61. № 1. С. 82.
2. *Тучин В.* Лазеры и волоконная оптика в биомедицинских исследованиях. Саратов: изд. Саратов. ун-та, 1998.
3. *Comby S., Bunzli J.* Lanthanide near-infrared luminescence in molecular probes and devices. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Amsterdam: Elsevier Science, 2007. P. 217.
4. *Bulach V., Sguerra F., Hosseini M.W.* // Coord. Chem. Rev. 2012. V. 256. P. 1468.
5. *Achilefu S.* // Nature Photonics. 2005. V. 1. P. 496.
6. *Korovin Yu., Rusakova N.* // Rev. Inorg. Chem. 2001. V. 21. № 3–4. P. 299.
7. *Миронов А.Ф.* // Успехи химии. 2013. Т. 82. № 4. С. 333.
8. *Gaiduk M.I., Grigoryants V.V., Mironov A.F. et al.* // J. Photochem. Photobiol., B: Biology. 1990. V. 7. № 1. P. 15.
9. *Ivanov A.V., Rumyantseva V.D., Shchamkhalov K.S., Shilov I.P.* // Laser Phys. 2010. V. 20. P. 2056.
10. *Гайнов В.В., Шайдуллин Р.И., Рябушкин О.А.* // Квант. электроника. 2011. Т. 41. С. 637.
11. *Алексеев Ю.В., Румянцева В.Д., Шилов И.П. и др.* // Лазерная медицина. 2017. № 2. С. 14.
12. *Zaak D., Karl A., Knüchel R., Stepp H. et al.* // VJU Intern. 2005. V. 96. P. 217.
13. *Шилов И.П., Кочмарев Л.Ю., Новичихин Е.П.* // Мед. техника. 2020. № 6. С. 1.
14. *Щелкунова А.Е., Болтухина Е.В., Румянцева В.Д. и др.* // Макрогетероциклы. 2019. Т. 12. С. 366.
15. *Маркушев В.М., Румянцева В.Д., Шилов И.П., Горшкова А.С.* // Журн. радиоэлектроники. 2018. № 8.
16. *Иванов А.В., Певгов В.Г.* // Интеграл. 2011. № 59. С. 6.
17. *Даниелян Г.Л., Румянцева В.Д., Шамхалов К.С. и др.* // Журн. нейрокомпьютеры: разработки, применение. 2012. № 4. С. 53.
18. *Коровин Ю.В., Русакова Н.В., Попков Ю.А., Доценко В.П.* // Журн. прикл. спектроскопии. 2002. Т. 69. С. 732.
19. *Mishra P.P., Patel S., Datta A.* // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 21238.
20. *Huang B.X., Kim H.-Y.* // J. Am. Soc. Mass Spectrom. 2004. V. 15. P. 1237.
21. Dynamic Light Scattering – Applications of Photon Correlation Spectroscopy / Ed. R. Pecora. N.Y.: Plenum Press, 1985. P. 20.
22. *Алехин А.П., Болейко Г.М., Гудкова С.А. и др.* // Рос. нанотехнологии. 2010. Т. 5. С. 128.
23. *Добрецов Г.Е., Сырейщикова Т.И., Грызунов Ю.А. и др.* // Биофизика. 2010. Т. 55. С. 213.
24. *Smith B.A., Akers W.J., Leevy W.M. et al.* // J. ACS. 2010. V. 132. № 1. P. 67.
25. *Kovalev M., Kovaleva A., Shilov I. et al.* // 2nd Intern. Symp. “Physics, Engineering and Technologies for Biomedicine”. October 10–14, 2017, Moscow. MEPhI. P. 232.