

**На правах рукописи**



**Кашин Сергей Николаевич**

**Деформационная инженерия магнитокалорического эффекта в  
микро- и наноструктурах Gd и Ho**

**1.3.17 – Химическая физика, горение и взрыв,  
физика экстремальных состояний вещества**

**Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук**

**Черноголовка – 2025**

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук (ФИЦ ПХФ и МХ РАН)

**Научный руководитель:** доктор физико-математических наук, профессор  
Моргунов Роман Борисович

**Официальные оппоненты:** Кокшаров Юрий Алексеевич,  
доктор физико-математических наук, доцент, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет, кафедра общей физики, профессор

Хомицкий Денис Владимирович,  
доктор физико-математических наук, доцент,  
Нижегородский государственный университет имени Н. И. Лобачевского, физический факультет, кафедра теоретической физики, профессор

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный технический университет»

Защита состоится “22” января 2026 г. в 10 часов 30 минут на заседании диссертационного совета 24.1.108.02 в ФИЦ ПХФ и МХ РАН по адресу: 142432, Московская область, г. Черноголовка, проспект Академика Семёнова, д.1, тел./факс +7(496)5224476.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФИЦ ПХФ и МХ РАН по адресу: 142432 Московская область, г. Черноголовка, ул. Проспект академика Семёнова д.1, и на сайте ФИЦ ПХФ и МХ РАН

[https://icp-ras.ru/wp-content/uploads/DISS/Kashin/Disser\\_Kashin.pdf](https://icp-ras.ru/wp-content/uploads/DISS/Kashin/Disser_Kashin.pdf)

Автореферат разослан “\_\_\_” \_\_\_\_\_ 2025 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета д.х.н.



Золотухина Екатерина Викторовна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### *Актуальность и степень разработанности темы*

Одной из проблем химической физики является установление роли случайных и контролируемых механических напряжений в структурах и на границе раздела фаз элементов с разными параметрами кристаллической решетки, что может влиять на магнитные свойства структур. Актуальность развития представлений о магнитокалорическом эффекте (МКЭ) связана с необходимостью энергоэкономичной и экологичной замены классических газовых охлаждающих систем. Химическая модификация сплавов не приводит к увеличению функциональности холодильных машин, потому что не удастся уменьшить поле насыщения, и устройства требуют высоких значений магнитных полей для достижения приемлемой мощности охлаждения. Поэтому осуществляется поиск гибридных МКЭ, в которых на магнитное охлаждение накладываются механические, тепловые, электрические и оптические воздействия [1,2].

Еще один подход заключается в поиске МКЭ в нано- и микроструктурах тех сплавов, которые демонстрируют наилучшие свойства в объемных образцах до их химических модификаций [3,4], как например, в сплавах  $Gd_5Si_2Ge_2$ . Высокие микронапряжения, долгоживущие неравновесные метастабильные фазы, не существующие в макроскопических образцах, значительное улучшение теплообмена в мелкодисперсной среде – все это дает преимущества охлаждающей среде, состоящей из микро- или наноструктур.

Сопряжение магнитного поля и механической деформации в холодильном цикле появилась относительно недавно. В [5] в качестве стимулятора МКЭ использовалось одноосное механическое напряжение, уменьшающее коэрцитивную силу и поле, необходимое для перемагничивания рабочего тела. В [6] мультикалорическое охлаждение реализовано сочетанием всестороннего сжатия и магнитного поля. В [7] для создания механических напряжений, действующих на рабочее тело холодильника в виде микрочастиц  $Gd_5Si_2Ge_2$ , была использована электрострикция. Эти факты свидетельствуют о том, что в мире активно развивается деформационная инженерия МКЭ.

В [8, 9] показано, что изменение кристаллографической ориентации подложки способно управлять внутренними напряжениями в ферромагнитной пленке, увеличивая МКЭ. В [10] в гадолиниевых микропроводах было обнаружено два максимума энтропии, что указывает на сложно-напряженное состояние или двухфазную структуру. Сравнение МКЭ в микропроводах и пленках в [8-10] показывает, что при одинаковых

химическом составе и температурных режимах приготовления микро- и наноструктуры могут демонстрировать значительно больший МКЭ. Установлено, что форма охлаждающего тела и поля размагничивания влияют на МКЭ [11].

Кроме микро- и наноструктур гадолиния исследовали пленки гольмия, в котором имеется множество спиновых переходов помимо перехода Кюри. Хотя статические магнитные свойства Ho хорошо известны, магнитная релаксация в нем при фазовых переходах исследована недостаточно, хотя именно скорость перемагничивания имеет значение для МКЭ. Поэтому представляло интерес подробно исследовать эти переходы и способы их обнаружения в структурах W/Ho/W/MgO.

**Цель работы** заключалась в поиске и анализе эффектов влияния механических напряжений на намагниченность и магнитокалорические свойства микропроводов и тонких пленок гадолиния, а также в анализе магнитных релаксационных процессов при фазовых переходах в пленках гольмия.

#### **Задачами исследования являлись:**

1. Получение данных о намагниченности и магнитокалорическом эффекте в микрокристаллических микропроводах Gd и анализ изменений магнитной энтропии, вызванных микроструктурированием, по сравнению с объемными образцами.

2. Экспериментальное установление структуры, фазового и химического состава, в субмикронных пленках и микропроводах Gd.

3. Анализ величины МКЭ в упруго напряженных пленках Gd, в которых механические напряжения созданы с помощью вариации кристаллографической ориентации подложки MgO, создающей напряжения, буферизированные слоем W в гетероструктуре W/Gd/W/MgO.

4. Анализ влияния упругой и пластической деформации изгиба и растяжения микропроводов Gd на магнитные свойства и МКЭ, возникающих вследствие спин-переориентационного перехода из ферро- в парамагнитное состояние.

5. Определение критических индексов переходов ferro — helix, fan — helix, spin slip — helix и анализе их значений для получения информации о моделях обменного взаимодействия, применимых к описанию неколлинеарных состояний пленок гольмия.

6. Анализ магнитных релаксационных процессов, сопровождающих спиновый переход между ферромагнитными и спиральными состояниями в пленках Ho.

## **Методология и методы исследования**

Методология исследований основана на известных теоретических и экспериментальных подходах. Температурные и полевые зависимости намагниченности в интервале температур от 2 К до 360 К были измерены методом СКВИД-магнитометрии. Рентгенофазовый анализ и оценка величины внутренних напряжений образцов Gd и Ho были произведены методом рентгеновской дифракции. Анализ толщин слоёв, структуры слоёв и химического состава образцов микропроводов Gd, структур W/Gd/W/MgO и W/Ho/W/MgO был произведён методом энергодисперсионного рентгеноструктурного анализа (Energy Dispersion X-ray spectroscopy, EDX). Аналитические расчёты произведены в следующих программах: Origin Pro 2007, Wolfram Mathematica 12. Образцы микропроводов Gd были изготовлены в Москве в Московском авиационном институте (Национальный исследовательский университет) методом сверхбыстрого охлаждения капли расплава, разогретой электронным пучком. Образцы структур W/Gd/W/MgO и W/Ho/W/MgO были изготовлены в США (University of California, San Diego) методом магнетронного напыления в высоком вакууме.

## **Научная новизна**

1. Впервые МКЭ исследован в микропроводах. Имеется специфика этого эффекта в микропроводах Gd, где обнаружен дополнительный максимум магнитной энтропии на при температуре 312 К, который возникает вследствие спин-переориентационного перехода в отличие от широко описанного в литературе максимума при 290 К, причиной возникновения которого является переход парамагнетик/ферромагнетик в точке Кюри.

2. Неконтролируемые механические напряжения, возникающие в микропроводах при сверхбыстром затвердевании расплава, приводят к разбросу температуры перехода и уширению зон перехода между состояниями ферромагнетик и парамагнетик.

3. Установлено, что контролируемое рентгеновской дифракцией растяжение пленок Gd при их нанесении на несоразмерную подложку MgO через буферный слой W дает значительные изменения МКЭ, увеличивая магнитную энтропию.

4. Доказано, что упругая деформация растяжения и изгиба ведет к уменьшению МКЭ, связанного со спин-переориентационным переходом и увеличивает МКЭ, вызванный магнитным фазовым переходом из ферромагнитного в парамагнитное состояние в микропроводах.

5. В пленках гольмия обнаружены магнитные релаксационные процессы, соответствующие длинным медленным процессам с характерным временем  $\sim 10$  мин и короткий быстрый процесс  $\sim 10$ -100 мс. Эти процессы сопровождают переход из состояния спиновой спирали в ферромагнитное состояние.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

1. Механические напряжения в пленке гадолиния, индуцируемые разной ориентацией подложки MgO, изменяют значение производной  $dM/dT$  в окрестности температуры фазового перехода, что может быть использовано для регулировки магнитной части энтропии в изотермическом процессе намагничивания в холодильных машинах.

2. Обнаруженный механо-магнито-калорический эффект в микропроводах гадолиния открывает путь к новому поколению магнитных холодильных машин. Сочетание МКЭ с механокалорическим эффектом может быть использовано для улучшения цикла охлаждения в гадолиниевых микроструктурах, в которых механическая деформация может служить дополнительным фактором, улучшающим параметры гибридной холодильной машины.

3. Корреляция между магнитной восприимчивостью, магнитной вязкостью и спин-переориентационными переходами в сложных спиновых структурах гольмия дает новую методику обнаружения и исследования аналогичных сложных фазовых переходов в различных материалах и представляет интерес для низкотемпературного МКЭ, тестируемых с помощью переменного магнитного поля малой амплитуды.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Наличие двух магнитокалорических эффектов в микропроводах гадолиния, которые характеризуются максимумами магнитной части энтропии при температурах 293 К и 312 К.

2. Сдвиг температуры Кюри в микропроводах гадолиния от 286 К в поле 0.5 Тл до 292 К в поле 9 Тл, обусловленный спин-переориентационным переходом и влиянием поля рассеяния с возможностью его расчета с помощью фактора формы. Пик при 312 К появляется при высоких полях 5 - 9 Тл, а его положение не зависит от поля.

3. Существует возможность управления значением производной  $dM/dT$  и магнитной энтропией с помощью механических напряжений в пленке гадолиния в окрестности точки Кюри в изотермическом процессе намагничивания.

4. Рост магнитной энтропии и относительной мощности охлаждения с увеличением механических напряжений и достижения наибольшей величины в структуре с пленкой Gd толщиной 100 нм на подложке MgO (111).

5. Влияние механической деформации изгиба и растяжения на два типа МКЭ в гадолиниевых микропроводах: деформация подавляет магнитную энтропию, связанную с эффектом спиновой переориентации, и усиливает температурный наклон перехода из ферромагнитного в парамагнитное состояние, увеличивая соответствующую часть магнитной энтропии при температуре Кюри 300 К.

6. Диаграммы Арротта и соответствующие критические индексы позволяют определить магнитные классы универсальности в пленках гольмия.

7. В пленках гольмия переход между состоянием спиновой спирали и ферромагнитным состоянием обнаруживается с помощью измерений действительной и мнимой частей магнитной восприимчивости, а также измерений длительных релаксационных процессов и магнитной вязкости.

**Степень достоверности** полученных результатов обеспечивается сопоставимостью полученных в работе данных о магнитной анизотропии, намагниченности, механокалорического и магнитокалорических эффектов с данными работ других авторов для аналогичных систем, а также независимой экспертизой и рецензированием статей в высокоцитируемых международных журналах.

#### **Апробация работы**

Материалы работы докладывались на семинарах отдела строения вещества ФИЦ ПХФ и МХ РАН, а так же на следующих конференциях: LIV Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния ФКС-2020 2020 г.; симпозиум "Современная химическая физика" 2020 г., 2021 г., 2022 г., 2024 г.; XXI Всероссийская школа - семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-21) 2021 г.; Международная научная конференция "Современная химическая физика – на стыке физики, химии и биологии" 2021 г.; XIV Всероссийская школа-конференция молодых учёных с международным участием "КоМУ-2022" 2022 г.; Молодежная Школа по физике конденсированного состояния (Школа ФКС-2024) 2024 г.; XXIII Всероссийская конференция "Проблемы физики твердого тела и высоких давлений" 2024 г.; Spin Waves International Symposium (Spin Waves-2024) 2024 г.; XXV Молодёжная школа-конференция Наноструктуры. Свойства и Применение 2024 г.; 67-я Всероссийская научная

конференция МФТИ 2025 г.; International Youth Scientific Forum «LOMONOSOV-2025» 2025 г.; XI Всероссийской молодежная школа-конференция «Химия, физика, биология: пути интеграции» 2025 г.

### **Публикации автора по теме диссертации**

По теме диссертации опубликовано 9 статей в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК и индексируемых в Scopus и Web of Science, а также 15 тезисов докладов на международных и всероссийских научных конференциях.

### **Личный вклад автора**

Автором диссертационной работы были проведены измерения и обработка температурных и полевых зависимостей намагниченности образцов с использованием СКВИД-магнитометра. Выполнено измерение, расшифровка и описание спектров рентгеновской дифракции, рассчитаны внутренние механические напряжения, возникшие в структурах вследствие изменения ориентации подложки MgO и внешних механических деформаций в образцах Gd. Выполнены измерения и обработка данных временных зависимостей магнитного момента пленок Ho, получена и описана магнитная фазовая диаграмма, ее корреляция с наблюдаемыми фазовыми переходами. Постановка задач, интерпретация экспериментальных результатов и формулировка выводов осуществлялась совместно с научным руководителем. Автор принимал непосредственное участие в планировании экспериментов и написании статей.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация изложена на 203 страницах, содержит 80 рисунков и 8 таблиц. Библиография включает 182 наименования. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы.

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели работы, задачи исследования, отмечены основные положения, выносимые на защиту.

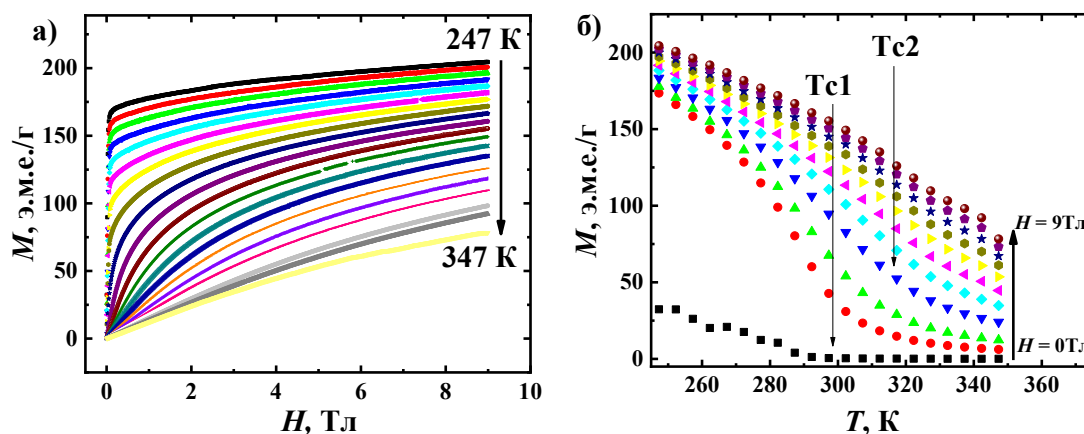
**В первой главе** проведён литературный обзор современных представлений об магнитокалорическом эффекте, механокалорическом эффекте. Приведены данные о механизме механокалорического эффекта и его влиянии на магнитные свойства редкоземельных металлов (РЗМ) и сплавов на их основе. Выполнен анализ практических применений механокалорического эффекта в составе гибридных холодильных машин.

Сделаны выводы о путях улучшения охлаждающего цикла при деформации рабочего тела.

**Во второй главе** описаны образцы и экспериментальные методы, используемые в данной диссертационной работе. Описаны методики измерения полевых, температурных зависимостей намагниченности, магнитной вязкости и релаксационных процессов СКВИД-магнитометром и его калибровка. Описаны методики исследований методами рентгенофазового анализа (XRD), энергодисперсионного рентгеноструктурного анализа (EDX), сканирующей электронной микроскопии (SEM) структур гадолиния. Описана оригинальная изготовленная автором вставка в измерительную трубку СКВИД-магнитометра для изгибных и продольных деформаций.

**В третьей главе** представлены экспериментальные данные о магнитокалорическом эффекте в микропроводах гадолиния и анализ влияния микроструктурирования на магнитные свойства.

На **рисунке 1** приведены зависимости намагниченности микропровода Gd от внешнего магнитного поля (а), приложенного вдоль его оси, при температурах 247–347 К и от температуры (б) для одиночного микропровода. Зависимости записаны с шагом 5 К в изотермическом режиме и поэтому они пригодны для вычисления магнитной части энтропии.



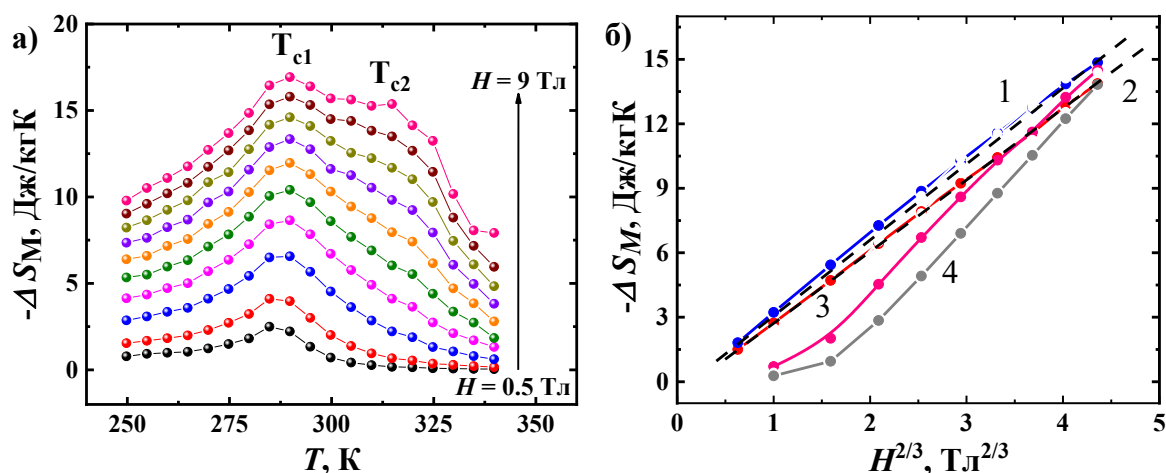
**Рисунок 1.** Зависимости намагниченности микропровода Gd от внешнего магнитного поля, приложенного вдоль его оси, при температурах 247–347 К и с шагом 5 К (а), Зависимости намагниченности микропровода Gd от температуры, измеренные в магнитных полях 0, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 Тл (б).

Величина МКЭ определяется вкладом магнитной энтропии  $\Delta S$ , которую можно определить из соотношений Максвелла [12]:

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

где  $H$  — приложенное магнитное поле,  $M$  — намагниченность.

По формуле (1) было рассчитано изменение магнитной части энтропии  $-\Delta S$  как функции поля. Рассчитанное изменение магнитной энтропии и температурные зависимости прибавки величины  $-\Delta S$  при приложенном поле  $H = 0-9$  Тл представлено на **рисунке 2**.



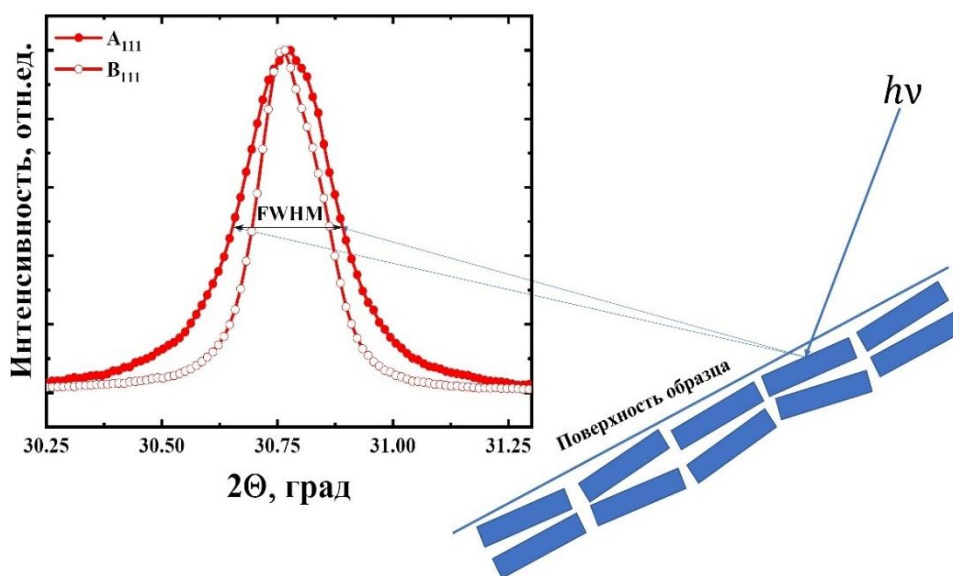
**Рисунок 2.** Температурные зависимости изменения магнитной части энтропии при изменении индукции внешнего магнитного поля 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 Тл (а); полевые зависимости прироста магнитной части энтропии при температурах 275 (1), 284 (2), 300 (3), 310 К (4) (сверху вниз) (б).

В слабых полях имеется один максимум энтропии при 286 К при 0.5 Тл. Этот максимум смещается в сторону более высоких температур по мере увеличения поля, так что при 9 Тл положение этого максимума соответствует температуре 292 К. С ростом поля растет правое крыло зависимости  $\Delta S_M(H)$ , и при 7–9 Тл появляется еще один максимум при температуре  $T_{c2} = 312$  К. При температурах ниже 293 К полевые зависимости в координатах  $-\Delta S_M(H^{2/3})$ , предложенных для анализа роли дефектной структуры в [4], спрямляются. Выше 293 К линейность функции  $-\Delta S_M(H^{2/3})$  нарушается. Функция  $-\Delta S_M(H^{2/3})$  в рамках среднего поля (модель Вейсса) указывает на то, что при увеличении магнитного поля энтропия системы уменьшается не линейно, а в соответствии со степенной функцией  $2/3$ , что связано с коллективным поведением спинов в точке Кюри. В случае,

если линейность данной функции нарушается, это говорит о том, что магнитное упорядочение не описывается теорией среднего поля Вейсса. При температурах 295–312 К наблюдается отклонение полевых зависимостей  $-\Delta S_M(H^{2/3})$  от линейного вида, что может быть объяснено остаточными механическими напряжениями, возникшими в результате сверхбыстрого охлаждения расплава при изготовлении микропроводов.

**В четвёртой главе** приведены результаты исследования влияния деформации на МКЭ в гетероструктурах W/Gd/W/MgO, вызванный изменением кристаллографической ориентации подложки MgO, а также результаты исследования влияния изгиба и растяжения на МКЭ в микропроводах гадолиния.

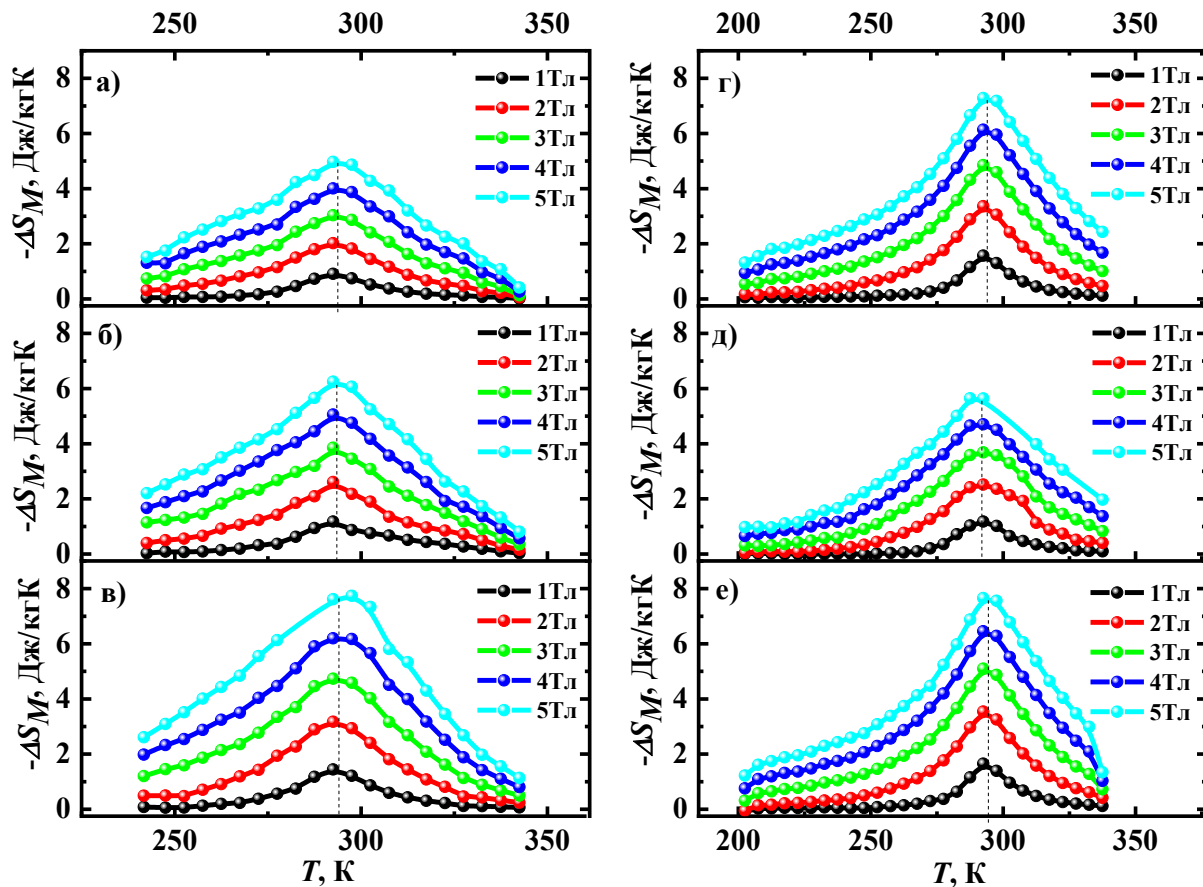
Несовпадение параметров решетки пленки гадолиния и подложки даже через вольфрамовую демпфирующую подложку создает микроскопические деформации с изменением межплоскостных расстояний, которые зависят от выбранной плоскости подложки, на которую напыляют гадолиний. Поэтому изменения ориентации подложки MgO и изменения толщины слоя Gd в гетероструктурах вызывают уширение линий рентгеновской дифракции (**рисунок 3**), что может служить средством для управления величиной магнитокалорического эффекта (МКЭ) в гетероструктурах.



**Рисунок 3.** XRD спектры Gd в образцах с ориентацией подложки MgO (111) с различной толщиной Gd 100 нм (образец  $A_{111}$ ) и 300 нм (образец  $B_{111}$ ) соответственно. Возникновение уширения дифракционной линии показано на вставке.

Температурные зависимости магнитной части энтропии, рассчитанные по формуле (1), в магнитном поле  $H = 1 - 5$  Тл представлены

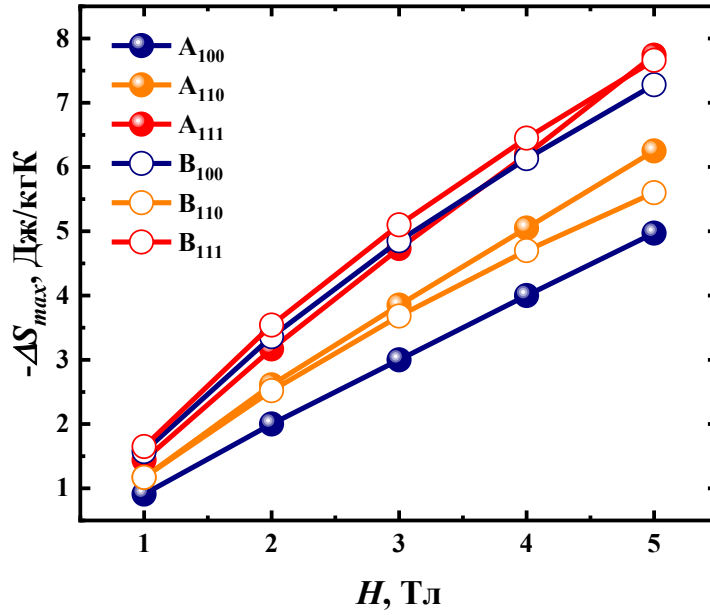
на **рисунке 4**. Все кривые имеют максимум при  $T_c$ , и он не меняется от образца к образцу.



**Рисунок 4.** Температурные зависимости магнитной части энтропии  $-\Delta S_M$  при различных магнитных полях в образцах: (а) A<sub>100</sub>, (б) A<sub>110</sub>, (в) A<sub>111</sub>, (г) B<sub>100</sub>, (д) B<sub>110</sub>, (е) B<sub>111</sub>.

Толщина слоя Gd не влияет на максимальное значение энтропии  $\Delta S_{max}$  для образца с ориентацией подложки MgO (110), тогда как при ориентациях MgO (100) и (111) максимальное значение  $-\Delta S_{max}$  зависит от толщины Gd. Форма кривой  $\Delta S_M(T)$  существенно не меняется с увеличением приложенного поля, за исключением увеличения амплитуды пика  $\Delta S_M(T)$ . Амплитуда пика  $\Delta S_M(T)$  увеличивается за счет увеличения Зеемановской энергии.

Максимальное изменение магнитной энтропии  $-\Delta S_{max}$  при  $T_c$  (значения, соответствующие пикам на **рисунке 4**) представлены на **рисунке 5** в зависимости от магнитного поля для всех анализируемых образцов.



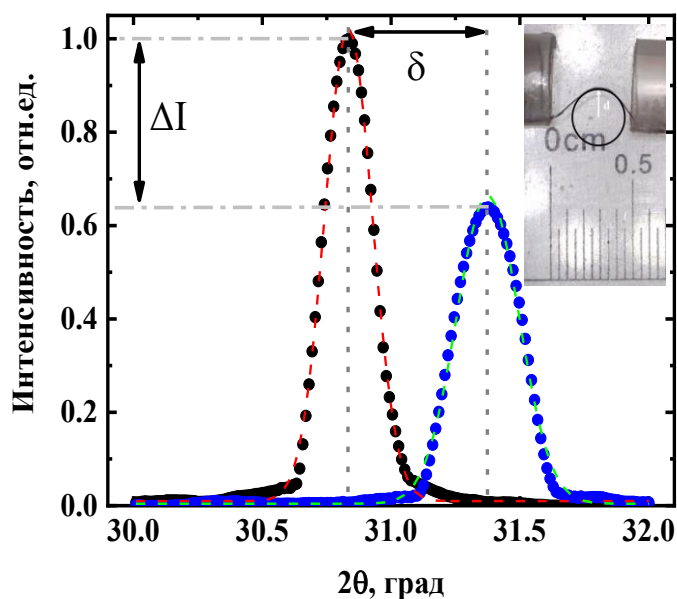
**Рисунок 5.** Полевые зависимости максимального изменения магнитной энтропии  $\Delta S_{max}$  для образцов  $A_{100} - A_{111}$  и  $B_{100} - B_{111}$ .

Наибольшее значение изменения магнитной части энтропии  $-\Delta S_{max} = 7.7 \pm 0.3$  Дж/кгК соответствует образцу  $A_{111}$  с несоответствием межплоскостных расстояний 0.29 %.

В пленке Gd среднее относительное изменение межплоскостного расстояния  $\varepsilon = \Delta d/d$  рассчитывали по формуле  $\varepsilon = \Delta d/d = \beta/4 \tan \theta_{hkl}$ , где  $\beta$  – ширина линии XRD, определяемая в приближении Лоренца, а  $\theta_{hkl}$  – угол, соответствующий ориентации  $[hkl]$  пика XRD [13]. Изменение ориентации подложки  $(100) \rightarrow (110) \rightarrow (111)$  увеличивает напряжение до 0.4 %. Поскольку модуль Юнга гадолиния  $E = 55$  ГПа хорошо известен, мы оценили соответствующие максимальные внутренние напряжения  $\sigma = \varepsilon E = 0.22$  ГПа. Увеличение внутреннего напряжения сопровождается увеличением значения относительной мощности охлаждения ( $RCP$ ).

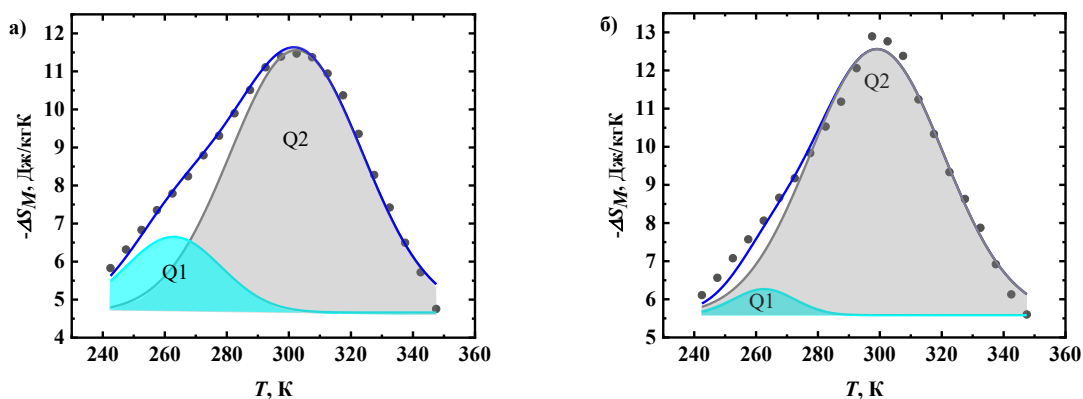
Другим объектом для поиска влияния деформации на МКЭ являлись микропровода Gd. В микропроводах Gd внешние изгибные деформации приводят к сдвигу положения пиков рентгеновской дифракции (**рисунок 6**). Сдвиг положения этой и других линий для  $hcr$  фазы гадолиния в результате изгиба составляет 0.6 градуса. Согласно уравнению Вульфа-Брэгга  $2d_{HKL} \sin \theta = n\lambda$ , наблюдаемый сдвиг положения пиков рентгеновской дифракции указывает на уменьшение параметра решетки  $d_{HKL}$  из-за изгибных деформаций микропровода.

Расчет возникающих внутренних напряжений при такой деформации был проведен с помощью метода рентгеновской дифракции и с помощью выражения  $\varepsilon = d/R$ , где  $d$  – толщина микропровода и  $R$  – радиус изгиба микропровода.



**Рисунок 6.** Сдвиг положения пика рентгеновской дифракции (002) гадолиниевого микропровода смещается при изгибной деформации. Черные символы соответствуют пику до деформации, синие символы — пику после деформации. На вставке показано изображение микропровода при изгибе, радиус которого определялся по вписанной окружности.

Зависимости магнитной части энтропии от температуры в недеформированном микропроводе и деформированном микропроводе с относительной деформацией изгиба 0.6% (**рисунок 7**) отличаются по форме наличием побочного пика Q1 в области низких температур. В деформированном микропроводе наблюдается уменьшение вклада пика Q1.

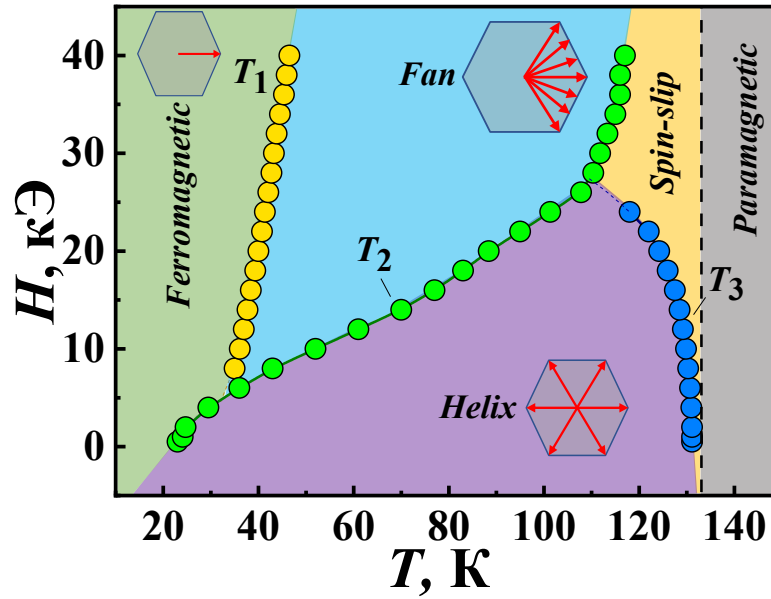


**Рисунок 7.** Температурные зависимости магнитной части энтропии до деформации (а), при деформации (б). Сплошные линии показывают аппроксимацию гауссовыми функциями, штриховые линии показывают гауссианы, используемые в аппроксимации.

Увеличение деформации приводит к перераспределению интенсивностей МКЭ при Q1 и Q2 в пользу перехода при 300 К. Деформация изгиба вызывает магнитную анизотропию, подавляя спин-переориентационный переход и соответствующий ему МКЭ при Q1. Одновременно деформация обостряет переход из ферромагнитного в парамагнитное состояние, увеличивая соответствующую часть магнитной энтропии при Q2. Помимо этого, зависимость изменения магнитной части энтропии и относительной мощности охлаждения от кристаллографической ориентации подложки MgO в гетероструктурах W/Gd/W/MgO также позволяет говорить о возможности контроля величины МКЭ в подобных структурах за счет эпитаксиальных напряжений, возникших в пленке Gd из-за несовпадения параметров решеток MgO и Gd.

**В пятой главе** представлены результаты исследования переходов между различными типами спинового упорядочения в гетероструктурах W/No/W/MgO.

Используя три критические температуры 30, 75 и 120 К, соответствующие фазовым переходам ферромагнетик-геликоид, веер-геликоид и геликоид-парамагнетик и их зависимости от магнитного поля, мы построили фазовую диаграмму магнитное поле – температура ( $H - T$ ) для пленки No (**рисунок 8**). В соответствии с литературными данными [14] каждой области на этой карте было присвоено соответствие магнитным фазам. Так, температура  $T_1$  (желтые символы на **рисунке 9**) разделяет магнитные состояния ферромагнетика и состояния веера; температура  $T_3$  (синие символы) разделяет состояния спирали и спин-скольжения; температура  $T_2$  (зеленые символы) разделяет ферромагнитное состояние, состояние веера, спирали и спин-скольжения.



**Рисунок 8.** Магнитная фазовая диаграмма образца пленки Ho, полученная с помощью SQUID-магнитометрии. Пунктирные линии обозначают температуру Нееля.

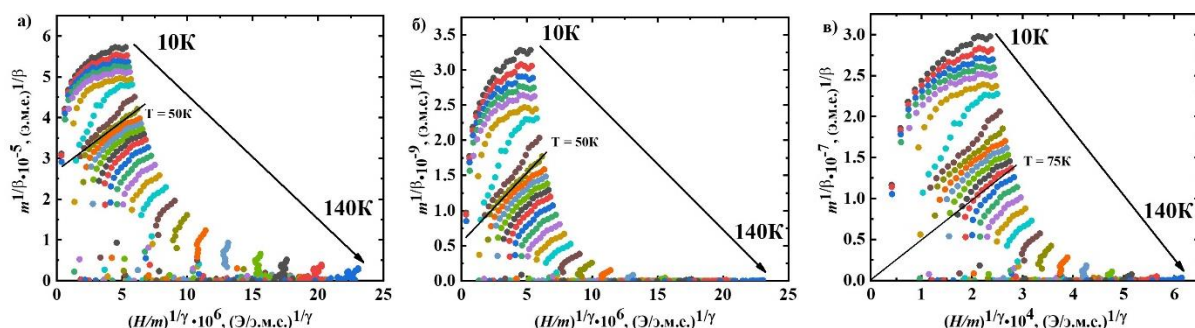
Выше температуры Нееля  $T_N = 131$  К образец переходит в парамагнитное состояние [15, 16]. Таким образом, температурный диапазон, в котором существует состояние спирали, имеет как нижнюю, так и верхнюю границы. Верхняя граница температуры соответствует температуре Нееля

$T_{\text{helix-MAX}} \sim 140$  К, выше которой состояние образца становится парамагнитным. Самая низкая температура, при которой существует состояние спирали, составляет  $T_{\text{helix-MIN}} \sim 18$  К. Ниже этой температуры образец находится в ферромагнитном состоянии и перемангничивание происходит без промежуточных устойчивых магнитных состояний.

Магнитные фазовые переходы между различными состояниями могут быть охарактеризованы критическими индексами, определяемыми из диаграммы Арротта [17]. Хотя анализ спиновых конфигураций и метод Арротта основаны на молекулярной теории поля Вейсса, предполагающей пропорциональность между собственным магнитным полем ферромагнетика и его намагниченностью, этот метод может быть использован и тогда, когда теория Вейсса неприменима. Анализ магнитных фазовых переходов основан на уравнении Арротта-Ноакса, которое связывает намагниченность  $M$  и магнитное поле  $H$  [17]:

$$(H/M)^{1/\gamma} = \frac{(T-T_c)}{T_c} + \left(\frac{M}{M_0}\right)^{1/\beta}, \quad (2)$$

где  $\gamma$  и  $\beta$  - критические параметры, подлежащие определению и сравнению с их значениями для известных моделей обменного взаимодействия. Пример подбора критических коэффициентов, соответствующих переходам представлен на **рисунке 9**. Подбор критических коэффициентов  $\gamma$  и  $\beta$  осуществлялся на основании выражения Арротта-Ноакса путем поиска прямой линии в специальных координатах (**рисунк 9**). Аппроксимация проводилась выражением Аррота, с последующим вычислением из результатов аппроксимации коэффициентов  $\gamma$  и  $\beta$  до тех пор, пока при температурах 30, 75 и 120 К не происходило спрямление линии, соответствующей данной температуре в соответствующих координатах, представленных на **рисунке 9**.

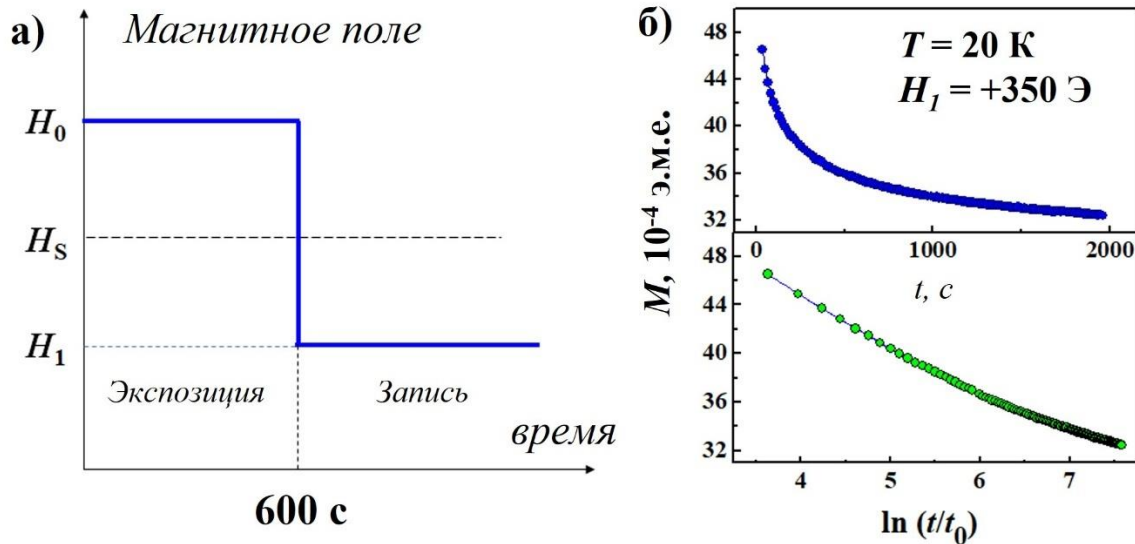


**Рисунок 9.** Кривые Арротта в диапазоне температур 10-140 К с шагом 5 К для пленки Но. Критические коэффициенты соответствуют моделям среднего поля ( $\beta = 0.5$ ,  $\gamma = 1$ ) (а), трикритической модели среднего поля ( $\beta = 0.25$ ,  $\gamma = 1$ ) (б), Изинга ( $\beta = 0.325$ ,  $\gamma = 1.24$ ) (в).

Переходы второго рода из геликоидального состояния в ферромагнитное состояние описываются теорией «среднего поля», в состояние веера – теорией трехмерной модели Изинга, а в состояние spin-slip – стандартной моделью Гейзенберга для трехмерного упорядочения спинов. Таким образом, для нескольких состояний, в которые гольмий переходит из геликоидальной спиновой структуры, определены классы универсальности.

Вторая серия экспериментов была посвящена изучению «медленных» релаксационных процессов, которые измерялись прямым методом при переключении постоянного поля с большего значения на меньшее. Для анализа динамики намагниченности, сопровождающей эти переходы, была применена ступенчатая последовательность магнитного поля (**рисунк 10**). Перед записью каждой временной зависимости прикладывалось магнитное поле  $H_0$ , чтобы поддерживать начальное магнитное состояние пленки близким к насыщенному при  $M = +M_S$ . Затем магнитное поле переключалось

на  $H_I$ , близкое к полю перехода намагниченности, оцененному по петле  $M(H)$  при соответствующей температуре, и записывалась временная зависимость намагниченности  $M(t)$ . Выбранная кривая релаксации  $M(t)$  представлена на **рисунке 10**.



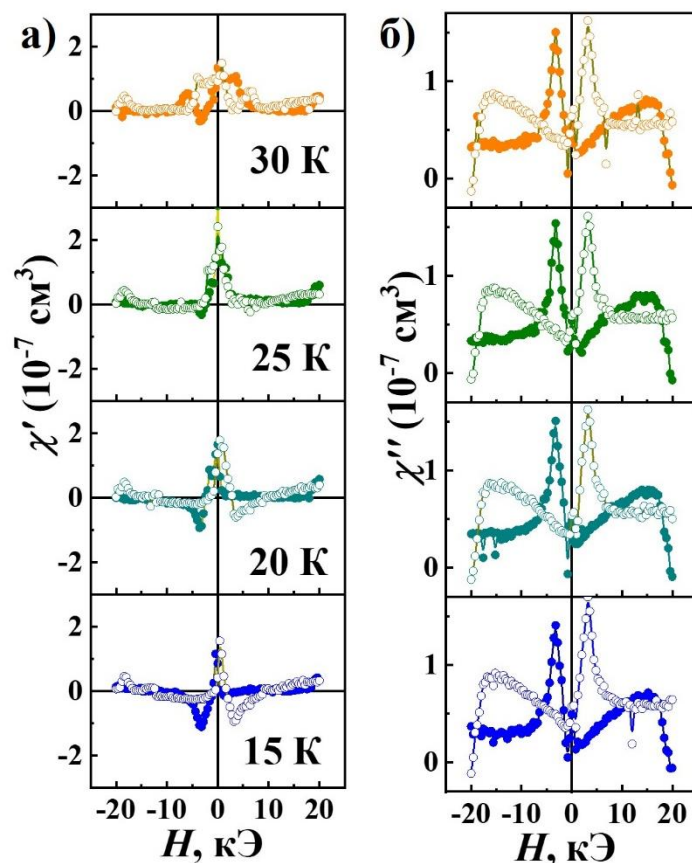
**Рисунок 10.** Схема переключения магнитного поля для записи временных зависимостей магнитного момента (а), Временная зависимость магнитного момента, зарегистрированная при  $T = 20$  К в поле  $H_I = +350$  Э, после переключения от значения  $H_0 = 10$  кЭ (б). Верхняя панель – необработанные данные. Нижняя панель – линеаризация зависимости  $M(t)$  в  $(M, \log(t/t_0))$  полулогарифмическом масштабе.

Полученные кривые релаксации были почти линейными в полулогарифмических координатах, показывая, что релаксация намагниченности является логарифмической и может быть описана как:

$$M(t, H_1) = M_0(H_1) + S \ln(t/t_0), \quad (3)$$

где  $M_0$  — начальная намагниченность, зарегистрированная при стабилизации магнитного поля при  $H_1$ ,  $S$  — магнитная вязкость,  $t_0 = 1$  с — постоянная времени для нормализации аргумента под логарифмом в безразмерные единицы.

Так же были проведены измерения в переменном магнитном поле в АС-режиме действительной и мнимой частей магнитной восприимчивости в структурах гольмия (**рисунк 11**). Измерения проводились в плоскости образца в DC поле, при частоте  $f_{AC} = 100$  Гц и амплитуде  $h_{AC} = 4$  Э.



**Рисунок 11.** Полевые зависимости действительной  $\chi'$  (а) и мнимой  $\chi''$  (б) частей магнитной восприимчивости в диапазоне температур 15 К – 30 К. Сплошные символы – развертка поля DC от + 20 кЭ до -20 кЭ. Пустые символы - развертка поля DC от - 20 кЭ до +20 кЭ.

Сопоставляя положения пиков мнимой части магнитной восприимчивости и полученную магнитную фазовую диаграмму гольмия в поле  $H = \pm 3.2$  кЭ установлено соответствие переходу FM – Helix, наблюдаемому в температурном диапазоне 20 – 30 К на магнитной фазовой диаграмме.

Геликоидальное состояние наблюдается в температурном диапазоне 18–130 К. Верхняя граница этого диапазона соответствует температуре Нееля, при которой в пленке происходит магнитное упорядочение. Нижняя температурная граница обусловлена конкуренцией энергетических барьеров двух возможных переходов: прямого переключения намагниченности из ферромагнитного состояния  $+M_S$  в  $-M_S$  и переключения намагниченности с образованием промежуточного геликоидального магнитного состояния.

В области низких температур магнитная вязкость  $S$  и магнитная восприимчивость  $\chi$  проявляют противоположные изменения с температурой в диапазоне 18–20 К, что соответствует началу формирования геликоидального состояния. Данный эффект может быть объяснен распределением энергетических барьеров нуклеации геликоидальных

доменов в объеме пленки, что приводит к конечной ширине распределения температуры начала геликоидальной фазы.

## **Заключение**

В работе исследованы образцы, которые проявляют магнитокалорические свойства вблизи температур фазовых переходов. В микропроводах гадолиния обнаружено наличие двух магнитокалорических эффектов при двух температурах в условиях изотермического приложения магнитного поля. Первый магнитокалорический эффект наблюдается при температуре Кюри гадолиния, второй магнитокалорический эффект наблюдается при температурах выше температуры Кюри, обусловленный спин-переориентационным переходом в высокотемпературной ферромагнитной фазе гадолиния. Установлено, что в микропроводах гадолиния наблюдается механомагнитный эффект, являющийся четным по деформации. Увеличение деформации или магнитного поля приводит к перераспределению интенсивностей МКЭ в пользу перехода при температуре Кюри, тем самым увеличивая величину магнитокалорического эффекта в микропроводах. В гетероструктурах гадолиния эпитаксиальные напряжения, передающиеся через буферный слой W, увеличивают магнитокалорический эффект и относительную мощность охлаждения. В образцах пленок гольмия установлена корреляция магнитной вязкости и магнитной восприимчивости при изотермических условиях. Помимо этого, для пленок гольмия определены соответствующие критические индексы, позволяющие судить о магнитных классах универсальности. Полученные результаты могут быть использованы в качестве научной и технологической основы для разработки нового типа гибридных магнитных холодильных машин, потенциально обладающих более высокой холодопроизводительностью по сравнению с актуальными прототипами.

## **Основные результаты и выводы**

1. В микропроводах гадолиния обнаружен магнитокалорический эффект. Установлено, что в поле 9 Тл он максимален при 293 К и 312 К и обнаруживается по увеличению магнитной части энтропии в изотермическом режиме приложения магнитного поля.

2. Установлено, что при 293 К изменение энтропии возникает в результате перехода Кюри основной фазы гадолиния, в то время как при 312 К прирост магнитной энтропии обусловлен спин-переориентационным переходом в высокотемпературной ферромагнитной фазе гадолиния. Эта

фаза индуцирована высокими внутренними механическими напряжениями, возникшими в результате сверхбыстрого охлаждения расплава.

3. Установлено, что механическая деформация изгиба и растяжения в микропроводах Gd подавляет магнитную энтропию, вызванную спин-переориентационным переходом при 312 К, но ускоряет переход ферромагнетик-парамагнетик при температуре  $\sim 293$  К, увеличивая магнитную энтропию в этой области.

4. В гетероструктурах гадолиния растягивающие механические напряжения ( $\sim 0.2$  ГПа), возникающие на интерфейсе MgO/W, передаются через слой W в пленку Gd, увеличивая МКЭ за счет роста производной  $dM/dT$  вблизи точки Кюри.

5. В пленках гольмия определены классы универсальности для переходов из геликоидального состояния. Переход в ферромагнитную фазу описывается теорией "среднего поля", переход в веерное состояние описывается моделью Изинга, а переход в состояние spin-slip описывается моделью Гейзенберга.

6. В пленках Ho обнаружена магнитная релаксация, которая обусловлена конкуренцией двух процессов: прямым переключением намагниченности из ферромагнитного в геликоидальное состояния при  $T < 18$  К и переключением намагниченности с образованием промежуточного динамического состояния спинов при  $T > 18$  К. Нуклеация промежуточной фазы приводит к асимметрии перемагничивания в отрицательном и положительном поле, а также к временной задержке переключения намагниченности.

7. Магнитная вязкость и магнитная восприимчивость пленок Ho в переменном магнитном поле чувствительны к переходу между спиновыми конфигурациями и могут быть использованы, как индикаторы геликоидального состояния, а также промежуточных метастабильных состояний, возникающих при перемагничивании.

## Публикации по теме диссертации

*Статьи в рецензируемых журналах:*

1. Koplak O.V., **Kashin S.N.**, Morgunov R.B. Strain engineering of magnetocaloric effect in W/Gd/W/MgO structures // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2022. – Vol. 564. – № 2. – P. 170164.
2. Коплак О.В., **Кашин С.Н.**, Моргунов Р.Б., Королев Д.В., Жидков М.В., Пискорский В.П., Валеев Р.А. Магнитокалорический эффект в микропроводах Gd // Физика твердого тела. – 2022. – Т. 64. – № 11. – С. 1774.
3. Коплак О.В., **Кашин С.Н.**, Королев Д.В., Жидков М.В., Пискорский В.П., Валеев Р.А., Моргунов Р.Б. Магнитные свойства и магнитокалорический эффект в пленках и микропроводах Gd // Физика твердого тела. – 2023. – Т. 65. – № 3. – С. 424.
4. **Кашин С.Н.**, Коплак О.В., Валеев Р.А., Пискорский В.П., Бурканов М.В., Моргунов Р.Б. Влияние механической деформации на магнитные свойства и магнитокалорический эффект в пленках Gd // Физика твердого тела. – 2023. – Т. 65. – № 5. – С. 782.
5. **Кашин С.Н.**, Моргунов Р.Б., Валеев Р.А., Пискорский В.П., Бурканов М.В., Королев Д.В., Королев В.В., Балмасова О.В. Сравнение изотермических и адиабатических магнитокалорических эффектов в пленках и микропроводах Gd // Физика твердого тела. – 2024. – Т. 66. – № 2. – С. 222.
6. Morgunov R.B., **Kashin S.N.**, Kunitsyna E.I., Talantsev A.D., Chernov A.I. Magnetic relaxation between ferromagnetic and helix spin configurations in holmium films // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2024. – Vol. 57. – № 41. – P. 415002.
7. Morgunov R.B., **Kashin S.N.** Universality classes of magnetic phase transitions in holmium films // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2025. – Vol. 621. – P. 172908.
8. Моргунов Р.Б., **Кашин С.Н.**, Валеев Р.А., Пискорский В.П., Бурканов М.В. Критические индексы магнитных фазовых переходов, как индикаторы топологии обменного взаимодействия в пленках гольмия // Физика твердого тела. – 2024. – Т. 66. – № 5. – С. 717.
9. Morgunov R.B., **Kashin S.N.** Mechanically controlled magneto-caloric effect in Gd microwires // Materials Letters – 2025. – Vol. 401. – P. 139241.

## Список цитируемых источников

1. Morellon L., Magen C., Algarabel P.A., Ibarra M.R., Ritter C. Pressure enhancement of the giant magnetocaloric effect in Tb<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> // Appl. Phys. Lett. – 2001. – Vol. 79. – № 9. – P. 1318–1320.
2. Gschneidner Jr K.A., Pecharsky V.K., Tsokol A.O. Recent developments in magnetocaloric materials // Rep. Prog. Phys. – 2005. – Vol. 68. – № 6. – P. 1479–1539.

3. Chen X., Ramanujan R.V. Large magnetocaloric effect near room temperature in Mn-Fe-P-Ge nanostructured powders // *J. Alloys Compd.* – 2015. – Vol. 652. – P. 393–398.
4. Ba D.N., Zheng Y., Becerra L., Marangolo M., Almanza M., LoBue M. Magnetocaloric effect in flexible, free-standing gadolinium thick films for energy conversion applications // *Phys. Rev. Appl.* – 2021. – Vol. 15. – № 6. – P. 064045.
5. Gottschall T., Gràcia-Condal A., Fries M. A multicaloric cooling cycle that exploits thermal hysteresis // *Nature Mater.* – 2018. – Vol. 17. – P. 929–934.
6. Beckmann L., Pfeuffer J., Lill J., Eggert B., Koch D., Lavina B., Zhao J., Toellner T., Alp E.E., Ollefs K., Skokov K.P., Wende H., Gutfleisch O. Multicaloric Cryocooling Using Heavy Rare-Earth Free La(Fe,Si)<sub>13</sub>-Based Compounds // *ACS Applied Materials & Interfaces.* – 2024. – Vol. 16. – № 29. – P. 38208–38216.
7. Andrade V.M., Amirov A., Yusupov D. et al. Multicaloric effect in a multiferroic composite of Gd<sub>5</sub>(Si,Ge)<sub>4</sub> microparticles embedded into a ferroelectric PVDF matrix // *Sci. Rep.* – 2019. – Vol. 9. – P. 18308.
8. Williams I.S., Gopal E.S.R. A note on the effect of strain upon the heat capacity of gadolinium near the curie temperature  $T_c = 293$  K // *Street R. Phys. Status Solidi A.* – 1981. – Vol. 67. – № 1. – P. 83–91.
9. Koplak O.V., Kashin S.N., Morgunov R.B. Strain engineering of magnetocaloric effect in W/Gd/W/MgO structures // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2022. – Vol. 564. – № 2. – P. 170164.
10. Коплак О.В., Кашин С.Н., Моргунов Р.Б., Королев Д.В., Жидков М.В., Пискорский В.П., Валеев Р.А. Магнитокалорический эффект в микропроводах Gd // *Физика твердого тела.* – 2022. – Т. 64. – № 11. – С. 1774.
11. Bahl C.R.H., Nielsen K.K. The effect of demagnetization on the magnetocaloric properties of gadolinium // *J. Appl. Phys.* – 2009. – Vol. 105. – № 1. – P. 013916.
12. Banerjee B.K. On a generalised approach to first and second order magnetic transitions // *Phys. Lett.* – 1964. – Vol. 12. – № 1. – P. 16–17.
13. Fewster P.F., Andrew N.L. Strain analysis by X-ray diffraction // *Thin Solid Films.* – 1998. – Vol. 319. – P. 1–8.
14. Gebhardt J.R., Ali N. Magnetic phase diagrams of holmium determined from magnetoresistance measurements // *J. Appl. Phys.* – 1998. – Vol. 83. – P. 6299–6301.
15. Zverev V.I., Tishin A.M., Min Z., Mudryk Y., Gschneidner Jr K.A., Pecharsky V.K. Magnetic and magnetothermal properties, and the magnetic phase diagram of single-crystal holmium along the easy magnetization direction // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2015. – Vol. 27. – P. 146002.

16. Gimaev R., Komlev A., Davydov A., Kovalev B., Zverev V. Magnetic and Electronic Properties of Heavy Lanthanides (Gd, Tb, Dy, Er, Ho, Tm) // Crystals. – 2021. – Vol. 11. – P. 82.
17. Yeung I., Roshko R.M., Williams G. Arrott-plot criterion for ferromagnetism in disordered systems // Phys. Rev. B. – 1986. – Vol. 34. – № 5. – P. 3456–3465.