

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и
медицинской химии Российской академии наук

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

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
д.ф.-м.н., проф. Моргунов Р.Б.

Черноголовка – 2025

Оглавление

Список сокращений и условных обозначений.....	5
Введение.....	7
Глава 1. Литературный обзор	17
1.1. История обнаружения и основные типы магнитокалорических эффектов.....	17
1.2. Характеристики и критерии пригодности материала в качестве рабочего тела магнитной холодильной машины	18
1.3. Магнитное охлаждение вблизи комнатных температур	22
1.4. Магнитокалорический эффект в области фазовых переходов второго рода 27	
1.5. Магнитокалорический эффект в Gd	28
1.6. Влияние микродеформаций на магнитокалорические свойства	30
1.7. Магнитострикция, магнитоупругий эффект Виллари	35
1.8. Спин-переориентационные переходы в гольмии.....	38
1.9. Выводы к главе 1	43
Глава 2. Образцы и методы исследования	44
2.1. Исследуемые образцы.....	44
2.1.1. Получение гетероструктур W/Gd/W/MgO и W/Ho/W/MgO	44
2.1.2. Получение микропроводов гадолиния.....	48
2.2. Методики экспериментов	50
2.2.1. Рентгенодифракционный и энергодисперсионный элементный анализ многослойных структур.....	50
2.2.2. Определение внутренних микронапряжений в гетероструктурах W/Gd/W/MgO методом рентгеновской дифракции.....	52
2.2.3. Деформация микропроводов Gd при измерениях на СКВИД- магнитометре	56
2.2.4. Оценка величины изгибных деформаций микропроводов гадолиния 64	
2.3. Магнитометрические методы.....	67
2.3.1. Влияние позиционирования образца.....	67
2.3.2. Влияние размеров и крепления образца	70
2.4. Выводы к главе 2	73

Глава 3. Магнитокалорический эффект в микропроводах гадолиния.....	74
3.1. Химический и структурный анализ и аттестация микропроводов.....	74
3.2. Изотермический режим измерения МКЭ.....	79
3.2.1. Магнитные свойства микропроводов.....	79
3.2.2. Особенности магнитной энтропии вблизи температуры Кюри	85
3.3. Анализ обменных взаимодействий.....	94
3.3.1. Определение внутреннего поля Вейсса и параметров обменного взаимодействия.....	94
3.3.2. Спиновая конфигурация и коэффициенты Аррота.....	95
3.4. Адиабатический режим измерения МКЭ.....	97
3.5. Выводы к главе 3	103
Глава 4. Влияние механических напряжений на магнитокалорический эффект в пленках и микропроводах гадолиния.....	105
4.1. Гадолиниевые гетероструктуры W/Gd/W/MgO	105
4.1.1. Гадолиниевые пленки в составе гетероструктур W/Gd/W/MgO	105
4.1.2. Температурные и полевые зависимости намагниченности гадолиниевых пленок.....	113
4.1.3. Влияние кристаллографической ориентации подложки MgO на величину МКЭ и спиновое упорядочение в гадолиниевых пленках.....	123
4.2. Микропровода гадолиния	130
4.2.1. Механическая деформация микропровода гадолиния, предел текучести и ее влияние на кристаллическую решетку	130
4.2.2. Зависимость магнитного момента от механических деформаций	137
4.2.3. Влияние механических напряжений на магнитокалорический эффект в гадолиниевых микропроводах	142
4.3. Выводы к главе 4	148
Глава 5. Спиновые переходы и обменное взаимодействие в пленках гольмия	150
5.1. Типы спинового упорядочения и магнитная фазовая диаграмма	150
5.2. Магнитная восприимчивость в переменном магнитном поле, как индикатор спиновых переходов	158
5.3. “Медленные” релаксационные процессы и магнитная вязкость.....	162
5.4. Типы обменных взаимодействий.....	169

5.5. Выводы к главе 5	181
Заключение	183
Основные результаты и выводы.....	184
Список литературы	187

Список сокращений и условных обозначений

МКЭ – магнитокалорический эффект

ЭКЭ – эластокалорический эффект

эКЭ – электрокалорический эффект

БКЭ – барокалорический эффект

мКЭ – метакалорический эффект

ПМ – ферромагнетик

ФМ – Ферромагнетик

МК – магнитокалорический

RCP – относительная мощность охлаждения

COP – коэффициент полезного действия

AMP – активный магнитный регенеративный

ГМХМ – гибридная магнитная холодильная машина

РЗМ – редкоземельный металл

ГПУ – гранецентрированная плотноупакованная

ГЦК – гранецентрированная кубическая

ЭВКР – экстракция висящей капли расплава

EDX – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

РФА – рентгенофазовый анализ

СКВИД - сверхпроводящий квантовый интерферометр

XRD – дифракция рентгеновских лучей

XRF – рентгеновская люминесценция

SEM – сканирующая электронная микроскопия

FC – охлаждение в поле

ZFC – охлаждение без поля

TEM – просвечивающий электронный микроскоп

Введение

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 тем, что человечество ищет энергоэкономичные и экологичные пути замены традиционных газовых охлаждающих систем. К настоящему времени стало понятно, что одно только совершенствование сплавов для реализации магнитокалорического эффекта не приводит к успеху потому, что обычно нужно очень высокое значение магнитного поля для чисто магнитного охлаждения. Это связано с тем, что имеется противоречие между необходимостью высоких значений поля насыщения для увеличения энергетического произведения MH (M , магнитный момент, H – коэрцитивная сила) и энергии в петле гистерезиса и, с другой стороны, необходимость уменьшения поля насыщения для реализации реального устройства, не требующего сверхпроводящих магнитов. Эта дилемма магнитокалорики может быть преодолена, если помимо магнитного поля, рабочее тело будет подвергаться внешним «немагнитным» воздействиям. В мире наступает эпоха поиска гибридных МКЭ, модулированных механическими, тепловыми, электрическими и оптическими воздействиями [1-4].

Для совершенствования магнитокалорических сплавов гадолиния обычно используют модификацию их химического состава, подбирая добавки переходных и редкоземельных металлов, а также режимы термообработки, позволяющей добиться роста МКЭ. Поскольку поиски материалов с увеличенным МКЭ продолжаются уже длительное время, эти два подхода во многом исчерпали себя. Альтернативой к совершенствованию таких сплавов является поиск МКЭ в нано- и микроструктурах тех сплавов, которые

демонстрируют наилучшие свойства в объемных образцах до их химических модификаций [5-8], как например, в сплавах $Gd_5Si_2Ge_2$. Это объясняется следующими дополнительными факторами, способными оптимизировать МКЭ в нано- или микроструктурах: высокими микронапряжениями, присутствием долгоживущих неравновесных метастабильных фаз, не существующими в макроскопических образцах, значительным улучшением теплообмена в мелкодисперсной среде, состоящей из микро- или наноструктур.

Идея сочетанного воздействия магнитного поля и механической деформации на холодильный цикл была разработана относительно недавно. В работе [9] в качестве стимулятора МКЭ использовалось одноосное механическое напряжение, уменьшающее коэрцитивную силу и поле, необходимое для перемангничивания рабочего тела. Это существенно уменьшает количество дорогих редкоземельных элементов, требующихся для работы магнитного холодильника. В работе [10] концепция мультикалорического охлаждения реализована за счёт сочетания изотропного давления и магнитного поля для целенаправленного управления и индуцирования магнитоструктурных фазовых переходов, сопровождающихся значительным калорическим эффектом. В работе [11], использовался электропроводящий полимер с микрочастицами $Gd_5Si_2Ge_2$, а индуцируемое электрическое поле усиливало МКЭ путем создания механических напряжений в нем, что в конечном итоге также является деформационной инженерией МКЭ. Эти факты свидетельствуют о том, что магнитокалорический цикл может быть улучшен за счёт приложения механического давления, поскольку магнитные свойства, структура и межатомные расстояния тесно взаимосвязаны.

Специфика нашей работы заключается в использовании нано- и микроструктур для деформационной инженерии МКЭ. Значительная анизотропия намагниченности в микропроволоках и пленках, возникающая

из-за текстурирования материала, может быть использована для совершенствования конструкции холодильной машины. В частности, в [12, 13] показано, что изменение кристаллографической ориентации подложки гадолиниевой пленки и соответствующих внутренних напряжений, создаваемых подложкой в пленке, способно приводить к значительному изменению МКЭ. В объемных образцах гадолиния кристаллическая анизотропия намагниченности значительно меньше, чем в пленках и микропроводах. В [14] в гадолиниевых микропроводах была обнаружена сложная температурная зависимость магнитной анизотропии, содержащая два максимума энтропии, что указывает на сложно-напряженное состояние или двухфазную структуру. Сравнение МКЭ в микропроводах и пленках в [12-14] показывает, что при одинаковом химическом составе и температурных режимах приготовления микро- и наноструктуры могут демонстрировать значительно отличающийся по величине МКЭ, что вызвано вариациями фазового состава и внутренними микронапряжениями. Кроме того, при оценке МКЭ следует учитывать так же и фактор размагничивания, зависящий от формы образца, как это убедительно показано в [15, 16]. Поэтому в диссертации приведены исследования магнитокалорического и механокалорического эффекта, а также влияния механических напряжений на МКЭ в микроструктурах гадолиния. Обычно магнитные фазовые переходы разных типов дают вклад в МКЭ. Поскольку в Ho таких переходов достаточно много, нано- и микроструктуры этого металла также могут быть использованы в качестве рабочего тела магнитохолодильной машины. И 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 ~ 10 мин и короткий быстрый процесс ~ 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, а так же на следующих конференциях: LIV Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния ФКС-2020, Санкт-Петербург, 16–21 марта 2020; XXXII симпозиум "Современная химическая физика", Туапсе, 9 - 28 сентября 2020; XXI Всероссийская школа - семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-21), Екатеринбург, 18 Марта - 25 Марта 2021; XXXIII симпозиум "Современная химическая физика", Туапсе, 24 сентября - 04 октября 2021; Международная научная конференция "Современная химическая физика – на стыке физики, химии и биологии", Черноголовка, 29 ноября - 3 декабря 2021; XXXIV симпозиум "Современная химическая физика", Туапсе, 16 - 25 сентября 2022; XIV Всероссийская школа-конференция молодых учёных с международным участием "КоМУ-2022", Ижевск, 5 - 9 декабря 2022; Молодежная Школа по физике конденсированного состояния (Школа ФКС-2024), Санкт-Петербург 11 - 15 марта 2024; XXXVI

Симпозиум “Современная химическая физика” Туапсе 16-26 сентября 2024; XXIII Всероссийская конференция "Проблемы физики твердого тела и высоких давлений" - пос. Вишневка 20-29 сентября 2024; Spin Waves International Symposium (Spin Waves-2024), Saratov, August 26-29, 2024; XXV Молодёжная школа-конференция Наноструктуры. Свойства и Применение, Москва, 2-4 июля 2024; 67-я Всероссийская научная конференция МФТИ, Долгопрудный, 31 марта – 5 апреля 2025; International Youth Scientific Forum «LOMONOSOV-2025»; 32nd International Scientific Conference for Undergraduate and Postgraduate Students and Young Scientists "LOMONOSOV", Moscow, April 11-25, 2025; XI Всероссийской молодежная школа-конференция «Химия, физика, биология: пути интеграции», Москва, 23-25 апреля 2025.

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.

Глава 1. Литературный обзор

1.1. История обнаружения и основные типы магнитокалорических эффектов

Материалы, способные изменять свою температуру под влиянием внешних воздействий, демонстрируют явления, известные как калорические эффекты [1]. Эти эффекты обратимы и возникают при изменении индуцирующего поля. Исторически изучение таких явлений началось с наблюдений за поведением обычной резины. Было замечено, что при быстром растяжении натуральный каучук нагревается. Этот феномен впервые описал английский исследователь Джон Гук [2] в начале XIX века, используя свои тактильные ощущения, для оценки нагрева. Если тепло успевает отводиться, После прекращения растяжения материал охлаждается, если тепло не успевает перетекать. Позднее Джоуль в 1859 году систематизировал подобные явления [3]. Лорд Кельвин дал термодинамическое объяснение этим эффектам [4], предсказав как магнитокалорический (МКЭ), так и электрокалорический (ЭКЭ) эффекты [5]. Основанные на этом механизмы активно развиваются, и имеются прототипы этих устройств. Бывают также барокалорические эффекты (БКЭ), которые объединяют ЭКЭ и БКЭ.

Хотя в литературе первые наблюдения МКЭ связывают с именем Варбурга, в действительности в его статье [6, 7] он наблюдал необратимый нагрев, вызванный циклическим перемагничиванием. Вероятно, первое наблюдение обратимого МКЭ было выполнено в статье [8] Вейсом и Пиккаром на никеле вблизи точки Кюри. Этими авторами и был введен термин «магнитокалорика». В их работе образец охлаждался после выключения магнитного поля [9].

Эффективным оказался ЭКЭ в сегнетовой соли [10]. Он показал, что и магнитокалорическое охлаждение можно использовать в парамагнитных солях [11]. Нобелевская премия по химии была присуждена в 1949 за

разработку метода получения МК температур. В парамагнитных солях МКЭ развивался и далее [12, 13]. Однако в 1976 году произошли качественные изменения ситуации, когда стало понятно, что прохождение температуры Кюри в гадолинии (Gd) дает значительный МКЭ [14]. Состоялся переход на ферромагнитную среду вместо парамагнитной.

Еще большее усиление МКЭ наблюдалось вблизи структурных фазовых переходов. Гигантские МКЭ наблюдались в сплавах с памятью формы [15], при мартенситных превращениях [16] в $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$. Примечательно, что и ЭКЭ значительно возрастал в керамике $\text{PbZr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$ [17] и в полимерах с высокой диэлектрической проницаемостью [18]. В статье [19] впервые сообщалось о гигантском МКЭ в $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$. Одновременно развивались представления о механокалорическом эффекте [20-22].

Хотя МКЭ представляют собой отдельную группу явлений, имеются материалы, которые проявляют калорические эффекты при различных типах воздействий [23]. Тем не менее, совмещение магнитокалорического и электрокалорического эффектов в одном материале встречается редко, поскольку это требует наличия мультиферроиков, сочетающих ферромагнетизм и сегнетоэлектрические свойства.

1.2. Характеристики и критерии пригодности материала в качестве рабочего тела магнитной холодильной машины

Магнитокалорический эффект (МКЭ) — это обратимое термодинамическое явление изменения энтропии ферромагнитного материала. Оно может происходить в изотермических условиях. Либо может проявляться, как изменение температуры тела в адиабатических условиях изменения внешнего магнитного поля. Следует отметить, что процесс изменения температуры образца сопровождается его намагничиванием или размагничиванием.

В 1933 г. магнитокалорический эффект нашел применение в достижении сверхнизких температур (до 0.25 К) [11,24]. Однако диапазон рабочих температур и мощности магнитной охлаждающей машины того времени были недостаточными для применения в промышленном или бытовом охлаждении. В 1997 году В. К. Печарский и К. А. Гшнайдер (Gschneidner) открыли гигантский МКЭ в сплавах на основе гадолиния [19]. Данное открытие положило начало изучению магнитных свойств ферромагнитных веществ при температурах, близких к точке Кюри. Наилучшими оказались вещества группы лантаноидов, поскольку они обладают наибольшим магнитным моментом. В ферромагнетиках магнитные моменты ориентируются внутренним эффективным обменным полем при температурах ниже температуры магнитного упорядочения T_c .

Имеется два предельных случая наблюдения МКЭ изотермический и адиабатический. В адиабатическом режиме, когда магнитное поле изменяется так быстро, что последующая после изменения поля переориентация спинов в образце приводит к изменению его температуры ΔT , а магнитная часть энтропии поддерживается постоянной $\Delta S_M = \text{const}$. В изотермическом режиме, когда изменение внешнего магнитного поля происходит настолько медленно, что температура рабочего тела поддерживается постоянной, равной температуре теплового резервуара, в котором находится ферромагнетик, $\Delta T = \text{const}$. При этом значительно изменяется магнитная часть энтропии.

При фазовых переходах системы порядок-беспорядок и при температуре магнитного фазового перехода T_c наблюдаются максимальные значения МКЭ. В материалах, которые демонстрируют МКЭ в области фазового перехода второго рода, магнитная часть S_M вносит основной вклад в изменение энтропии системы. Магнитный фазовый переход первого рода вызывает увеличение значения МКЭ и энтропии, где значительный вклад вносят кристаллическая решетка и структурная энтропия [25, 26]. При переходе первого рода МКЭ проявляется в достаточно узком диапазоне температур, в

то время как переход второго рода вызывает расширение максимума эффекта в широком интервале температур [27].

Мерой МКЭ является изменение магнитной части энтропии, которая отображает упорядочение магнитной подсистемы. Энтропия магнитного материала, складывается из трех составляющих:

$$S(T, H)_P = (S_{el}(T, H) + S_{ph}(T, H) + S_M(T, H))_P \quad (1.1)$$

где S_{el} , S_{ph} и S_M , – электронная, фононная и магнитная части энтропии соответственно.

Изменение магнитной части энтропии твердого тела (ΔS_M) является основной характеристикой МКЭ. С учетом уравнений Максвелла изменение магнитной энтропии при адиабатическом (ΔT) и изотермическом (ΔS) изменении температуры может быть записано следующем образом [27]:

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H} = \int_{H_2}^{H_1} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH \quad (1.2)$$

$$\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H} = - \frac{T}{(C_p)_{H,T}} \Delta S_M(T)_{\Delta H} \quad (1.3)$$

где M - магнитный момент, C_p – удельная теплоемкость материала, H – магнитное поле, T - температура.

Изменение магнитной части энтропии связано с намагниченностью M , магнитным полем H и температурой T соотношением Максвелла [28]:

$$\left(\frac{\partial S(T, H)}{\partial H} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_{V,H} \quad (1.4)$$

где $S(T, H)$ – энтропия магнетика, $M(T, H)$ – намагниченность.

При разработке магнитной холодильной машины важно учитывать не только величину магнитокалорического эффекта (МКЭ), но и температурный

диапазон, в котором он проявляется. Поиск материалов с высокими значениями ΔS_M (изменение магнитной энтропии) и ΔT_{ad} (адиабатическое изменение температуры) в широком температурном интервале является ключевым направлением. Однако для практического применения в качестве рабочего тела магнитной холодильной машины материал должен также соответствовать ряду дополнительных требований [29]:

- минимальные магнитный и температурный гистерезисы, обеспечивающие высокую частоту циклирования и увеличивающие мощность охлаждения;
- высокая теплопроводность, необходимая для эффективного теплообмена;
- механическая прочность и пластичность, позволяющие формировать материал в нужные конфигурации;
- доступная стоимость;
- безопасность использования (нетоксичность и отсутствие взрывоопасности).

Для объективной оценки пригодности материалов в области магнитного охлаждения используют хладоемкость – количество теплоты, переданное от холодного тела (при температуре T_{cold}) к горячему телу (при температуре T_{hot}) за один идеальный цикл. Анализ литературы по изучению МКЭ выявил три основных подхода к определению хладоемкости. Первый метод заключается в использовании формулы для хладоемкости q , представленной в работе [30]:

$$q = \int_{T_{hot}}^{T_{cold}} \Delta S_m(T) dT, \quad (1.5)$$

Другой характеристикой МКЭ вещества служит RCP (*Relative cooling power*) - относительная мощность охлаждения – количество тепла,

переданного между холодным и горячим теплообменником в идеальном цикле охлаждения. RCP можно вычислить, как произведение максимального изменения энтропии ($-\Delta S_{Mmax}$) и ширины пика энтропии (δT_{FWHM}) [31]:

$$RCP = -\Delta S_M \delta T_{FWHM} \quad (1.6)$$

где T_{FWHM} - ширина температурного интервала зависимости $\Delta S(T)$ на полувысоте максимума ΔS .

Можно добиться роста RCP путем расширения пика $-\Delta S_{Mmax}$, при наличии двух фаз магнитных материалов, либо несколькими последовательными фазовыми переходами. Еще один путь – использование материалов с разбросом обменного взаимодействия [32]. В [33] наноструктурирование усиливало МКЭ в гетероструктурах Gd/W по сравнению с объемным Gd.

1.3. Магнитное охлаждение вблизи комнатных температур

Работа тепловых или холодильных машин может описываться циклами Дизеля, Отто или Миллера [34], но эталоном служит цикл Карно [35]. Коэффициент полезного действия (COP) не может превышать КПД идеальной тепловой машины Карно, оставаясь всегда меньше единицы. Однако в обратном цикле Карно COP может превышать единицу (**рисунок 1.1**). Мощность охлаждения определяется частотой циклов и количеством теплоты, отнимаемой за каждый цикл.



Рисунок 1.1. Схема работы холодильной машины по обратному циклу Карно [35].

Циклическое намагничивание и размагничивание материала в МКЭ позволяет добиться постепенного снижения температуры [36]. Магнитный материал играет роль хладагента, аналогично обычным холодильным системам. Перемагничивание эквивалентно циклам сжатия и расширения (рисунок 1.2). КПД холодильной машины вычисляется при этом, как отношение теплоты, отведенной от холодного резервуара (ΔQ_2), к работе (δA), совершенной полем для изменения состояния магнитного материала за один термодинамический цикл (рисунок 1.2):

$$COP = \frac{\Delta Q_2}{\delta A}, \quad (1.7)$$

Работа магнитного поля зависит от величины этого поля H и намагниченности M магнетика, которая является функцией поля [37]:

$$\delta A = \oint H dM. \quad (1.8)$$

Максимальная эффективность холодильной системы достигается, когда

цикл приближается к идеальному обратному циклу Карно:

$$COP_i = \frac{T_2}{T_1 - T_2}, \quad (1.9)$$

где T_1 , T_2 – температура горячего и холодного резервуара. Идеальность термодинамического цикла определяется отношением двух коэффициентов полезного действия:

$$\eta = \frac{COP}{COP_i} \cdot 100\%. \quad (1.10)$$

Помимо прямых циклов, используют регенеративные термодинамические циклы Брайтона, Эрикссона и активный магнитный регенеративный (АМР) цикл [38, 39]. Сочетание тепловой регенерации с циклическим изменением магнитного поля было предложено для улучшения охлаждения. Дж. Браун из НАСА представил прототип магнитного холодильника ограниченной производительности и эффективности, работающего на основе АМР цикла и обеспечивающего охлаждение от комнатной температуры до 50 К [14]. Ограничения были связаны с необходимостью поддержания градиента температуры, создаваемого перемешиванием теплообменной жидкости, а также со значительными затратами времени на процессы намагничивания и размагничивания. В [40] представлен один из наиболее удачных прототипов бытовых холодильников, использующих МКЭ. Особое внимание в этой разработке уделялось точному определению термодинамических характеристик системы. Устройство представляет собой роторный магнитный холодильник, оснащенный постоянными магнитами, расположенными по схеме Хальбаха. Максимальное значение магнитного поля в системе достигает 12.5 кЭ (среднее значение — 11 кЭ).

Система включает восемь радиально размещенных регенераторов, предназначенных для реализации активного магнитного регенеративного

(AMP) цикла. Регенераторы заполнены сферическими частицами гадолиния (Gd) общей массой 1.20 кг. Распределение теплообменной жидкости (воды) создается клапаном, включенным в магнитную систему. Циркуляция создается пластинчато-роторным насосом. Без тепловой нагрузки от температуры 296 К создавалось охлаждение 11.9 К при частоте вращения 0.93 Гц. Если есть тепловая нагрузка 200 Вт КПД составляет 2.5 при частоте 0.38 Гц.

Современные прототипы магнитных холодильных машин [39, 40] всё ещё не превосходят по КПД и мощности первую машину, созданную в 1976 году [14]. Основная проблема – подбор магнитного материала. Помимо МКЭ правильный подбор материала поможет создать термомагнитные двигатели и генераторы электроэнергии [41-44].

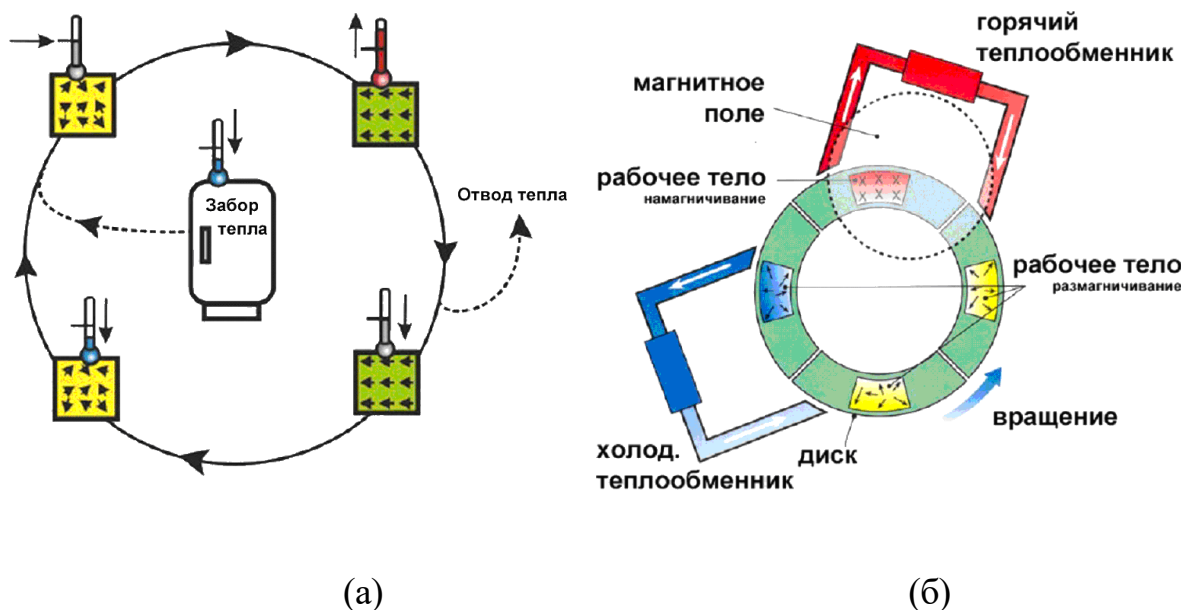


Рисунок 1.2. Схема работы магнитного холодильника из работ (а) [45] и (б) [25].

С другой стороны, потенциальное увеличение эффективности магнитного охлаждения можно найти в виде гибридных магнитных холодильных машин (ГМХМ), которые представляют собой инновационное направление в области энергоэффективных технологий охлаждения. Эти

системы сочетают преимущества традиционных методов охлаждения и магнитокалорического эффекта (МКЭ), что делает их перспективными для замены существующих парокомпрессионных холодильных установок, использующих экологически вредные хладагенты. Принцип работы ГМХМ основан на сочетании магнитокалорического эффекта с другими физическими явлениями, такими как барокалорический или эластокалорический эффекты. МКЭ возникает при изменении температуры магнитного материала под воздействием внешнего магнитного поля. В гибридных системах этот эффект комбинируется с дополнительными механизмами для повышения эффективности охлаждения. Например, использование механического напряжения или давления позволяет усиливать тепловые изменения, достигаемые за счет МКЭ [46]. Такой подход позволяет расширить рабочий диапазон температур и увеличить коэффициент полезного действия (COP) устройства.

В последние годы было проведено множество исследований, направленных на создание прототипов ГМХМ. Одним из ключевых примеров является работа [21], где авторы представили гибридную систему, объединяющую магнитокалорический и барокалорический эффекты. Использование сплавов с памятью формы (например, Ni-Ti) позволило достичь значительного увеличения температурного интервала охлаждения. Было показано, что комбинация этих эффектов приводит к улучшению COP на 20–30% по сравнению с чисто магнитокалорическими системами.

Другим важным направлением является разработка многофункциональных материалов, которые могут демонстрировать несколько калорических эффектов одновременно. Например, в работе [1] описаны материалы с мультикалорическим поведением, сочетающим магнитокалорический и электрокалорический эффекты. Такие материалы открывают новые возможности для создания компактных и высокоэффективных холодильных устройств.

1.4. Магнитокалорический эффект в области фазовых переходов второго рода

Для фазового перехода второго рода первые производные термодинамического потенциала по температуре или обобщённым силам (например, давлению или магнитному полю) остаются непрерывными. Однако вторые производные этих потенциалов претерпевают разрыв. К первым производным относятся такие величины, как энтропия и обобщённые координаты системы (например, объём или намагниченность). Это означает, что данные параметры не испытывают скачков или разрывов на границе перехода, и, соответственно, скрытое тепло $\Delta Q = T\Delta S$ при таком переходе не выделяется.

В то же время параметры, связанные со вторыми производными термодинамического потенциала, такие как теплоёмкость, демонстрируют разрывы и изменяются скачкообразно в точке фазового перехода второго рода. В области такого перехода ΔT -эффект, обусловленный тепловыделением, определяется изменением магнитной составляющей энтропии:

$$dT(T, \Delta H) = -\frac{T}{C_{P,H}(T)} dS_M(T, \Delta H). \quad (1.11)$$

Используя соотношение Клапейрона-Клаузиуса:

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dS_M}{dI}, \quad (1.12)$$

получаем:

$$dT = -\frac{T}{C_H} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_I dI. \quad (1.13)$$

Следовательно, МКЭ в области фазового перехода пропорционален произведению изменения намагниченности магнетика и величины $(\partial H / \partial T)$.

1.5. Магнитокалорический эффект в Gd

Изучение металлического Gd обусловлено тем, что он обладает большим магнитным моментом ($7.63 \mu_B$) и температурой Кюри близкую к комнатной (293 K). Это делает его наиболее актуальным для изучения магнитокалорическим материалом, который применим на практике. Фазовый переход второго рода в Gd подразумевает отсутствие температурного гистерезиса и умеренное изменение энтропии ΔS (рисунок 1.3) [44].

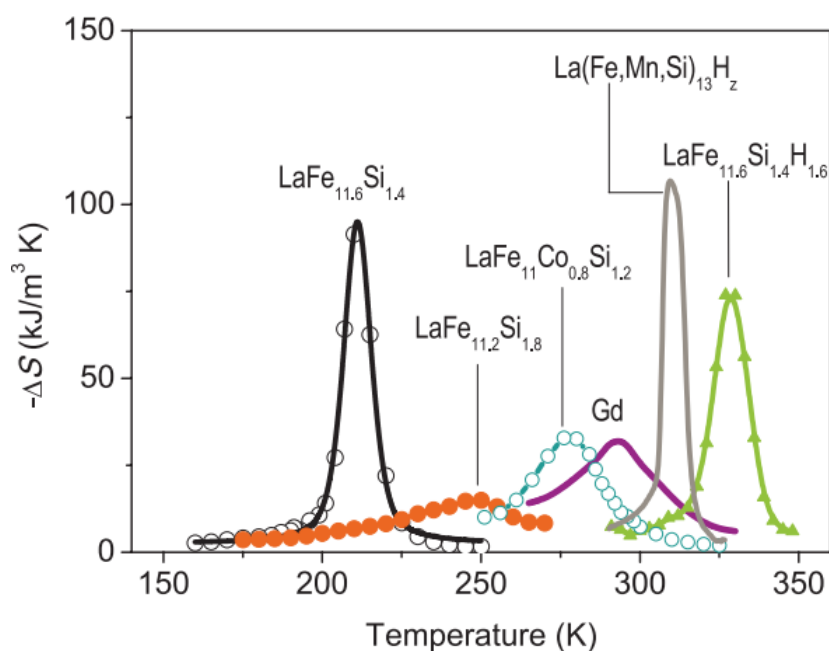


Рисунок 1.3. Изменение энтропии ΔS в приложенном магнитном поле $H = 0 - 1.5$ Тл для Gd в сравнении с другими МКЭ материалами [44].

Первые прототипы магнитных холодильных машин, в качестве рабочего тела которых использовался Gd или его сплавы, были созданы к 2000 году [47]. В настоящее время также ведутся работы по созданию прототипов магнитных холодильных машин на основе гадолиния, где в качестве магнитного поля выступают постоянные магниты мощностью порядка 1.5 Тл [48]. Материалы, проявляющие магнитокалорические свойства, нашли свое применение в виде тонких пленок, используемых для охлаждения сенсоров [49], и медицине, где с помощью введения магнитокалорических частиц достигался локальный нагрев опухолей [50]. Локальный нагрев опухолей заключается в введении

частиц наноматериала, обладающего высоким значением МКЭ и температурой магнитного упорядочения близкую к температуре человеческого тела. Данный метод позволяет уничтожать раковые клетки без повреждения здоровых клеток и является и нетоксичным для человека [51].

Поскольку в редкоземельных элементах магнитная энтропия оказывается больше, чем в 3d-переходных металлах, следует ожидать значительного МКЭ. Величина МКЭ и магнитного момента зависит от чистоты гадолиния, его структуры и кристаллографической ориентации.

В работе [52] изучались магнитокалорические свойства порошка Gd, полученного с помощью шаровой мельницы с целью улучшения магнитных свойств. Наноструктурирование приводило к изменению температуры фазового перехода. Температура фазового перехода составила 287 К, что меньше, чем для объемного Gd. Наклон кривой намагниченности был более плавный, чем для объемного образца. Намагниченность насыщения для порошка Gd не достигалась в максимальном поле $H = 7$ Тл. Значения намагниченности меньше, по сравнению с объемным Gd. Наноструктурирование порошка Gd за счет шарового измельчения увеличивает дисперсность размеров кристаллитов, а также увеличивает относительную долю границ зерен. Это, в свою очередь, приводит к спиновому беспорядку в нанокристаллическом Gd и к изменению температуры Кюри. RCP порошка Gd, полученного шаровым измельчением, составляет примерно половину холодопроизводительности других хладагентов.

Исследование магнитокалорических свойств тонких пленок ($Gd_{1-x}Tb_x$) и сплава Gd/Tb [53] посредством изменения процентного состава показало изменение температуры фазового перехода. Установлено, что легирование Tb Gd снижает обменные взаимодействия, тем самым приводит к снижению температуры фазового перехода. В сплаве $Gd_{50}Tb_{50}$ температура фазового

перехода снизилась с 294 К до 264 К без изменения магнитокалорических свойств образца. Для значения $x = 0.2$ наблюдалась температура фазового перехода равная 270 К. Для сплава $Gd_{80}Tb_{20}$ удалось достичь значений $RCP \sim 110$ Дж/кг, что являлось наибольшим значением, чем для подобных сплавов. Было показано, что многослойная структура образца позволяет улучшить их магнитокалорические свойства. Благодаря такому подходу открывается возможность изменять магнитокалорические свойства образца.

Влияние кристаллографической ориентации образцов особенно важно при исследованиях в наномасштабе. Так, например, при исследовании пленок FeRh с разной подложкой выявлено значительное влияние не только на величину МКЭ, но и на температуру перехода [54]. Исследование пленок Si/W/Gd при разных концентрациях Gd показало влияние на величину МКЭ и смещение температуры магнитокалорического эффекта. Изменение концентрации Gd в диапазоне (60 - 44 %) в пленках сплава $Gd_{100-x}Co_x$ значительно влияет на величину МКЭ и сдвигает его в сторону больших температур с уменьшением концентрации гадолиния [55].

1.6. Влияние микродеформаций на магнитокалорические свойства

Влияние микродеформаций, возникающих в гетероструктурах, а также механических напряжений, возникающих в тонких слоях и на границе слоев с различными параметрами решетки, различным тепловым расширением и т.д., могут оказывать значительное влияние на кристаллографическую структуру и направление оси легкого намагничивания [56-58].

На величину магнитокалорического эффекта в тонких пленках и гетероструктурах, выращенных на подложке, в значительной степени могут влиять внутренние напряжения. Поскольку исследуемый материал напыляется на подложку возникает межфазная связь, которая способна изменить физические свойства пленки [59]. Простейшим примером является несоответствие параметров решетки между пленкой и подложкой. В [60]

показано, что магнитокалорический эффект в тонких пленках LSMO (манганит лантана стронция) резко отличается при выращивании на LaAlO_3 , SrTiO_3 и $\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{Al}_{0,65}\text{Ta}_{0,35}\text{O}_{9,52}$ подложках. Более сложные примеры могут привести к интересным устройствам, которые манипулируют магнитным материалом, изменяя состояние подложки или изменяя магнитный материал сам по себе, например, с помощью управления напряжениями в многослойных материалах [59].

Наноструктурирование оказывает свое влияние на хладагентную способность и смещение температуры упорядочения. Управление величиной МКЭ посредством микронапряжений использовалось в работе [61], где исследовались структуры MnAs толщиной 70 нм, выращенные эпитаксиально на подложках GaAs методом молекулярно-лучевой эпитаксии (**рисунок 1.4**). Диапазон температур, в котором возможно сосуществование двух составляющих фаз, был расширен одновременно с увеличением температуры перехода относительно объема, однако наблюдаемый фазовый переход был первого рода. Значительное влияние на положение максимума и максимальное значение магнитокалорического эффекта в случае перехода первого рода могут оказывать возникающие в слоях деформации.

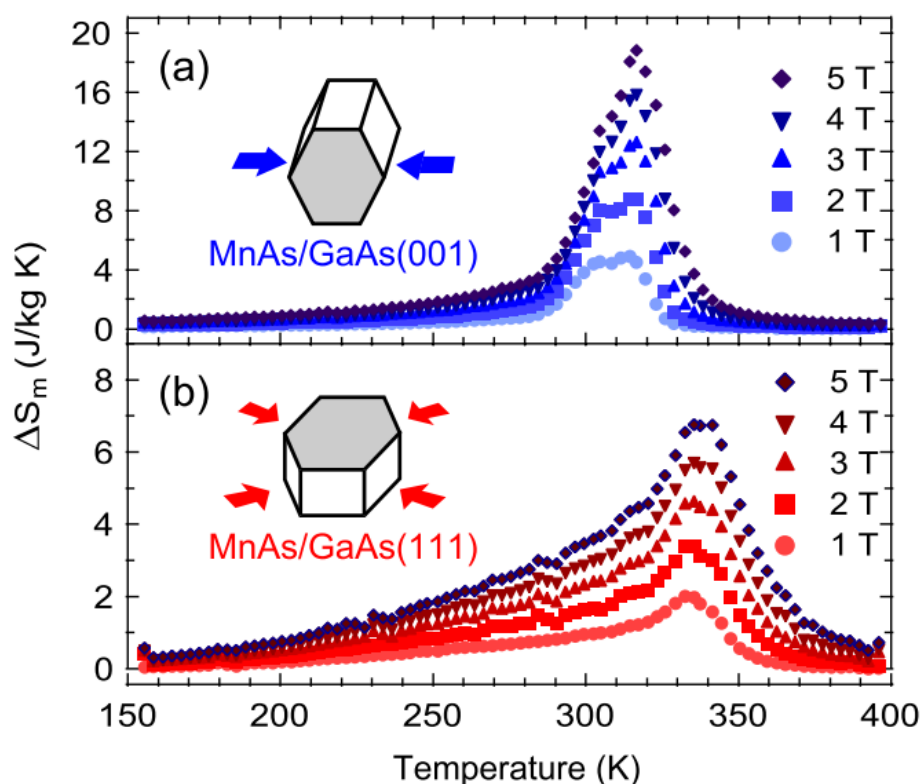


Рисунок 1.4. Изменение магнитной энтропии ΔS в зависимости от температуры и поля для гетероструктур (a) MnAs/GaAs (001) и (b) MnAs/GaAs (111). Магнитное поле приложено параллельно оси легкого намагничивания [61].

Влияние кристаллографической ориентации подложки обнаружено и в полупроводниковых гетероструктурах [62], где ориентация кремниевой подложки оказывала влияние на квантовый выход фотолюминесценции пористого кремния. Слой MnAs, выращенный на окисленном кремнии, был поликристаллическим и демонстрировал переход первого порядка, вследствие чего он быстро релаксировал до своей предпочтительной структуры с выигрышем свободной энергии. Использование подложек MgO различной ориентации влияет на фазовые переходы в пленках титаната бария-стронция [63].

В работе [64] исследовали влияние наноструктурирования на вид полевой зависимости МКЭ в многослойных структурах $[\text{Ti}(2\text{ нм})/\text{Gd}(1.5\text{ нм})]_{50}/\text{Ti}(5\text{ нм})$. Температура Кюри составила 130 К. Изменение магнитной

энтропии в поле $H = 1.5$ Тл для объемного образца Gd составляет 3.5 Дж/кг, в то время как для многослойной структуры 1 Дж/кг. Одновременно с этим кривые изменения магнитной энтропии для многослойных структур шире, чем для объемного образца. Уширение пика и уменьшение его интенсивности можно объяснить изменением температуры Кюри из-за наноструктурирования.

В [65] изучали влияние наноструктурирования на магнитокалорический эффект в структурах $W(50 \text{ \AA})/Gd(400 \text{ \AA})/W(50 \text{ \AA})$, нанесенных на подложку MgO (100) методом магнетронного напыления. Подложка MgO была отшлифована перед напылением. Изменение энтропии определялось из изотермических кривых намагниченности в диапазоне 100 – 320 К при приложенном магнитном поле $H = 0 - 3$ Тл. Максимальное изменение магнитной энтропии составило 3.4 Дж/кг в поле 3 Тл, ширина пика на половине его высоты составила 70 К, что больше, чем для объемного Gd. Значения $RCP = 240$ Дж/кгК, что меньше, чем для объемного образца. Температура фазового перехода равнялась 284 К. Понижение температуры фазового перехода и метод Кувеля-Фишера позволяет судить о влиянии наноструктурирования на величину изменения магнитной энтропии и RCP . Тот факт, что ширина энтропийного пика увеличилась, может быть технологически значимым: любой термодинамический цикл должен работать между двумя температурами, а увеличенный диапазон, реализованный в пленках, может обеспечить более широкое температурное применение. Относительная охлаждающая способность многослойных пленок Gd остается близкой к объемному Gd, так как увеличенная ширина помогает компенсировать уменьшенную величину пика энтропии.

Влияние микронапряжений на МКЭ, возникающих в сплавах $(Fe_{0.83}Ga_{0.17})_{100-x}Tb_x$ ($x = 0 - 0.47$) было показано в [66]. Введение атомов Tb в сплав $Fe_{83}Ga_{17}$, замещающих атомы Fe/Ga, значительно увеличивает магнитострикцию. Магнитострикция увеличивалась в 3 раза. Введение Tb в

сплав вызывало расширение решетки в плоскости (200) и ее сжатие в плоскости (111). Помимо увеличения магнитострикции наблюдалось увеличение магнитного насыщения от 1.5 кЭ до 2 кЭ. Было доказано, что микронапряжения, возникающие в сплаве, влияют на намагниченность, доменную структуру и магнитострикцию. Это открывает широкие возможности управления магнитострикцией и намагниченностью в сплавах Fe – Ga путем легирования или механическими нагрузками.

Исследовались структуры Ta(5нм)/RE/Ta(5нм) (RE = Tb, DyGd, DyTb) [67], напыленные на разогретые подложки SiO₂. Тонкие пленки Gd, Tb и Dy напыленные при комнатной температуре имели значительно более низкую намагниченность поля, чем Fe₆₅Co₃₅. Был сделан вывод, что расширение решетки для ГПУ и ГЦК приводит к сильному снижению магнитного момента. В отличие от трехмерных переходных металлов таких как Fe, увеличение межатомного расстояния не обязательно будет увеличивать магнитный момент атомов РЗМ. Увеличение элементарной ячейки также изменило магнитную структуру, которая хорошо заметна в ГПУ Tb и Dy, где согласно теоретическим расчетам, несоразмерный порядок подавлен и спиральная структура отсутствует.

Магнитокалорический эффект управляемый микродеформациями был обнаружен в сверхрешетках с ориентацией (111) La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃–SrRuO₃ (LSMO–SRO), выращенных на подложках (111) SrTiO₃(STO) методом импульсного лазерного осаждения [68]. Псевдоаморфный рост с 0.64% плоской деформации при растяжении в сверхрешетке [11u.c.SRO/3u.c.LSMO]_{×15} позволяет изменять энтропию больше по сравнению с ростом без деформации в [11u.c.LSMO/3u.c.SRO]_{×15}.

Уменьшение ΔS_M в [11u.c.LSMO/3u.c.SRO]_{×15} может быть связано с зависящим от ориентации внутрифазным и внефазовым наклоном элементарной ячейки между $\pm 1^\circ$ вдоль $\langle 103 \rangle$, что уменьшает обменную связь

и приводит к более быстрому выравниванию намагниченности вблизи температуры Кюри (T_c). О стабилизации орторомбической фазы LSMO в сверхрешетках с обоими порядками свидетельствует существование изменения T_c LSMO и SRO в температурно-зависимых фононных частотных сдвигах [68].

1.7. Магнитострикция, магнитоупругий эффект Виллари

Напряженность магнитного поля пропорциональна току, проходящему через соленоид. С увеличением напряженности поля возрастает и магнитострикционная нагрузка на материал, что обуславливает деформации, характерные для этого явления [69]. Магнитострикция, это изменение размеров ферромагнетика в магнитном поле. Изотропные ферромагнитные материалы наиболее предпочтительны для создания магнитострикции [70]. После выключения магнитного поля материал остается намагниченным, и у него имеется ненулевая деформация. Это ведет к гистерезису магнитострикции. В отсутствии внешнего поля магнитострикция определяется энергией кристаллической анизотропии [71-73].

В большинстве ферромагнитных материалов это взаимодействие относительно слабое. Однако в редкоземельных элементах спин-орбитальная связь на порядок сильнее, и при ее наличии поворот спинов сопровождается значительной деформацией решетки, то есть выраженной магнитострикцией [74]. Сильная связь между спиновым и орбитальным моментами в таких материалах означает, что при повороте спина вслед за ним поворачивается и орбиталь, вызывая искажение решетки (**рисунок 1.5**) [74]. Это проявление магнитострикции особенно актуально для сильно анизотропных кристаллов, в которых возможна ориентация орбиталей в предпочтительных направлениях.

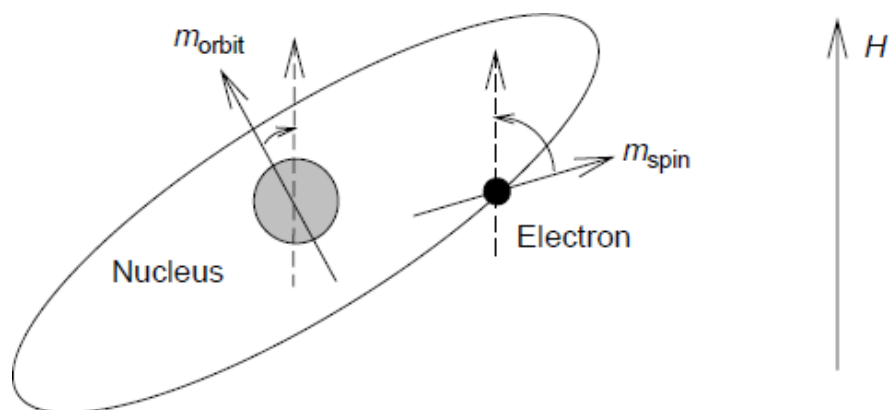


Рисунок 1.5. Схема взаимодействия орбитального и спинового момента в присутствии магнитного поля [74].

Существует два основных вклада в магнитные эффекты: спиновое вращение неспаренных электронов и их орбитальное движение вокруг ядра [75]. Оба движения создают магнитные поля, взаимодействующие между собой. При этом в кристаллических твердых телах, где атомы организованы регулярно, орбитали внешних электронов не могут пересекаться, что ограничивает расстояние между атомами. Именно неспаренные внешние электроны определяют магнитные свойства, особенно в металлах и сплавах [76, 77].

Орбитали в реальных материалах редко симметричны. В большинстве интересных с магнитной точки зрения веществ внешние электронные орбитали вытянуты и ориентированы вдоль определенных кристаллографических направлений. Это создает условия, при которых в отдельных направлениях материал легче поддается намагничиванию, что ведет к формированию магнитных доменов — областей с упорядоченной ориентацией спинов и орбиталей. Размер доменов ограничивается энергетическими соображениями: без внешнего поля их ориентации хаотичны, чтобы минимизировать внутреннюю энергию системы [78].

При воздействии внешнего магнитного поля домены, ориентированные вдоль его направления, увеличиваются в объеме, а остальные — сжимаются.

В некоторых случаях выравнивание орбиталей с направлением внешнего поля требует изменения межатомных расстояний. Это приводит либо к удлинению кристаллической решетки вдоль направления поля, либо к искажению в других направлениях, включая возможное сжатие вдоль поля — такие эффекты также лежат в основе магнитострикции [76, 79, 80].

Известны следующие магнитострикционные явления: 1) эффект Джоуля — изменение линейных размеров образца вдоль или поперёк магнитного поля [81], 2) объемное расширение материала [81], 3) эффект Видеманна — деформация сдвига под действием поля [82], 4) а также обратный эффект Виллари, который заключается в изменении намагниченности при механической деформации ферромагнетика [83].

Практический интерес в данной работе представляет эффект Виллари. Этот эффект, открытый Эмилем Виллари в XIX веке, играет важную роль в различных сенсорных и адаптивных системах, основанных на магнитомеханических взаимодействиях [84]. В отличие от прямой магнитострикции, где магнитное поле вызывает деформацию, эффект Виллари демонстрирует зависимость магнитных свойств материала от механических деформаций.

Механизм действия эффекта Виллари основан на взаимодействии между магнитными доменами и кристаллической решеткой. При наложении внешнего механического напряжения происходит перераспределение доменов, что приводит к изменению эффективной магнитной проницаемости материала [85]. Особенно выражен этот эффект в мягких ферромагнитных материалах, таких как сплавы железа с кобальтом, никелем и галлием.

Связь эффекта Виллари с магнитокалорическим эффектом становится очевидной при рассмотрении явлений изменения энтропии в материалах, подвергнутых одновременно магнитному полю и механическому напряжению. В условиях механических деформаций изменяется внутренняя

магнитная структура материала, что влияет на его энтропийное состояние. Тем самым деформация может усиливать или подавлять магнитокалорический отклик, температуру Кюри, либо магнитную энтропию [86]. Это открывает возможности для создания многофункциональных адаптивных охлаждающих систем, в которых механическое управление может заменить или дополнить управление магнитным полем.

В материалах, таких как $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ и $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$, механические напряжения приводят к смещению температур фазовых переходов и увеличивают магнитокалорический эффект за счёт повышения плотности энергии намагничивания [87]. Также за счет магнитной текстуры изменяются вид и параметры петли магнитного гистерезиса и кривой намагничивания [79].

Это демонстрирует перспективность комбинированного подхода, основанного на синергии магнитных и упругих воздействий.

Таким образом, эффект Виллари, являясь ключевым проявлением магнитоупругости, не только служит фундаментом для разработки чувствительных сенсоров, но и открывает путь к созданию гибридных холодильных машин. Совмещение механических напряжений и деформаций с магнитокалорическими материалами предоставляет перспективы в области функциональных материалов и энергоэффективных технологий охлаждения.

1.8. Спин-переориентационные переходы в гольмии

Гольмий в виде монокристаллов и тонких пленок представляет собой весьма привлекательный объект для исследований в физике магнетизма. Гольмий проявляет различные спиновые структуры с неожиданными магнитными свойствами и переходами между ними. Исследования магнитных свойств Но начались в 1950-х годах. Было установлено наличие перехода из антиферромагнитного в парамагнитное состояние при 131 К и в ферромагнитное состояние при температуре 20 К [88]. В работах 1980-х годов были открыты новые классы магнитных структур: фазы типа spin-slip и helifan

(рисунок 1.6). Данные спиновые структуры образуются в результате конкуренции обменного взаимодействия с магнитной анизотропией, а также в результате разницы контактного обменного взаимодействия в слоях и между слоями гексагональной кристаллической решетки гольмия. В частности, имеет значение соотношение обменного взаимодействия между соседними слоями и следующими соседями [89]. Все эти факторы зависят от температуры, что приводит к смене спиновой структуры в гольмии при ее изменении. Увеличение магнитного поля и соответствующей Зеемановской энергии изменяет баланс энергий обменных взаимодействий и магнитной анизотропии, также приводя к переключению между различными спиновыми конфигурациями.

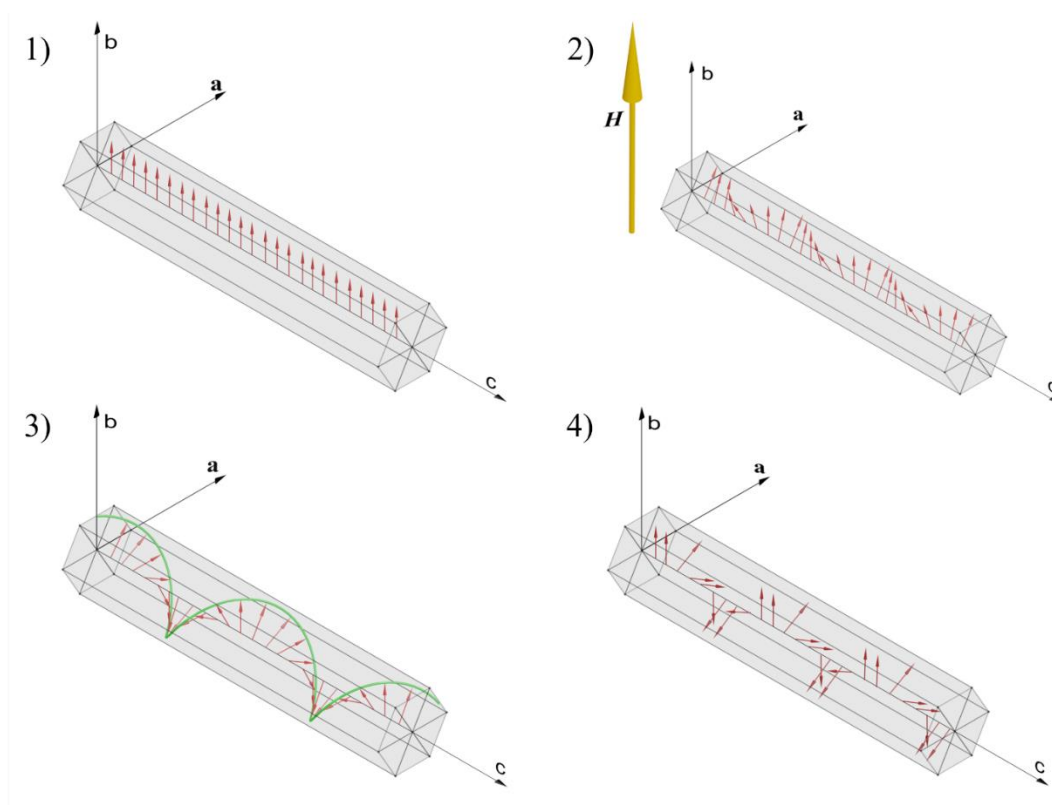


Рисунок 1.6. Ферромагнитные (1), веерные (2), геликоидальные (3) и spin-slip (4) спиновые состояния в пленках гольмия. Стрелкой показано направление поля.

Нейтроннографические исследования монокристаллов Ho без внешнего поля выявили ниже температуры Нееля (133 K) формирование

геликоидальной структуры с ориентацией спинов вдоль оси c . При снижении температуры ниже 20 К наблюдается коническая структура, а при 4.2 К формируется искажённый геликоид, где спины группируются вдоль оси лёгкого намагничивания b . Внешние магнитные поля вызывают дополнительные переходы: при низких температурах ось b остаётся осью лёгкого намагничивания, а при более высоких температурах формируются промежуточные веерные фазы, переходящие в ферромагнитное состояние. Строятся фазовые диаграммы, отражающие сложную картину магнитных переходов, включая прямые и промежуточные фазы в зависимости от температуры и направления магнитного поля [90]. С помощью синхротронного излучения и нейтронографии обнаружены дополнительные нестандартные магнитные состояния и фазовые переходы [91–94]. Было также установлено влияние изменения параметра кристаллической решётки c на магнитные фазовые переходы [95].

Фундаментальная природа конкурирующих некогерентных и хиральных фаз в гольмии обсуждалась во многих публикациях [88, 96–99]. Магнитная анизотропия на границе раздела, поверхностная анизотропия и влияние механических напряжений в тонких пленках гольмия ещё больше усложняют ситуацию по сравнению с объемными образцами [56, 89, 100–102]. В работе [100] была получена магнитная фазовая диаграмма для Ho, где помимо коллинеарного ферромагнитного состояния наблюдаются различные магнитные фазы, такие как веер (fan), геликоид (helix), спин-скользящее (spin-slip) и другие смешанные спиновые состояния, существующие ниже температуры Нееля (**рисунок 1.7**).

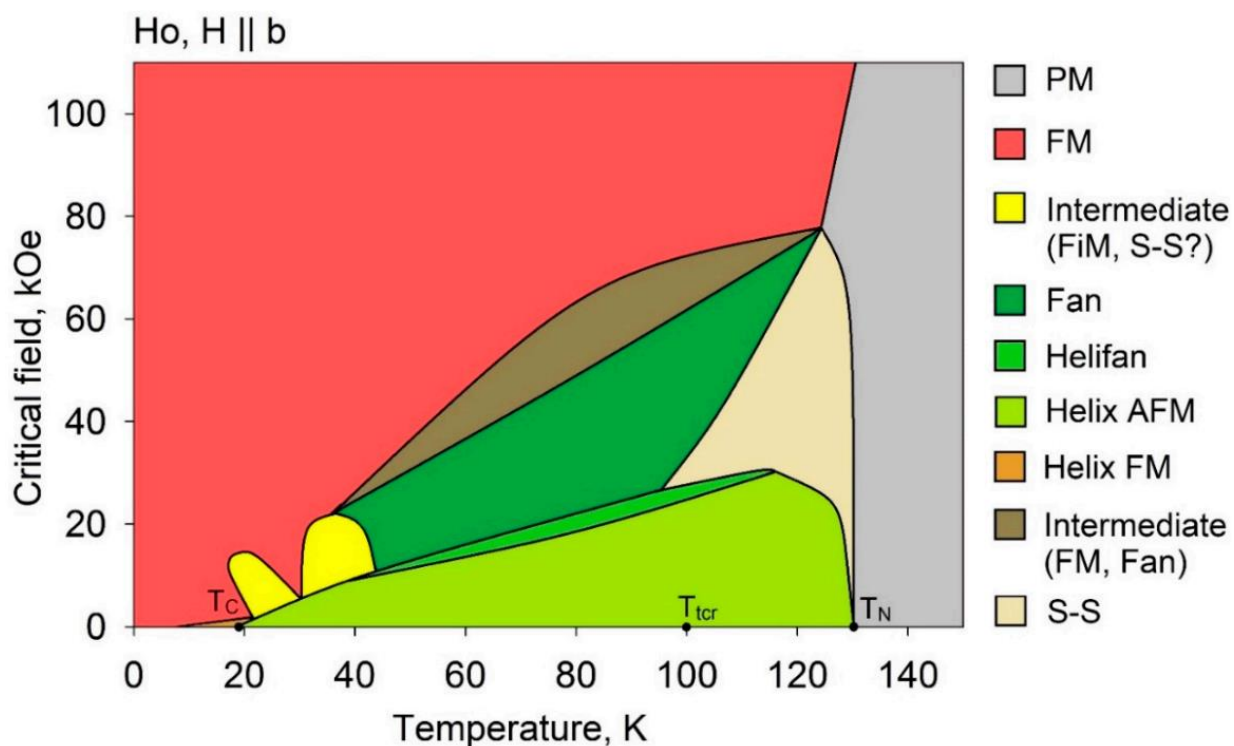


Рисунок 1.7. Магнитная фазовая диаграмма объемного гольмия, полученная методом нейтронографии [100].

В пленках Ho механические напряжения вызывают значительную модуляцию обменного взаимодействия, чувствительного к небольшим изменениям межатомных расстояний. Кроме того, константы объемной, поверхностной и межфазной анизотропии также весьма чувствительны к механическим напряжениям. Период некогерентных спиновых структур в гольмии обычно очень велик — порядка 10–100 нм и даже более [98]. Поэтому принятое обозначение «тонкие пленки», обычно относящееся к металлическим пленкам толщиной менее 10 нм, неприменимо к пленкам гольмия. С точки зрения магнитных спиральных структур с большим периодом пленки Ho становятся «тонкими» уже при толщине порядка ~100 нм. Это обстоятельство делает пленки гольмия весьма привлекательным объектом для исследований двумерного магнетизма, обладающим «свойствами тонких пленок» при относительно больших толщинах.

Обычно исследования сосредоточены на стационарных спиновых состояниях гольмия. Все эти состояния хорошо описаны в литературе [56, 88,

89, 96–102]. Изменения толщины и механических деформаций вызывают значительные изменения карты спиновых состояний в координатах поле–температура. Современное состояние исследований модифицированного гольмия представляет интерес с точки зрения магнитокалорики и спинтроники.

1.9. Выводы к главе 1

Таким образом, явление магнитокалорического эффекта (МКЭ) заключается в обратимом изменении энтропии магнитного материала при воздействии на него внешнего магнитного поля в адиабатических условиях. Актуальность изучения магнитокалорического эффекта обусловлена его практическим применением в биомедицине и технике. На величину МКЭ и относительной мощности охлаждения могут оказывать свое влияние химическая чистота вещества, наноструктурирование, внешние механические деформации, микродеформации и внутренние напряжения, возникающие из-за несоответствия параметров решетки подложки и выращиваемых гетероструктур. Данный факт позволяет предполагать возможность контроля величины хладоемкости и МКЭ в гетероструктурах и микропроводах посредством механических напряжений без смещения температуры фазового перехода. Все это открывает возможность управления магнитокалорическим эффектом в пленках и микропроводах гадолиния посредством механических напряжений, которые могут быть модулированы либо эпитаксиальными напряжениями, возникшими из-за различия параметров решеток гадолиния и подложки MgO , либо внешними механическими деформациями микропроводов гадолиния.

В пленках Но существует множество спиновых состояний, переходы между которыми известны для объемных образцов, но могут быть смещены по полю и температуре для пленок гольмия. Все эти переходы могут быть использованы для реализации магнито-калорического цикла, однако карта в координатах поле-температура для пленок неизвестна, как и специфика этих спиновых конфигураций в микроструктурах.

Глава 2. Образцы и методы исследования

2.1. Исследуемые образцы

2.1.1. Получение гетероструктур W/Gd/W/MgO и W/Ho/W/MgO

Гетероструктуры W/Gd/W/MgO и W/Ho/W/MgO были получены методом магнетронного напыления в условиях высокого вакуума (**рисунок 2.1**) [103]. Подложка MgO помещается в вакуумную камеру установки для магнетронного распыления. Камера предварительно вакуумируется помощью форвакуумного и турбомолекулярного насосов.

В качестве мишени используется металлический диск из чистого гадолиния (чистота не ниже 99.9%), закреплённый на магнетронном катоде в держателе. В камеру через массовый расходомер подаётся аргон высокой чистоты. Процесс напыления осуществляется при включении постоянного напряжения (DC) на магнетрон, создающего тлеющий разряд в атмосфере аргона. Ионы аргона ускоряются в электрическом поле и выбивают атомы гадолиния с поверхности мишени. Эти атомы конденсируются на поверхности подложки, образуя плёнку. Параметры напыления подбираются в зависимости от требуемой толщины и кристаллической структуры. После завершения процесса напыления подложка с плёнкой медленно охлаждается до комнатной температуры в той же атмосфере аргона. Вакуумная камера затем продувается инертным газом и открывается для извлечения напыленного образца.

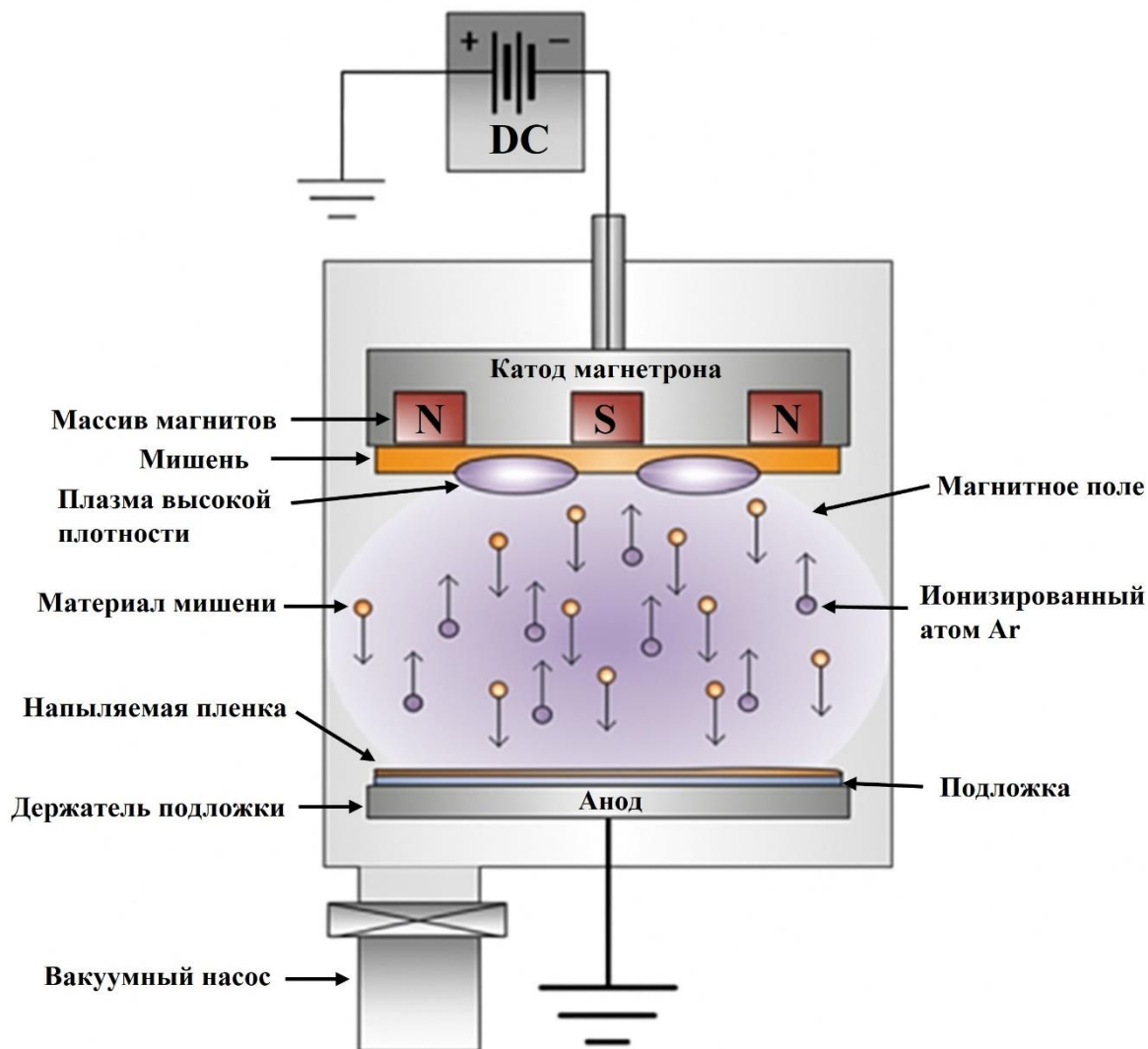


Рисунок 2.1. Схематическое изображение процесса магнетронного напыления [103].

В качестве подложки в образцах W/Gd/W/MgO использовался MgO с различными кристаллографическими ориентациями (111), (110), (100) (таблица 2.1). Разная ориентация подложки вызывает несоответствия параметров решетки и поэтому является очевидным средством контроля внутренних механических напряжений на границе раздела Gd/MgO. Другим фактором является толщина ферромагнитной пленки Gd, увеличение которой уменьшает вклад механически деформированной части пленки Gd на границе раздела Gd/MgO и приближает магнитные и магнитокалорические свойства

пленки Gd к свойствам объемного образца. Для каждой ориентации подложки были подготовлены три образца с двумя фиксированными толщинами слоя Gd $t = 100$ нм и 300 нм (таблице 2.1).

Таблица 2.1. Параметры кристаллических слоев в структуре W/Gd/W/MgO

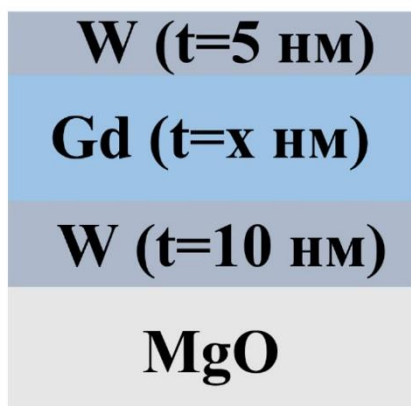
№	Толщина слоя Gd, nm	Ориентация подложки	Название образца	Табличное значение межплоскостно го расстояния d , Å	Эксперимента льное значение межплоскостн ого расстояния d_{exp} , Å	Несоответст вие межплоскост ного расстояния δ , %
1.	100	(100)	A ₁₀₀	1.162040	1.161899	0.01
2.	100	(110)	A ₁₁₀	1.650470	1.654577	0.25
3.	100	(111)	A ₁₁₁	2.911	2.902620	0.29
4.	300	(100)	B ₁₀₀	1.162040	1.164875	0.24
5.	300	(110)	B ₁₁₀	1.650470	1.653059	0.16
6.	300	(111)	B ₁₁₁	2.911	2.911438	0.02

Количественная оценка величины несоответствия параметров межплоскостных расстояний d кристаллической решетки Gd, возникших в слое гадолиния из-за несоответствия параметров решеток MgO и Gd была произведена с помощью метода рентгеновской дифракции. Значение межплоскостного расстояния d может быть получено из выражения Вульфа-Брэгга $2d\sin\theta = n\lambda$, где d – значение межплоскостного расстояния, n – порядок рентгеновского отражения, λ – длина волны рентгеновского излучения. Для медного катода рентгеновской трубки, на которой и производилась съемка всех спектров, длина волны $\lambda = 1.5418$ Å. Центры пиков рентгеновской дифракции использовались для получения значений межплоскостных

расстояний d_{exp} , (**таблица 2.1**) [104]. Программное обеспечение PDF4+, основанное на дифракционном анализе Брэгга и использующее при расчете формулу Брэгга, было применено для получения экспериментальных положений пиков и для автоматического расчета межплоскостных расстояний d_{exp} . В **таблице 2.1** межплоскостное расстояние d_t было определено из международной базы данных рентгеновской дифракции для недеформированной решетки Gd, экспериментальное расстояние d_{exp} в искаженном Gd было определено из экспериментального спектра, а процентная разница значений межплоскостных расстояний на границе раздела Gd/W (последний столбец в **таблице 2.1**) рассчитывали, как $\delta = (d_{\text{exp}} - d_t)100\% / d_{\text{exp}}$. Для расшифровки и описания полученных спектров рентгеновской дифракции использовалась международная база данных рентгеновской дифракции, входящую в состав программы PDF4+. Использовались карточки XRD 00-004-0806 для вольфрама, карта 00-004-0829 для оксида магния и карта 01-080-6667 для гадолиния для определения положения теоретических пиков и межплоскостных расстояний d_t (**таблица 2.1**, экспериментальные спектры представлены в главе 4) [104].

Слой вольфрама W толщиной $t = 10$ нм был нанесен на подложку MgO (**рисунок 2.2**) в качестве буферного слоя для уменьшения эпитаксиальных напряжений. С целью защиты структуры от окисления был нанесен покровный слой W толщиной $t = 5$ нм (**рисунок 2.2**).

а)



б)

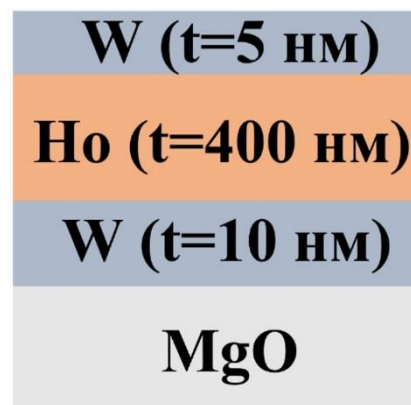


Рисунок 2.2. Схематическое расположение слоев в гетероструктурах W/Gd/W/MgO (а) и в W/Ho/W/MgO (б).

Причиной возникновения внутренних напряжений на межфазной границе являются различие параметров решетки подложки MgO и Gd. Наибольшая разница межплоскостных расстояний была выявлена для образца с толщиной слоя Gd 100 нм и ориентацией подложки MgO (111), что может говорить о потенциально возможных больших значениях внутренних напряжениях в данном образце, по сравнению с другими образцами.

2.1.2. Получение микропроводов гадолиния

Микропровода гадолиния были получены методом экстракции висящей капли расплава (ЭВКР) [105]. Этот метод, по сути, аналогичен остроумному способу изготовления кварцевых нитей, использованному П.Л. Капицей, который выстреливал жидкий расплав стекла на ковровые дорожки, получая тонкие стеклянные нити для крутильных маятников. В наших экспериментах заготовка в виде слитка Gd с размерами $5 \times 5 \times 50$ мм подвешивалась над вращающимся водоохлаждаемым диском-экстрактором с острой кромкой в вакуумной камере. Слиток гадолиния использовался промышленной частоты с концентрацией 99.4 масс%. Камера вакуумировалась до давления $1 \cdot 10^{-2}$ Па. Разогрев свободной части образца проводился путем направления

электронного луча диаметром 5 мм, генерируемого электронной пушкой. Затем расплав подавался на вращающийся диск экстрактор. При контакте капли расплава с кромкой диска происходил выброс расплава в свободное пространство камеры. Полученные таким образом микропровода имели длину до 100 мм и диаметр от 25 до 100 мкм [106].

Особенность метода ЭВКР заключается в том, что расплав может принимать разные состояния: находиться в тигле (**рисунок 2.3**), переливаться через его край или формировать каплю, удерживающуюся на торце нагреваемого стержня.

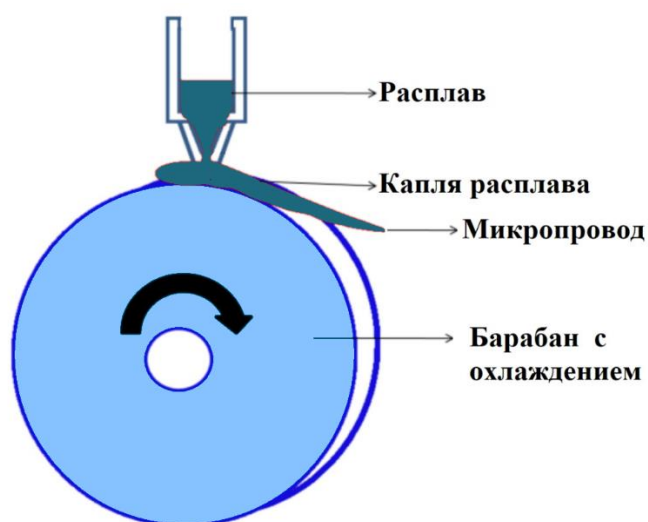


Рисунок 2.3. Схематическое изображение получения микропроводов гадолиния с помощью метода ЭВКР.

Форма получаемых микропроводов определяется конструкцией рабочей кромки диска теплоприемника [107-109]. Это позволяет получать как длинномерные волокна, так и дискретные элементы. Длина микропровода регулируется насечками на поверхности кромки диска, что делает процесс очень гибким. При определенных условиях метод также может выдавать порошковые или чешуйчатые частицы, что зависит от особенностей обработки кромки диска.

Важным фактором, влияющим на результативность процесса, является

материал диска теплоприемника. Теплопроводность этого материала напрямую определяет эффективность охлаждения расплава, что является критичным для получения образцов.

Метод экстракции расплава имеет следующие преимущества [110,111]:

1. Высокая скорость охлаждения расплава до 10^6 К/с.
2. Вариативность диаметра волокон от 0,02 до 0,3 мм.
3. Возможность получать частицы различной морфологии помимо волокон.
4. Не нужно использование тигля, что важно для работы с тугоплавкими и химически активными сплавами.

2.2. Методики экспериментов

2.2.1. Рентгенодифракционный и энергодисперсионный элементный анализ многослойных структур

Локальный анализ химического состава образцов был проведен с помощью метода энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX - Energy-Dispersive X-ray spectroscopy).

Принцип работы сканирующего электронного микроскопа с приставкой энергодисперсионного микроанализа заключается в сканировании поверхности образца с помощью пучка электронов (электронного зонда). Электронный зонд взаимодействует с приповерхностным участком образца глубиной в несколько микрон, которая и определяет пространственное разрешение и глубину, на которой возможно выполнение анализа.

Глубина взаимодействия имеет зависимость как от ускоряющего напряжения (**рисунок 2.4**), так и от плотности исследуемого материала. В результате данного взаимодействия происходит испускание вторичных электронов ионами кристаллической решетки, так что пучок рассеянных

(отраженных) электронов содержит характеристическое излучение. Мы воспользовались этим фактом, как средством измерения толщины пленок.

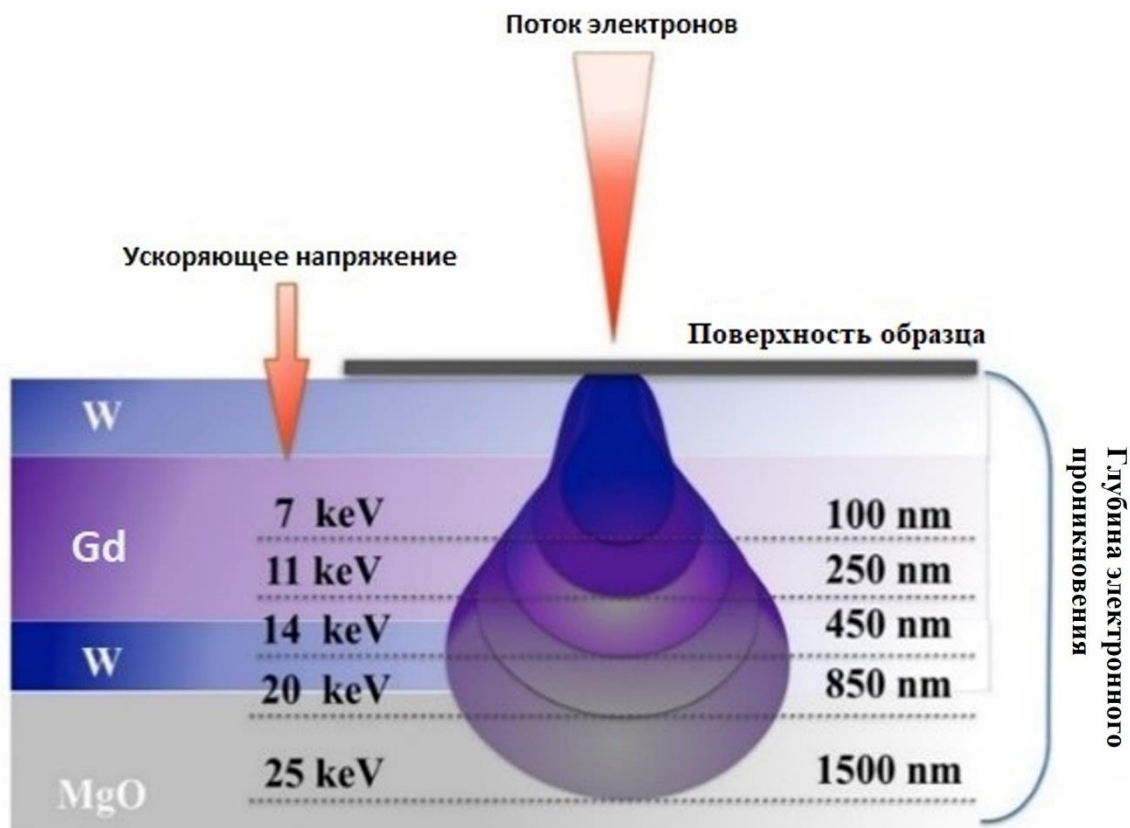


Рисунок 2.4. Схематическое изображение послойного анализа многослойных структур при использовании разного ускоряющего напряжения.

Спектры EDX многослойной структуры MgO/W/ Gd /W/MgO были получены с площади 10×10 мкм. Распределение элементов по глубине было получено с использованием разного ускоряющего напряжения, E в диапазоне 7 - 25 кэВ, которое позволяет получать информацию послойно с глубины 0 – 0.8 мкм. При постепенном ступенчатом увеличении напряжения записывался спектр хараткеристического излучения.

Для расчета глубины проникновения электронов R как функции их энергии E была применена формула Каная-Окаяма (К. Kanaya, S. Okayama) [112]:

$$R = \frac{0.0276AE_0^{1.67}}{\rho Z^{0.889}} \quad (2.1)$$

где A - молярная масса, ρ - плотность материала, Z - порядковый номер, ρ - диаметр, E_0 - энергия пучка.

Поскольку анализируемый образец имеет многослойную структуру, оценка осложнялась обратным рассеянием на границах раздела и зависела от толщины пленки при низких ускоряющих напряжениях. Отражение пучка на границах раздела вносит погрешность в определение глубины при низких ускоряющих напряжениях. Поскольку при напряжении 13 кэВ электронный пучок достигает подложки MgO, можно предположить, что при этом напряжении достигается глубина $R \approx 400$ нм. Мы пренебрегли отражением электронов в различных слоях и подставили в (2.1) сумму толщин всех слоев. Ошибка, вызванная пренебрежением отражениями, не превышает 10-20%. Полученные значения толщины слоев гетероструктур согласуются с толщинами, рассчитанными по времени осаждения при напылении данных структур. [113].

2.2.2. Определение внутренних микронапряжений в гетероструктурах W/Gd/W/MgO методом рентгеновской дифракции

Для определения кристаллографической структуры образцов и микронапряжений (**рисунок 2.5**) использовался рентгенофазовый анализ (РФА), который был проведен на приборе ДРОН – УМ2.

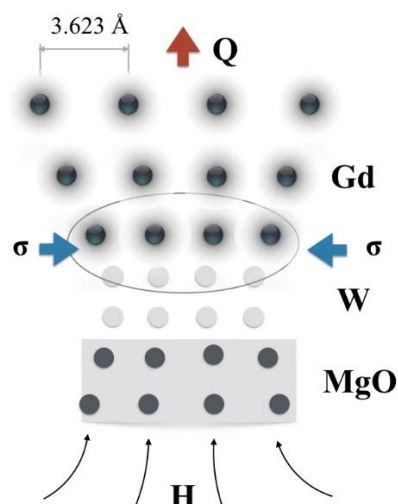


Рисунок 2.5. Схематическое изображение возникающих внутренних напряжений на межфазной границе в гетероструктурах W/Gd/W/MgO. Узлы кристаллической решетки для MgO, W и Gd схематически изображены цветными кружками. Область возникновения внутренних напряжений в Gd обведена овалом, где σ – величина внутренних напряжений.

Измерения проводились при комнатной температуре. Съемка спектра рентгеновской дифракции проводилась в диапазоне углов 20 - 100 град., шаг измерения 0.02 град., выдержка в каждой точке 1 с. Съемка велась в режиме фокусировки по Брэггу-Брентано. С целью повышения точности определения положения пиков и межплоскостных расстояний была проведена повторная калибровка прибора на образце SiLaB₆. Калибровочный спектр SiLaB₆ представлен на **рисунке 2.6**.

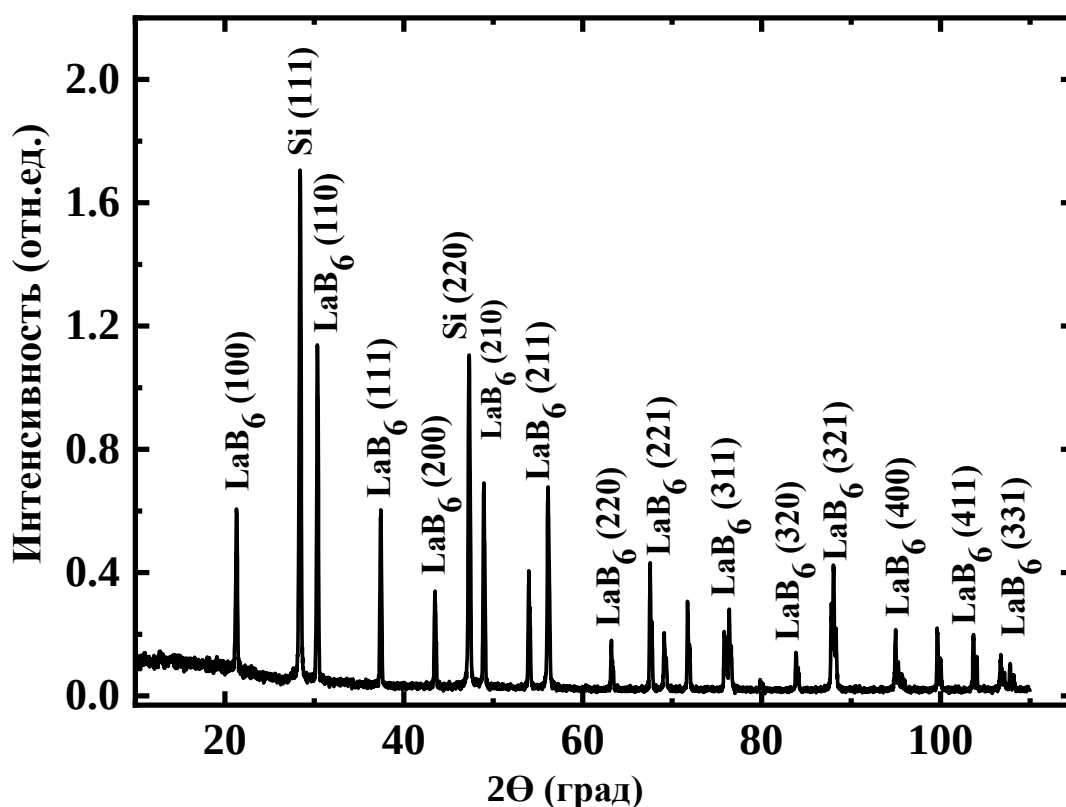


Рисунок 2.6. Калибровочный спектр SiLaB₆, используемый для юстировки гониометра рентгеновского дифрактометра.

Характерной особенностью калибровочного образца, которая и используется для юстировки гониометра дифрактометра, являются узкие и интенсивные линии получаемого спектра. Калибровка производилась до тех пор, пока не было полного совпадения положений полученных экспериментальных линий рентгеновской дифракции с положениями линий SiLaB₆ из базы данных рентгеновской дифракции №000-06-0401.

Внутренние напряжения 2-го рода способны вызывать уширение пиков рентгеновской дифракции, что может оказывать влияние на МКЭ. Внутренние напряжения порождают области сжатия и растяжения с изменением межплоскостных расстояний от $d-\Delta d$ до $d+\Delta d$ в определенном кристаллографическом направлении.

Упругая деформация в поверхностных слоях образца в направлении, перпендикулярном поверхности образца, может быть выражена как:

$$\varepsilon = -\frac{\mu}{E}(\sigma_1 + \sigma_2) \quad (2.2)$$

где E – модуль упругости (модуль Юнга); μ – коэффициент Пуассона, $\sigma_1 + \sigma_2$ – нормальные напряжения. Если напряжения σ_1 и σ_2 – растягивающие, то ε будет деформацией сжатия и наоборот. Чтобы определить ε , необходимо найти величину изменения межплоскостных расстояний d в атомных плоскостях, параллельных поверхности образца:

$$\varepsilon = \frac{\Delta d}{d} = \frac{\beta}{4tg\theta_{HKL}} \quad (2.3)$$

где β – интегральная ширина дифракционной линии, определенная по приближению Лоренца, θ_{HKL} – угол, соответствующий ориентации $[hkl]$ пика рентгеновской дифракции.

Для расчета величины максимальных внутренних напряжений в Gd было использовано уравнение (2.4). Модуль Юнга для Gd составляет $E = 55$ ГПа. Для расчета была использована следующая формула:

$$\sigma = \varepsilon E \quad (2.4)$$

где σ – величина возникающих внутренних напряжений, E – модуль Юнга.

Расчет внутренних напряжений, возникающих в слоях Gd, для образцов A_{100} , B_{100} , A_{110} , B_{110} , A_{111} и B_{111} показал изменение значений микронапряжений с изменением ориентацией подложки MgO. Наибольшие значения внутренних напряжений были выявлены в образце гетероструктуры гадолиния с толщиной слоя Gd 100 нм и ориентацией подложки MgO (111). Данный факт может говорить о возможной разнице величины МКЭ и относительной мощности охлаждения в образцах с минимальными и максимальными значениями внутренних напряжений.

2.2.3. Деформация микропроводов Gd при измерениях на СКВИД-магнитометре

Для деформации образцов микропроводов гадолиния внутри измерительной шахты СКВИД-магнитометра были созданы оригинальные, предложенные в данной работе, вставки в трубку для образца. Схематически данные вставки для изгибных и продольных деформаций микропровода гадолиния показаны на **рисунке 2.7**. Длина образца микропровода гадолиния составляла 9 мм. Измерения проводились в режиме RCO, длина сканирования 6 см, частота сканирования 4 Гц соответственно.

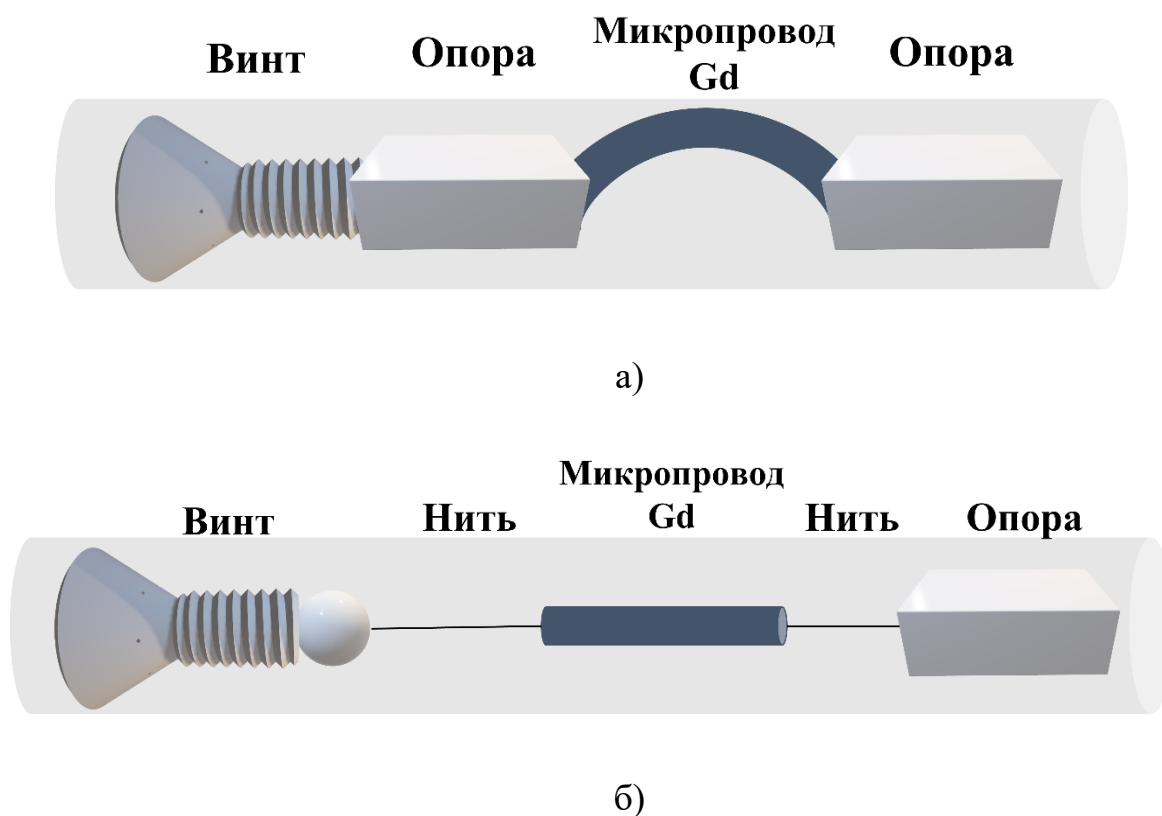


Рисунок 2.7. Схема изготовленной вставки в измерительную трубку СКВИД-магнитометра (серый цилиндр на рисунке) для изгибных (а) и продольных (б) деформаций микропровода Gd.

В случае изгибной деформации использовалась неподвижная пластиковая опора с винтом, которая фиксировалась в измерительной трубке в области сканирования.

Образец микропровода гадолиния одним из концов приклеивался к неподвижной опоре на цианокрилатный клей, второй не зафиксированный конец микропровода контактировал с пластиковой шляпкой винта, плотно подогнанной к внутреннему диаметру измерительной трубки. Путем вращения винта по часовой стрелке на равное количество оборотов достигалась равномерная изгибная деформация микропровода гадолиния. При каждом повороте винта проводилась съемка образца на микроскопе с миллиметровой линейкой с целью дальнейшей оценки величины изгибных деформаций. Концы пластиковой трубки, поддерживающей образец, вносят вклад в магнитный момент порядка 10^{-6} э.м.е., т. е. вклад от деформирующей вставки без образца был пренебрежимо мал по сравнению с магнитным моментом образца микропровода. Деформирующая вставка этого устройства (в правой части **рисунка 2.8**) находилась достаточно далеко от области измерения. По этой причине деформирующая вставка находилась вне пространства сканирования и не вносила вклад в магнитный момент. Оригинальная изготовленная вставка для изгибных деформаций микропровода гадолиния в измерительной трубке показана на **рисунке 2.8**.

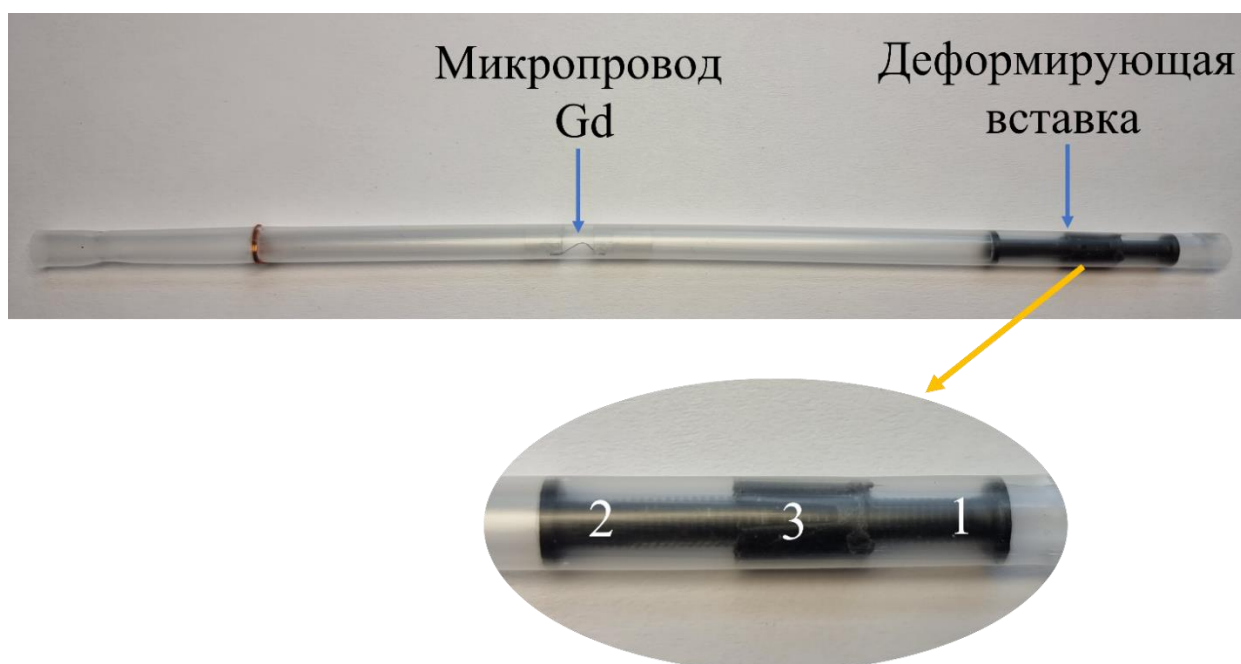


Рисунок 2.8. Деформирующая вставка с микропроводом гадолиния внутри измерительной трубки СКВИД-магнитометра. На вставке в овале показана изготовленная деформирующая вставка.

При повороте винта 1 (на вставке **рисунка 2.8**) по часовой стрелке происходило смещение винта 2 влево. На винте 2 была удалена часть резьбы, которая находилась в неподвижной жестко зафиксированной опоре 3 (на **рисунке 2.8**), поэтому в данном случае он не препятствовал перемещению винта 1 и выступал в качестве «толкателя» опоры, в качестве которой выступала разрезанная измерительная трубка СКВИД-магнитометра, к которой был приклеен микропровод гадолиния. Вторая опора так же представляла собой разрезанную измерительную трубку СКВИД-магнитометра, но в данном случае она была жестко зафиксирована к измерительной трубке.

Данный вариант вставки представляет интерес тем, что позволяет измерять только деформируемый образец и является более надежным вариантом крепления микропровода и его позиционирования в центре измерительной системы СКВИД-магнитометра. Данный факт подтверждается

тем, что получаемые при измерении калибровочные сканы образца не искажаются и имеют правильную форму, что показано на **рисунке 2.9**.

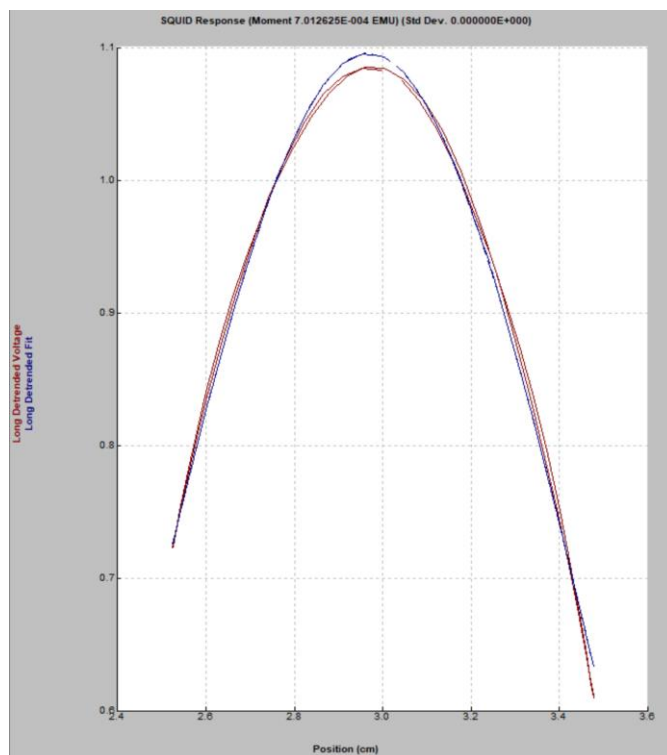


Рисунок 2.9. Пример правильного калибровочного скана, полученного в ходе измерения магнитного момента микропровода Gd при изгибных деформациях.

Поскольку длина микропровода была меньше длины сканирования, изгиб (форма) микропровода не влиял на величину измеряемого магнитного момента.

Для проверки возможных ошибок и подтверждения наблюдаемого эффекта отклика магнитного момента на изгибную деформацию мы провели эталонный эксперимент с использованием микропровода TbFeV схожих размеров. На **рисунке 2.10** показаны две температурные зависимости до и после изгиба. Очевидно, что деформация не приводит к изменению магнитного момента, хотя намагниченность была такой же, как у микропроводов Gd. Таким образом, можно сделать вывод, что можно

пренебречь всеми возможными артефактами, вызванными изменением формы изогнутого микропровода.

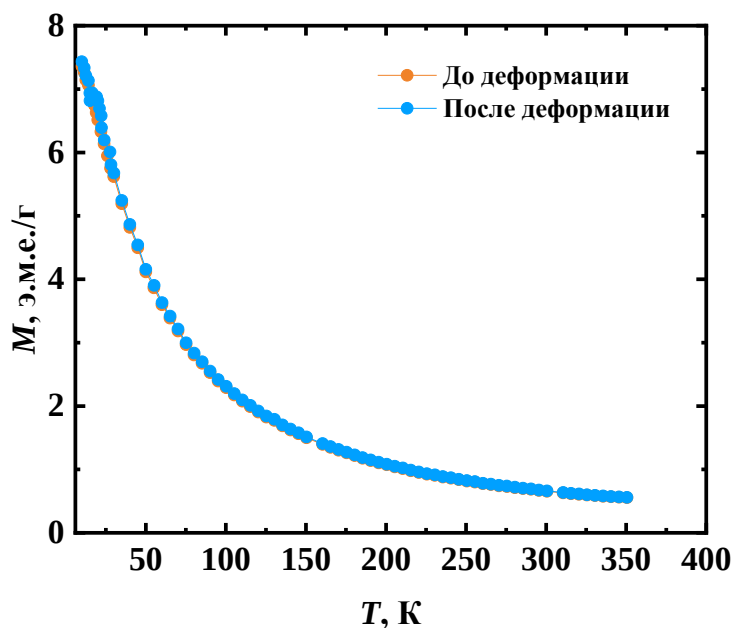


Рисунок 2.10. Температурные зависимости магнитного момента микропровода TbFeV в интервале температур 10-350 К до деформации и после деформации изгибом.

Однако помимо данного варианта вставки для изгибных деформаций может быть применена и более простая конструкция, представленная на **рисунке 2.11**. Данный вариант вставки непригоден для измерения на образцах, имеющих маленький собственный магнитный момент, поскольку в суммарный магнитный момент свой вклад вносят моменты измеряемого образца и магнитный момент пластика, из которого изготовлена данная вставка.

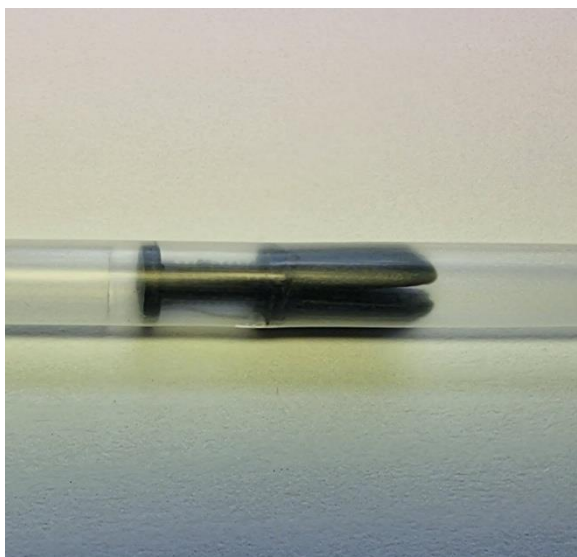


Рисунок 2.11. Деформирующая вставка с микропроводом гадолиния внутри измерительной трубки СКВИД-магнитометра.

В случае использования данной вставки механизм ее работы аналогичен механизму вставки, изображенной на **рисунке 2.8**. Однако, измерения, полученные с использованием данной вставки, являются некорректными, поскольку калибровочный скан в данном случае имеет отклонение от идеальной колоколообразной формы и имеет смещение от положения, при котором производилось центрирование. Пример такого калибровочного скана показан на **рисунке 2.12**.

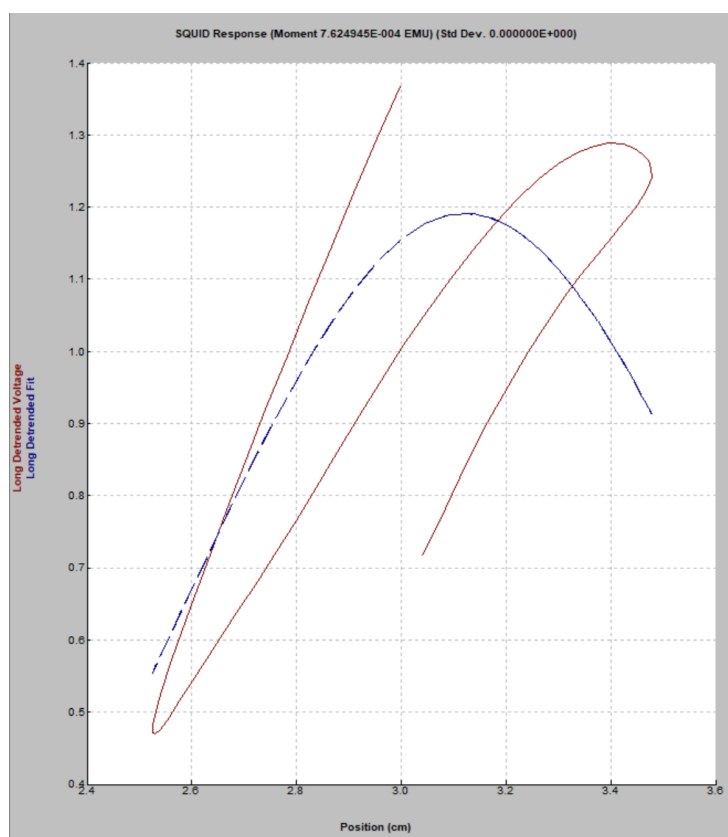


Рисунок 2.12. Пример калибровочного скана со значительными погрешностями при измерениях, полученного в ходе измерения магнитного момента микропровода Gd при изгибных деформациях. Данные погрешности вызваны вкладом неправильной конструкцией деформирующей ячейки.

Для продольных деформаций микропровода также была создана специальная вставка в измерительную трубку СКВИД-магнитометра, которая представляла собой пластиковую опору с резьбой и винтом. К данной вставке на условно нерастяжимой нити приклеивался образец, который двумя концами приклеивался к двум нитям. Один конец нити неподвижно фиксировался в верхней части измерительной трубки, второй конец нити фиксировался клеем к опоре, которая могла перемещаться при вращении винта. В качестве опоры выступала ответная часть винта с резьбой, которая нивелировала кручение нити и образца. Вставка для продольных деформаций микропровода Gd представлена на **рисунке 2.13**.

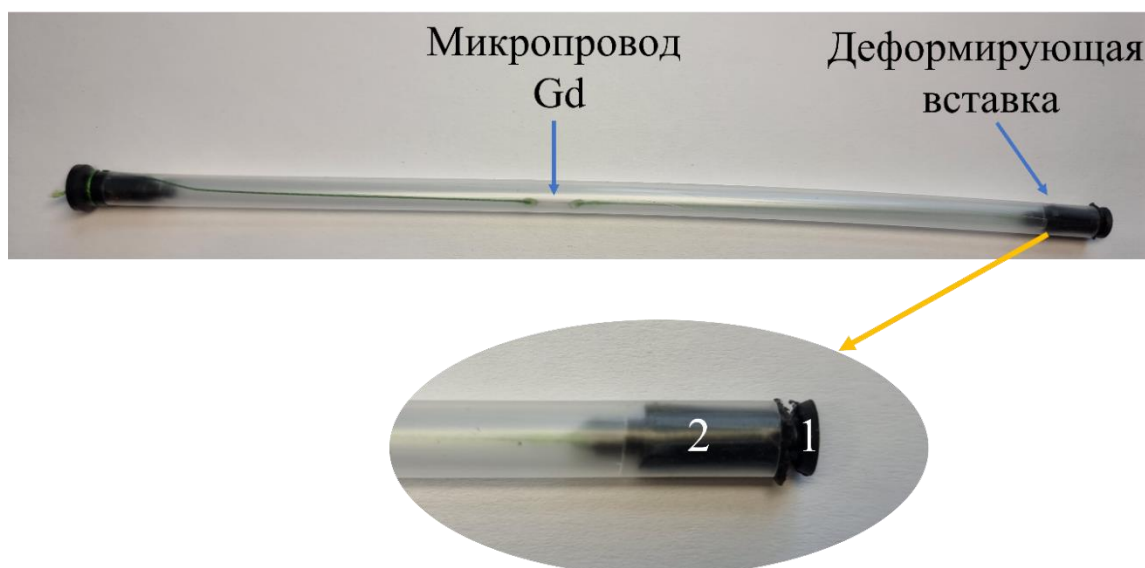


Рисунок 2.13. Деформирующая вставка с микропроводом гадолиния внутри измерительной трубки СКВИД-магнитометра. На вставке в овале показана изготовленная вставка для продольных деформаций.

При повороте винта 1 (на вставке **рисунка 2.13**) против часовой стрелки происходило натяжение нитей и растяжение образца микропровода гадолиния. Неподвижная опора 2 (на ставке **рисунка 2.13**) представляла собой пластиковую вставку, жестко зафиксированную в нижней части измерительной трубки СКВИД-магнитометра. Поскольку в измеряемой области СКВИД-магнитометра находился только образец микропровода гадолиния и получаемые калибровочные сканы не имели отклонений и изменения формы, то такая система является пригодной для измерения образцов при их продольных деформациях.

Таким образом, изготовленные вставки в измерительные трубки СКВИД-магнитометра позволяют контролируемо регулировать величину изгибных и продольных деформаций микропроводов без внесения искажений в измеряемый магнитный момент.

2.2.4. Оценка величины изгибных деформаций микропроводов гадолиния

В качестве измеряемого параметра выступал радиус изгиба микропровода, который рассчитывался при помощи программы ImageJ, которая позволяла измерять радиус изгиба микропровода в «пикселях», с тарировкой последних по миллиметровой линейке, которая находилась в кадре вместе с микропроводом. Пример такого измерения показан на **рисунке 2.14.**

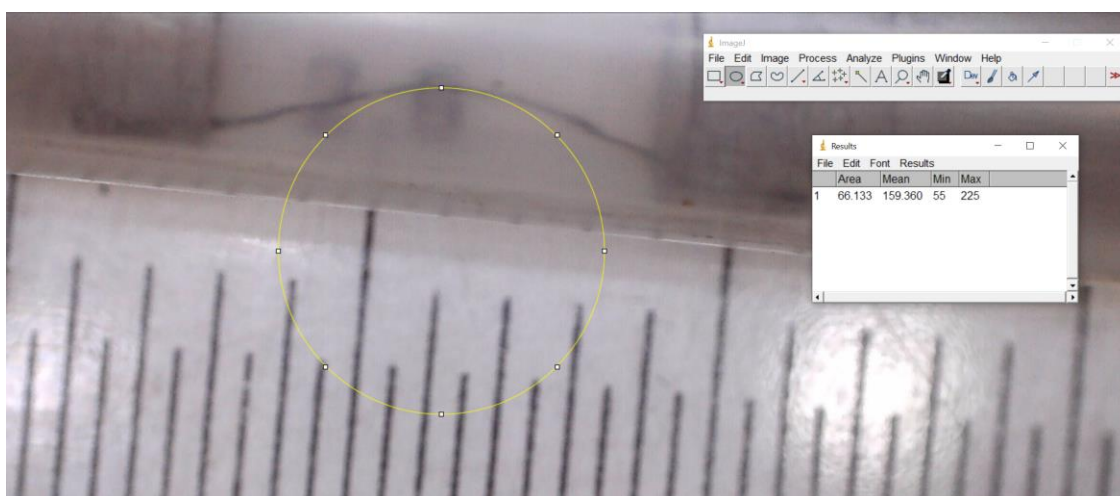


Рисунок 2.14. Определение радиуса изгиба микропровода гадолиния в программе ImageJ. Кругом показана вписанная окружность, с помощью которой определялся радиус изгиба микропровода G_d .

Поскольку линейка находилась в каждом полученном кадре, калибровка программы производилась каждый раз, что позволяло нивелировать погрешности, которые могли возникнуть при фотографировании образца. Данная процедура повторялась при начале каждого измерения на СКВИД-магнитометре. При достижении видимых необратимых деформаций и отсутствии отклика магнитного момента на дальнейшие вращения винта эксперимент завершился. Пример недеформированного и деформированного до области пластических деформаций микропроводов представлена на **рисунке 2.15.**

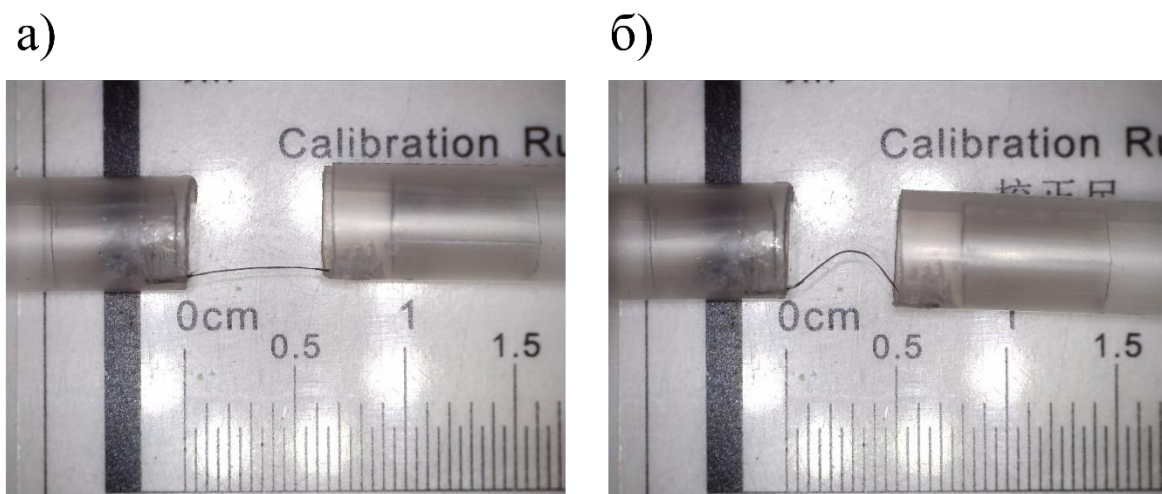


Рисунок 2.15. Микропровод гадолиния до деформации (а) и деформированный до области пластических деформаций (б).

Для изгибных деформаций относительная деформация ε определялась по формуле $\varepsilon = d/R$, где d — толщина микропровода, R — радиус изгиба микропровода. При этом пренебрегалось неоднородностью деформации и ее разным знаком в растянутой и сжатой частях микропровода. Вторым методом определения напряжений при изгибных деформациях микропровода был метод рентгеновской дифракции, где наблюдался и фиксировался сдвиг положения пиков деформированного микропровода относительно недеформированного, что показано на **рисунке 2.16**. Измерения XRD спектров было выполнено с использованием геометрии Брэгга-Брентано. Мы использовали малый диаметр рентгеновского пучка ~ 10 мкм, намного меньше диаметра и длины микропровода, чтобы избежать геометрических эффектов формы микропровода на спектрах XRD. Отсутствие сдвига для других пиков, не относящихся к Gd, подтверждает, что измеренный сдвиг можно использовать для оценки деформации решетки.

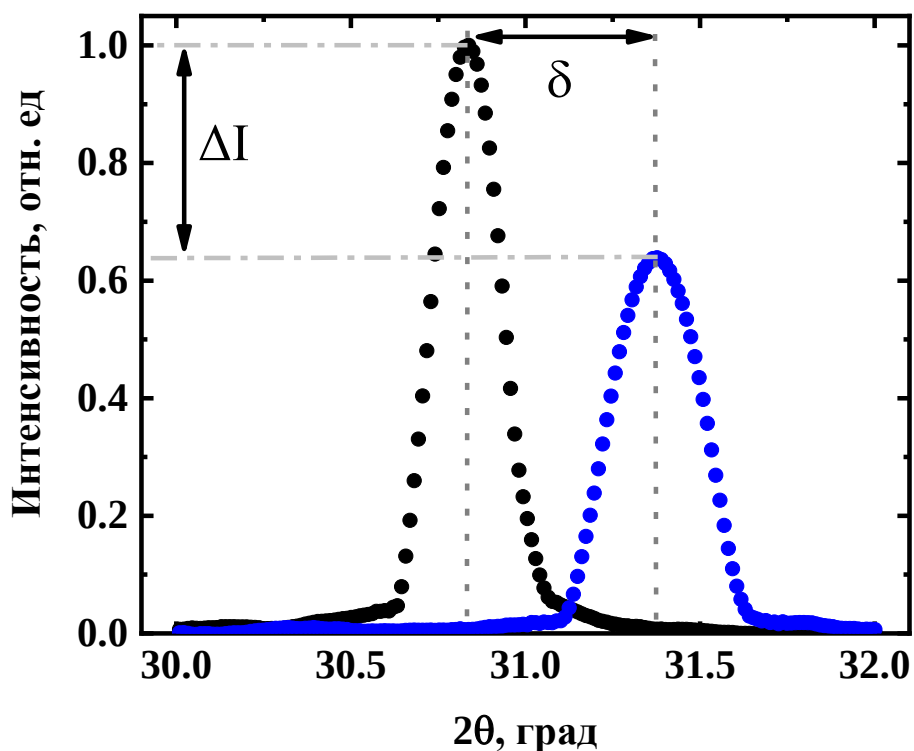


Рисунок 2.16. Сдвиг δ положения пика рентгеновской дифракции микропровода гадолиния при изгибных деформациях. Черные символы соответствуют пику до деформации, синие символы соответствуют пику после деформации.

Сдвиг положения линий в результате изгиба составляет 0,6 градуса. Согласно уравнению Вульфа-Брэгга $2d\sin\theta = n\lambda$, наблюдаемый сдвиг положения пиков рентгеновской дифракции указывает на уменьшение параметра решетки d_{HKL} из-за изгиба. Величину средней относительной деформации, которая наблюдается в образце при изгибе, можно оценить с помощью выражения $\varepsilon_{\text{XRD}} = \beta/4\tg\theta$, где β соответствует ширине линии на половине максимума пика рентгеновской дифракции.

Таким образом, с помощью метода рентгеновской дифракции и метода измерения радиуса изгиба микропровода гадолиния можно количественно оценить величину напряжений, возникших при изгибных деформациях.

2.3. Магнитометрические методы

2.3.1. Влияние позиционирования образца

Пока образец установлен на держателе образца таким образом, что он расположен точно в центре градиентометра, его точное положение вдоль оси Z градиентометра не имеет значения для точного определения намагниченности, так как всегда может быть отцентрирован либо вручную пользователем, либо автоматически и может быть учтено тепловое расширение/сжатие держателя образца во время исследований, зависящих от температуры. Однако это не тот случай, когда образец устанавливается с оси градиентометра. Проблема ненулевых размеров образцов и их позиционирования влияет как на амплитуду, так и на форму сигнала $V(z)$, где можно найти множество поправочных коэффициентов для различных экспериментальных конфигураций в этих статьях. Эти расчеты выполняются для объектов относительно высокой симметрии (сферы, квадраты, диски). Разница между параллельной и перпендикулярной конфигурациями образцов дает примерно 5%-ную разницу в отклике СКВИДа.

Искажения в измерениях могут быть связаны с длиной сканирования и положением центр-скана (**рисунок 2.17**). Зависимость магнитного момента от центра сканирования была получена при $T = 2$ К, длина сканирования 4 см.

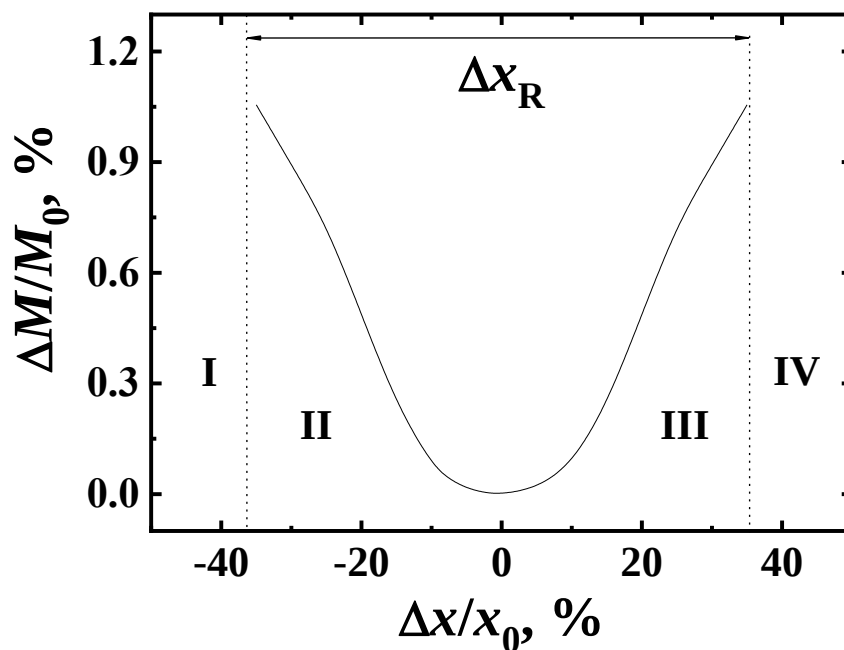


Рисунок 2.17. График зависимости относительной ошибки в определении магнитного момента ($\Delta M/M_0$) от величины смещения центра сканирования ($\Delta x/x_0$) при длине сканирования, равной 4 см.

Области II и III – допустимый диапазон сканирования в то время, как крайние области I и IV – недопустимые диапазоны центрирования “Iterative regression failed. Executing linear”. Отклонение положения центра на 35% от 2 см (± 0.7 см) уменьшает абсолютную величину получаемого магнитного момента на 1 %.

Еще один фактор, влияющий на точность измерений – температурное расширение-сжатие штанги, на которой крепится образец. В диапазоне 2-300 К изменение ее длины может достигать 0.2 – 0.3%, что соответствует в абсолютных значениях 2 – 3 мм. Этот артефакт подавляется несколькими центрированиями при разных температурах.

Длина сканирования варьируется в пределах 0.5 см - 8 см. Если сигнал от образца больше 10^{-4} э.м.е., увеличение длины сканирования увеличивает точность измерения магнитного момента. Длина образца, неоднородность распределения магнитного поля внутри него, границы держателя и другие

элементы схемы крепления образца влияют на форму кривой сканирования. Асимметрия этой кривой является источником ошибки в измерении магнитного момента. Четыре джозефсоновских контакта являются датчиками магнитного потока (**рисунок 2.18**). Для того чтобы кривая сканирования содержала три максимума, соответствующих положениям измерительных катушек, длина сканирования должна быть больше, чем 3 см.

Например, длина сканирования 4 см достаточна для захвата максимумов сигналов от всех измерительных контактов, что делает симметричной кривую сканирования. Эта длина сканирования (4 см) при захолаживании или нагревании образца обеспечивает ошибку в определении положения центра менее 15 % от длины сканирования, а максимальная ошибка в определении магнитного момента не превышает 1 %.

Если сигнал от образца слаб, кривая сканирования может стать асимметричной. В этом случае для идентификации главного максимума кривой сканирования, принадлежащего образцу, нужно уменьшать длину сканирования. Чтобы сравнивать результаты измерений магнитного момента при разных длинах сканирования, мы построили зависимость измеренного M от длины сканирования **рисунок 2.18**.

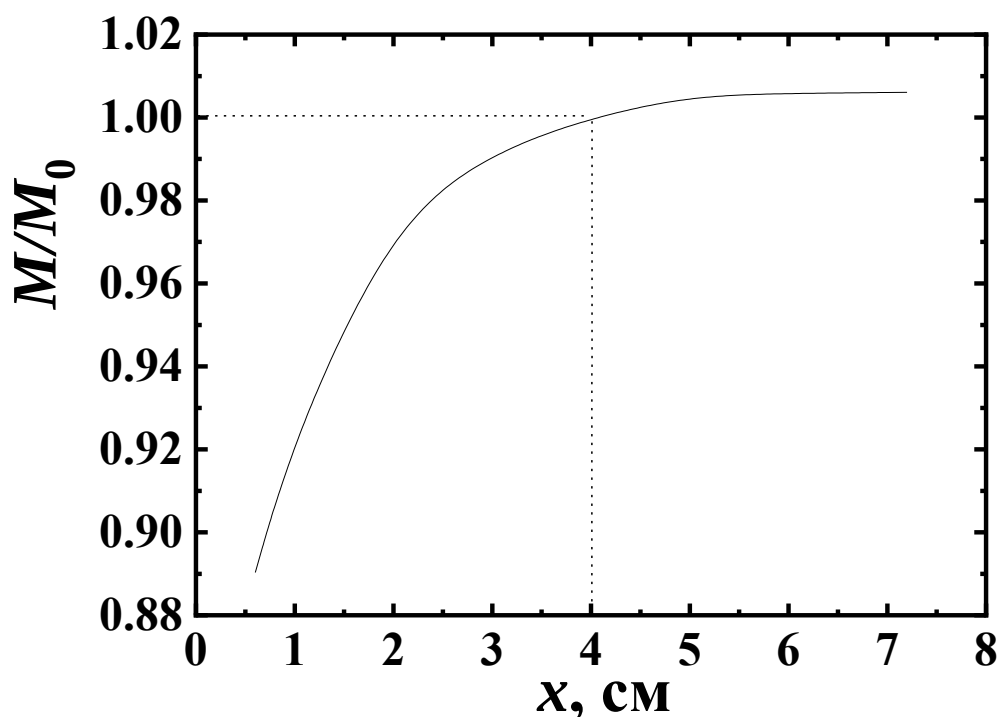


Рисунок 2.18. График зависимости отношения M/M_0 в зависимости от длины сканирования x . Значение $M_0 = 1.2314$ э.м.е. определено при стандартной длине сканирования $x_0 = 4$ см.

При длинах сканирования более 5 см наблюдается постоянство M , т.е. измерение не зависит от длины сканирования. При более коротких длинах менее 5 см наблюдается сильная чувствительность измеренного значения M к длине сканирования. Погрешность измерения M при изменении длины сканирования в диапазоне 3 - 8 см составляет 2 %. Если выбрать длину сканирования менее 3 см ошибка в измерении M достигает 20 %.

2.3.2. Влияние размеров и крепления образца

Практически, любой предмет длиной 15-20 см, который позволяет закрепить образец близко к его центру и имеет адаптер, соединяющий его с основным (длинным) стержнем образца, будет работать для чувствительной магнитометрии. Производитель системы MPMS XL рекомендует использовать прозрачные питьевые соломинки (трубочки) в качестве держателей образцов. Они имеют низкую магнитную сигнатуру (фоновые сигналы обычно остаются

ниже 10^{-7} э.м.е.) и обеспечивают большую универсальность, когда речь идет о фиксации образца. Поскольку типичные образцы обычно имеют размер 5×5 мм² или 3×5 мм², все они могут удерживаться на месте внутри трубочки без каких-либо иных средств, кроме как путем зажима их между двумя стенками трубочки. В этой конфигурации фон держателя образца минимален, а магнитное поле приложено к плоскости образца. Для надежного выполнения измерений в плоскости и вне плоскости необходимо иметь образец, который можно свободно вращать, т.е. например, используя две деревянные палочки в качестве немагнитных «манипуляторов» внутри одной измерительной трубки. Для этой цели образец размером 4×4 мм² может быть зажат в измерительной трубке по ее диагонали. Оба варианта обеспечивают достаточно хорошо центрированные образцы относительно оси градиентометра, если используются прямые измерительной трубки.

В тех случаях, когда образец должен быть небольшим, чтобы его можно было свободно удерживать внутри измерительной трубки, необходимо использовать вторую измерительную трубку, которую необходимо аккуратно разрезать по длине разрезая керамическими ножницами. Эта конфигурация должна использоваться с большей осторожностью, когда требуются точные абсолютные значения, поскольку существенное отклонение от центра всего образца увеличит прочность сцепления с катушками. В любом случае необходимо строго избегать прорезания каких-либо отверстий в стенках соломки или даже сильных вмятин измерительной трубки в области образца. Это неизбежно создает дополнительный (независимый от температуры) сигнал, который может быть эффективно диамагнитным (накопление материала) или парамагнитным (недостаток материала). Имея в виду все вышеупомянутые меры предосторожности, измерительные трубки могут иметь большое значение для повседневного использования, даже точной, магнитометрии в диапазоне до нескольких 10^{-7} э.м.е.. Для таких целей и для уменьшения опасности внешнего магнитного загрязнения следует избегать

повторного использования измерительных трубок, а также не чистить измерительные трубки перед измерением.

Длина образца также является фактором, способным вносить ошибку в измерение M . Поправочный множитель, учитывающий длину образца при пересчете напряжения датчика СКВИДА в M , зависит от ориентации образца. Зависимость этого множителя от длины образца показана на **рисунке 2.19а**.

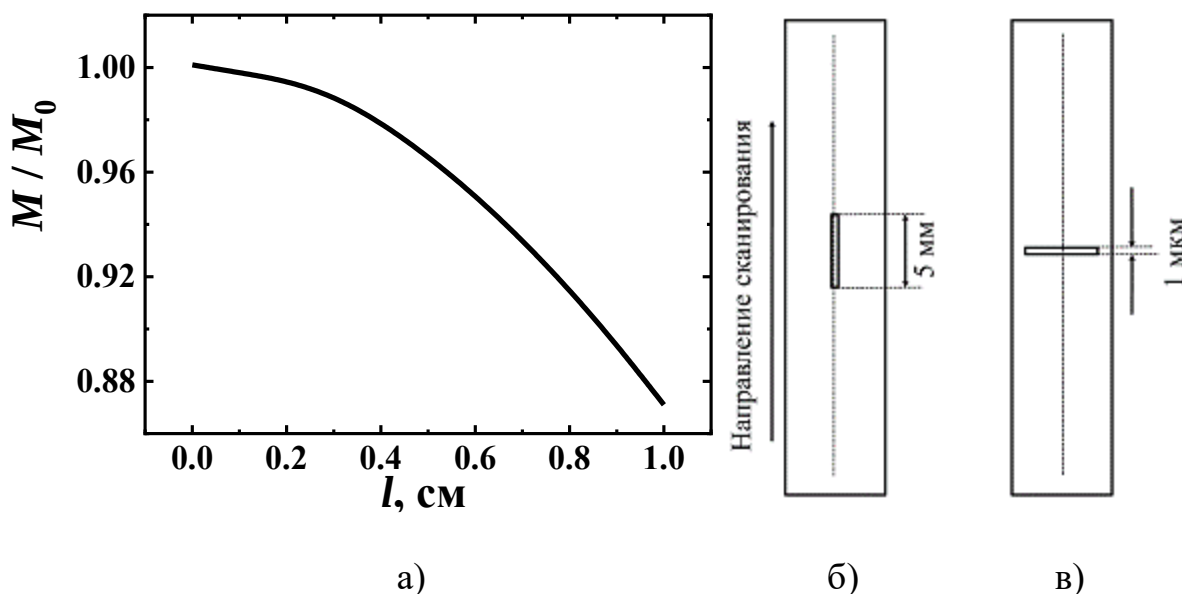


Рисунок 2.19. (а) Зависимость коэффициента калибровки пересчёта магнитного момента от линейного размера образца в направлении сканирования; (б), (в) Схема положения образца при измерениях его намагниченности: (б) магнитное поле направлено параллельно плоскости образца, (в) магнитное поле направлено перпендикулярно плоскости образца. Справа указана толщина магнитной многослойной плёнки (магнитной части образца) вдоль направления сканирования при различной ориентации образца в магнитном поле.

Для длинных образцов калибровочный множитель на 10 – 15 % меньше, чем для «коротких».

2.4. Выводы к главе 2

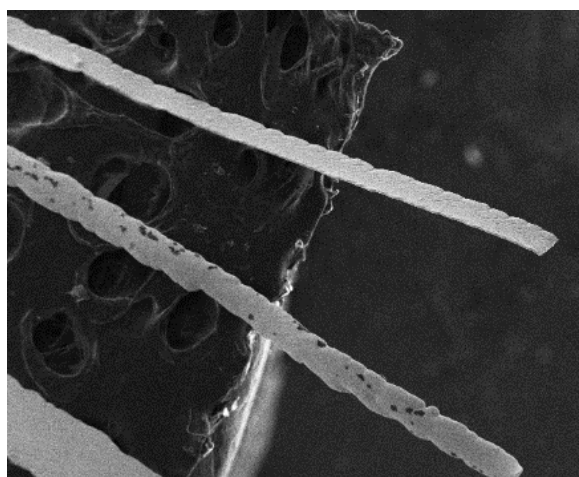
Описаны методики измерений магнитного момента с помощью СКВИД-магнитометрии, которые использовались для измерения температурных, полевых и временных зависимостей. Метод рентгеновской дифракции позволял определить фазовый состав образцов, оценить величину внутренних эпитаксиальных напряжений и напряжений, возникших вследствие внешних деформаций. Метод EDX-спектроскопии позволил оценить распределение элементов по глубине и провести элементный анализ образцов. Оригинальные, предложенные в нашей работе, изготовленные вставки в измерительную трубку СКВИД-магнитометра для изгибных и продольных деформаций позволяют контролировать данные деформации, оказывающие свое влияние на величину магнитного момента и МКЭ в микропроводах Gd.

Глава 3. Магнитокалорический эффект в микропроводах гадолиния

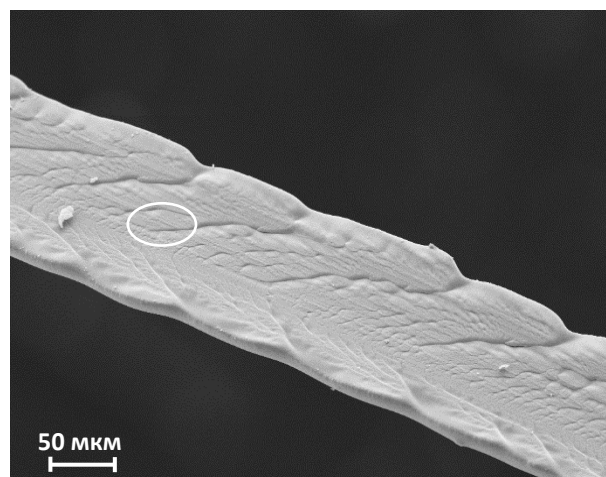
3.1. Химический и структурный анализ и аттестация микропроводов

Можно предположить, что в микропроводах, полученных методом сверхбыстрого охлаждения расплава, микронапряжения способны достигать значительных величин, что может приводить к существенному изменению МКЭ. Помимо этого, микропровода рассматриваются в качестве эффективных рабочих тел магнитных холодильных устройств, что объясняется наличием у них большой удельной поверхности, благодаря которой достигается высокий уровень теплообмена с рабочим объемом холодильной машины. Данный факт отражен в работах, направленных на исследование микропроводов бинарных и тройных сплавов гадолиния с переходными металлами [114-116]. В основном в этих исследованиях прибавка энтропии при температуре Кюри оказывается меньше, чем в объемном гадолинии, а температуры Кюри понижаются до 100-150 К, что значительно меньше нужной в практических применениях комнатной температуры.

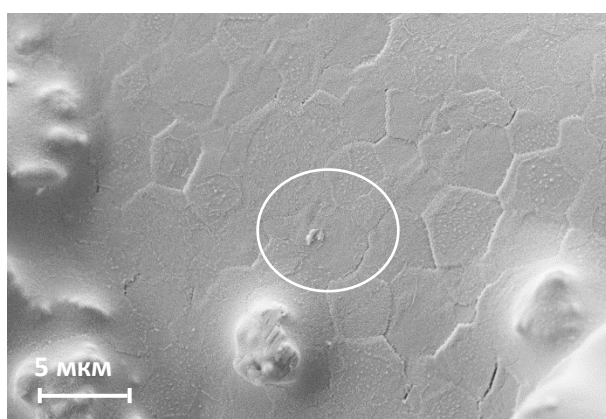
Полученные с помощью метода ЭВКР микропровода гадолиния имели длину до 100 мм и диаметр от 25 до 100 мкм. Изображения микропроводов, полученные на сканирующем электронном микроскопе (SEM) представлены на **рисунке 3.1** [106].



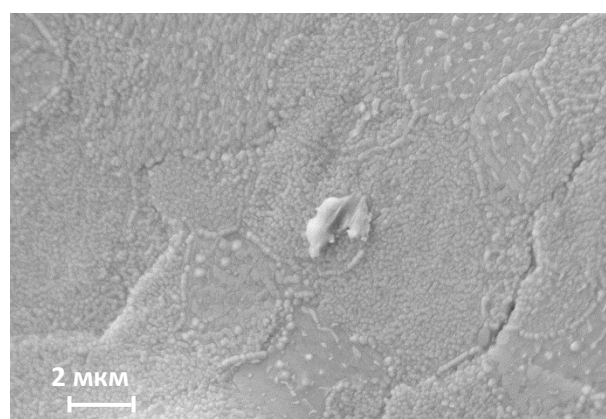
а)



б)



в)



г)

Рисунок 3.1. SEM-изображения микропроводов Gd (а), Поверхность контакта с диском-экстрактором (б, в, г).

На изображениях, полученных методом электронной микроскопии можно заметить, что имеет место различная структура микропроводов вблизи свободной поверхности и поверхности контакта с диском-экстарктором (**рисунок 3.1а**). Свободная поверхность микропровода имеет темные пятна, отвечающие образованию оксидов Gd. При быстрой закалке температурный фронт направлен от поверхности контакта с диском экстрактором к свободной поверхности. Вследствие этого поверхность микропровода с диском практически не имеет следов окисления (**рисунок 3.1б-г**), так как скорость охлаждения в этой области максимальна ($\sim 10^5$ K/c). Об этом свидетельствует форма поверхности застывшего гадолиния в потоке расплава (**рисунок 3.1б**). Свободная поверхность имеет более гладкий рельеф и округлую форму, так

как остывает значительно медленнее в процессе выброса микропровода с диска-экстарктора. Высокая скорость охлаждения однако оказалась недостаточной для формирования аморфной фазы. Микроструктура поверхности контакта микропровода состоит из зерен размером 2-5 мкм и содержащихся в них гексагональных дендритов размером 100-200 нм (рисунок 3.1в, г). Форма зерен имеет шестиугольную форму (рисунок 3.1в), которая характерна для гексагональной решетки гадолиния.

Для установления кристаллической структуры образцов был применен рентгеноструктурный (XRD), а для установления фазового состава проводили рентгенофлуоресцентный анализ (XRF). Соответствующие спектры микропроводов Gd представлены на рисунке 3.2 (XRD) и рисунке 3.3 (XRF).

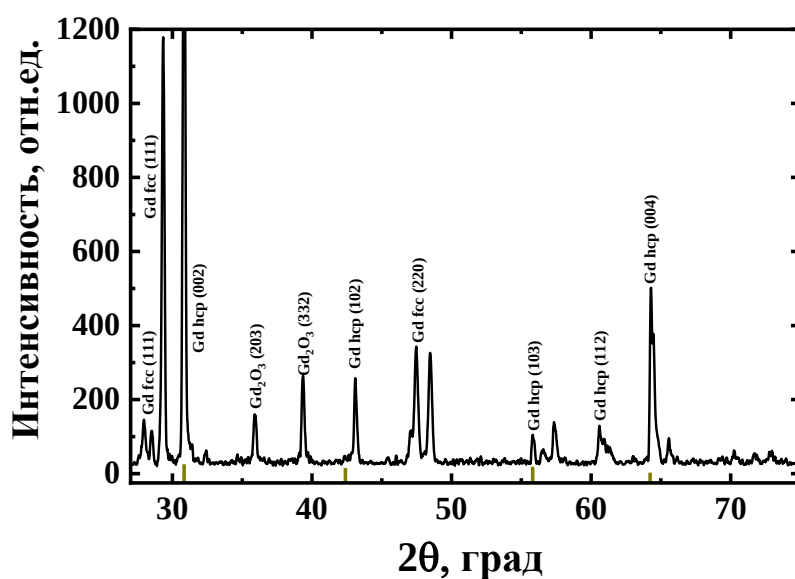


Рисунок 3.2. XRD дифракционный спектр исследуемого образца микропровода Gd. Вертикальные штрихи на горизонтальной оси соответствуют положению пиков поликристаллического Gd из базы данных (карточка PDF4+ № 01-080-6667).

Основная стабильная *hcr* фаза гадолиния в микропроводе является гексагональной плотноупакованной фазой с параметрами решетки $a = 3.606 \text{ \AA}$ и $c = 5.786 \text{ \AA}$ для объемного материала. Другая фаза *fcc* гранецентрированная кубическая с параметром решетки $a = 5.336 \text{ \AA}$. Эта фаза является метастабильной и часто обнаруживается в тонких пленках и микроструктурированных образцах гадолиния [117, 118].

Фазовый состав с соответствующими номерами соединений из базы данных PDF и определенными по площади пиков рентгенофлуоресцентного спектра (рисунок 3.3). Концентрации выявленных фаз представлены в таблице 3.1. В результате быстрой закалки в микропроводах Gd формируются *hcr* и *fcc* фазы гадолиния и оксида гадолиния Gd_2O_3 . Наличие оксида Gd может быть связано с присутствием остаточного кислорода в камере при быстрой закалке из расплава.

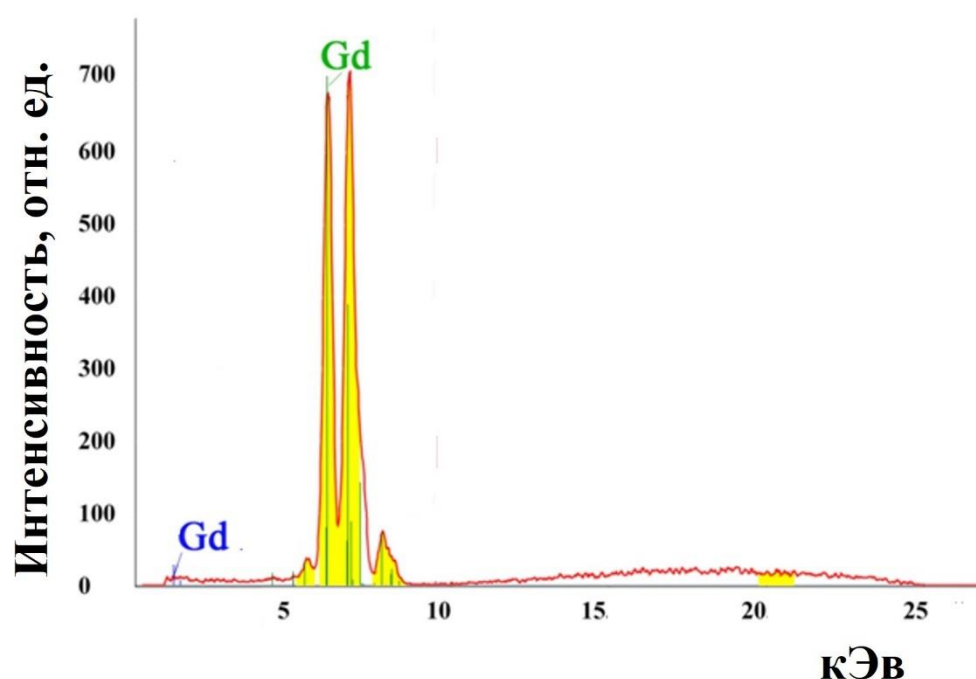


Рисунок 3.3. Рентгенофлуоресцентный спектр микропровода Gd.

Таблица 3.1. Фазовый состав и объемные концентрации фаз в микропроводах Gd по данным рентгенофазового анализа, а также их температуры Кюри, известные из литературы.

Фаза	№ базы данных PDF	Концентрация, отн. ед.	Температура Кюри
hcp-Gd	000-02-0864	0.409	293 К
fcc - Gd	000-65-7943	0.479	225 К
Gd ₂ O ₃	000-65-9199	0.112	1.2 К
Сумма		1.000	

Изображения микропроводов в сканирующем электронном микроскопе (SEM) были получены с помощью комплекса сверхвысокого разрешения Tescan Clara при ускоряющем напряжении 15 kV на поперечном срезе, подготовленном ионным травлением и полировкой в комплексе Technoorg Linda SEMPrep2. Локальный химический состав микропроводов были определены с помощью сканирующего микроскопа с приставкой для энергодисперсионного анализа (EDX). EDX спектр представлен на **рисунок 3.4** вместе с изображением фрагмента микропровода, подвергнутого анализу (**рисунок 3.4а**), а также показано распределение гадолиния на этом участке (**рисунок 3.4б**). В этом спектре преимущественно видны линии гадолиния (**рисунок 3.4в**), что свидетельствует о высокой чистоте исследуемого образца.

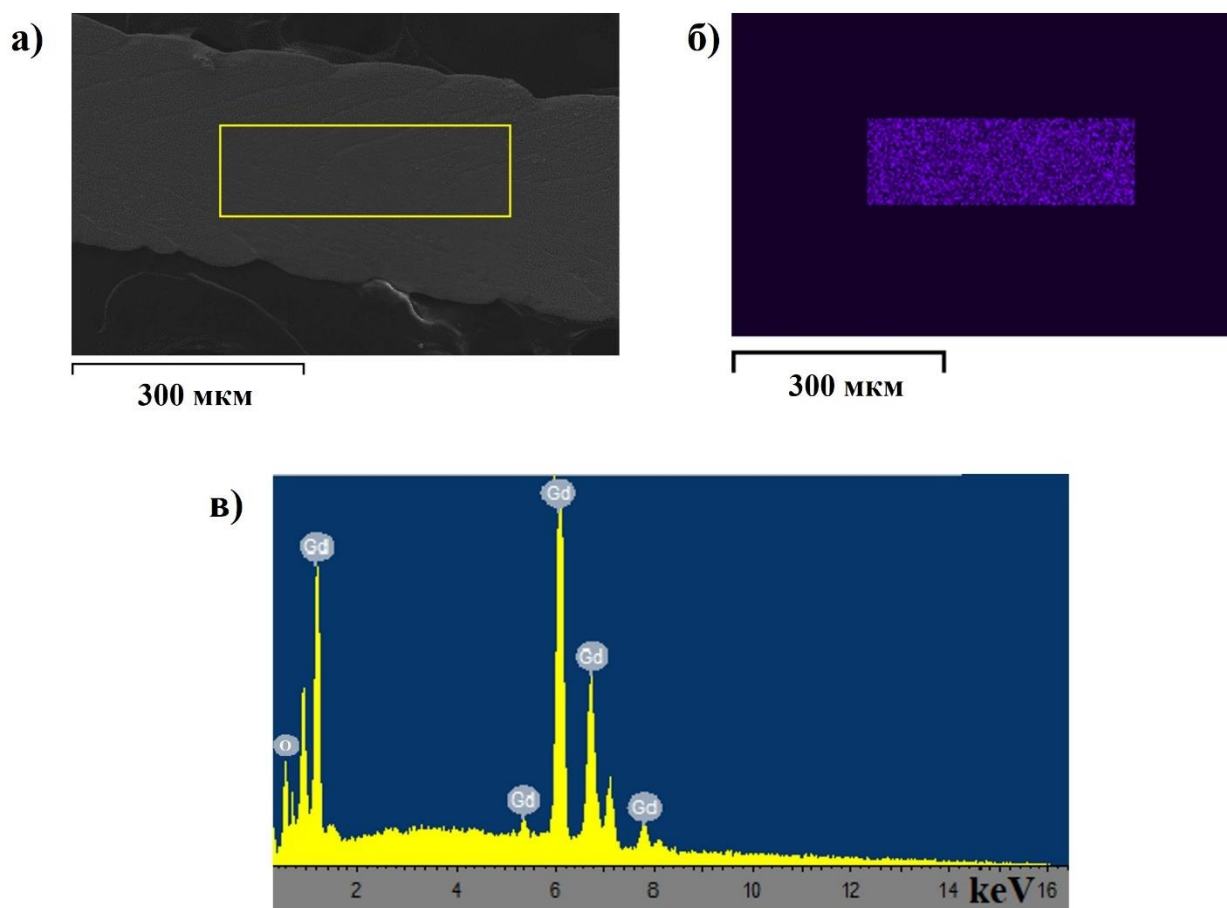


Рисунок 3.4. Энергодисперсионный анализ локальной микрообласти поверхности контакта с диском-экстрактором микропровода Gd: (а) прямоугольником отмечена анализируемая область микропровода; (б) распределение гадолиния в данной области, (в) спектр EDX в выделенной области. Наличие кислородного пика в спектре обусловлено тем, что в измерительной камере прибора всегда присутствует небольшое количество кислорода.

3.2. Изотермический режим измерения МКЭ

3.2.1. Магнитные свойства микропроводов

В изотермическом режиме исследования МКЭ магнитное поле изменяется настолько медленно, что образец всегда находится при одинаковой температуре в термическом равновесии с термостатом. На **рисунке 3.5а** показаны температурные зависимости намагниченности $M(T)$ одиночного микропровода [106]. Кривые 1 и 2 точно накладываются друг на друга и

являются температурными зависимостями, записанными в поле 1 кЭ при нагреве образца от 2 К после его охлаждения без поля (режим ZFC) и в поле (режим FC). Совпадение кривых 1 и 2 говорит о том, что в исследуемом образце микропровода гадолиния отсутствует магнитный гистерезис, что является положительным фактором, оказывающим свое влияние на эффективность работы магнитной холодильной машины, поскольку наличие магнитного гистерезиса означало бы потери энергии при циклическом перемагничивании микропровода.

На **рисунке 3.5б** показана серия температурных зависимостей ZFC, записанных в разных магнитных полях 0 - 9 Тл. Видно, что по мере увеличения поля, при котором записывается зависимость $M(T)$, температура Кюри T_{c1} сдвигается от 286 К в отсутствие поля (остаточная намагниченность) до 292 К в сильном поле 9 Тл. Можно видеть и появление второго максимума при температуре $T_{c2} \sim 312$ К в магнитных полях более 7 Тл.

На **рисунке 3.5б** вертикальными стрелками показаны температуры Кюри, определенные по максимумам на температурной зависимости энтропии при 9 Тл.

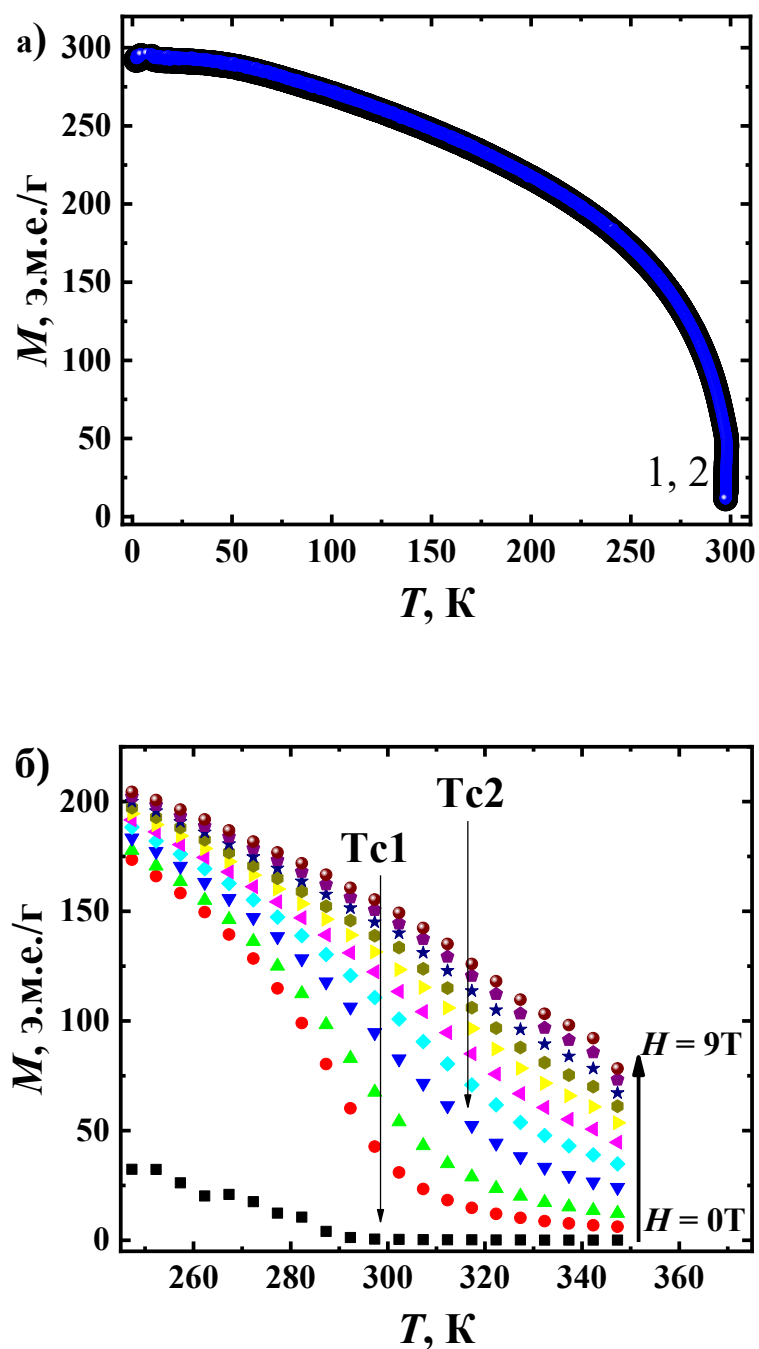


Рисунок 3.5. (а) Температурные зависимости намагниченности в режимах охлаждения микропровода в поле FC и без поля ZFC, записанные в полях 1 кЭ (кривая 1 ZFC и кривая 2 FC); (б) Зависимости намагниченности микропровода Gd от температуры, измеренные в магнитных полях 0.5 Тл; 1 Тл; 2 Тл; 3 Тл; 4 Тл; 5 Тл; 6 Тл; 7 Тл; 8 Тл; 9 Тл.

На **рисунке 3.6** показаны полевые зависимости намагниченности $M(H)$, записанные дважды: при проходе из положительных полей в отрицательные и обратно. Обычно это позволяет выявлять наличие петли гистерезиса. В нашем случае магнитный гистерезис практически не наблюдался, за исключением температуры 2 К, где коэрцитивная сила составляла порядка 10 Э. Для рабочего тела магнитного холодильника это очень важный и положительный результат. Наличие гистерезиса приводит к поглощению энергии и ее превращению в тепло, тем самым уменьшая эффективность рабочего цикла магнитной холодильной машины.

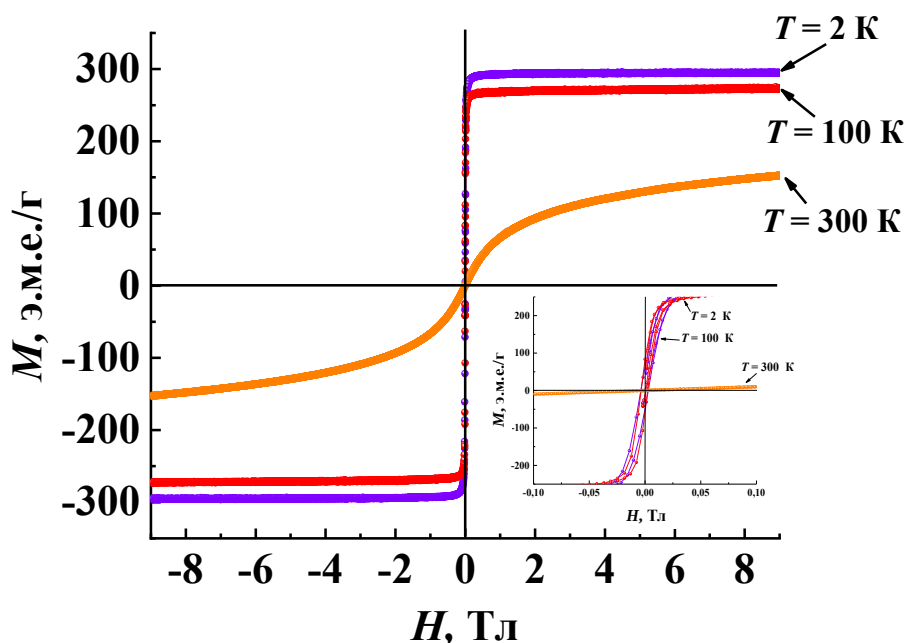


Рисунок 3.6. Полевые зависимости намагниченности микропровода Gd, записанные при температурах 2 К, 100 К, 300 К. На вставке показана увеличенная область гистерезисов вблизи нулевого магнитного поля. Наложение полевых зависимостей при прямой и обратной развертке поля свидетельствует об отсутствии гистерезиса.

На **рисунке 3.7** приведены зависимости намагниченности микропровода Gd от внешнего магнитного поля, приложенного вдоль его оси, при температурах 247 К - 347 К. Зависимости записаны с шагом 5 К в

изотермическом режиме и поэтому они пригодны для вычисления магнитной части энтропии.

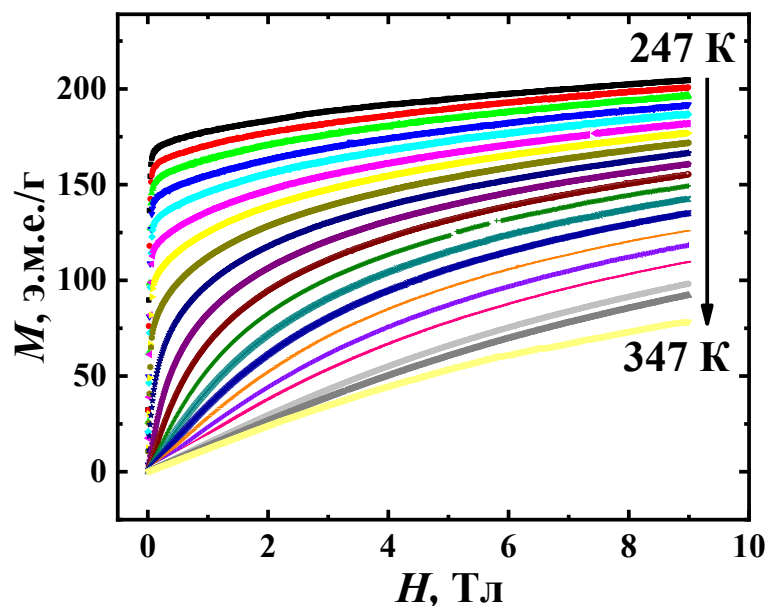


Рисунок 3.7. Зависимости намагниченности микропровода Gd от внешнего магнитного поля, приложенного вдоль его оси, при температурах 247 К - 347 К, записанные с шагом 5 К.

Из **рисунка 3.7** видно, что в диапазоне температур 247 К - 347 К не происходит спрямления полевых зависимостей магнитного момента, что говорит о том, что микропровод гадолиния не переходит в парамагнитное состояние, а остается ферромагнитным. Поскольку температура Кюри гексагональной фазы в объемном образце составляет около 293 К, это означает, что в образце есть другая фаза, ферромагнитная при более высоких температурах. Поскольку температуры Кюри всех фаз, определенных химическим и структурным анализом, лежат ниже 300 К (**см. таблицу 3.1**), нужно предполагать, что неучтенный углерод или другие легкие элементы образуют ферромагнитные включения в микропроводе с высокой температурой Кюри. Другим способом объяснения ферромагнитного состояния выше комнатной температуры, являются высокие механические

напряжения в быстро охлажденном микропроводе, которые приводят к широкому распределению температуры Кюри вокруг 293 К, так что и при более высоких температурах остаются зерна гадолиния, все еще ферромагнитные, поскольку находятся в сильно напряженном состоянии.

Величина МКЭ определяется вкладом удельной магнитной энтропии ΔS_M , которую можно определить из соотношений Максвелла [119]:

$$\Delta S_M(T, H) = \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH, \quad (3.1)$$

где H – приложенное магнитное поле, M – намагниченность.

В реальности подсчет интеграла затруднен тем, что экспериментальные точки на зависимости $M(H)$ записываются дискретно. Поэтому, согласно [119], формулу Максвелла (3.1) можно заменить дискретной формулой, учитывающей шаг по полю ΔH и суммирующие величины, зависящие от момента $M_i(T_i, H)$ с разным номером шага i :

$$\Delta S_i(T, H) = \sum_i \frac{M_{i+1}(T_{i+1}, H) - M_i(T_i, H)}{T_{i+1} - T_i} \Delta H_j, \quad (3.2)$$

где M - магнитный момент, ΔH_j - изменение магнитного поля между двумя соседними точками на изотермической кривой, $T_{i+1} - T_i$ - изменение температуры между двумя соседними изотермическими кривыми (шаг), $M_{i+1} - M_i$ - разность магнитных моментов двух соседних кривых $M(H)$ при одинаковом значении магнитного поля.

С целью упрощения расчета суммарной магнитной энтропии выражение (3.2) можно представить в виде суммы площадей изменения энтропии с шагом по полю и температуре:

$$\Delta S_M(T, H) = \sum_i \Delta S_i(T, H) \quad (3.3)$$

Схематическая иллюстрация применения выражения (3.2) представлена на **рисунке 3.8**.

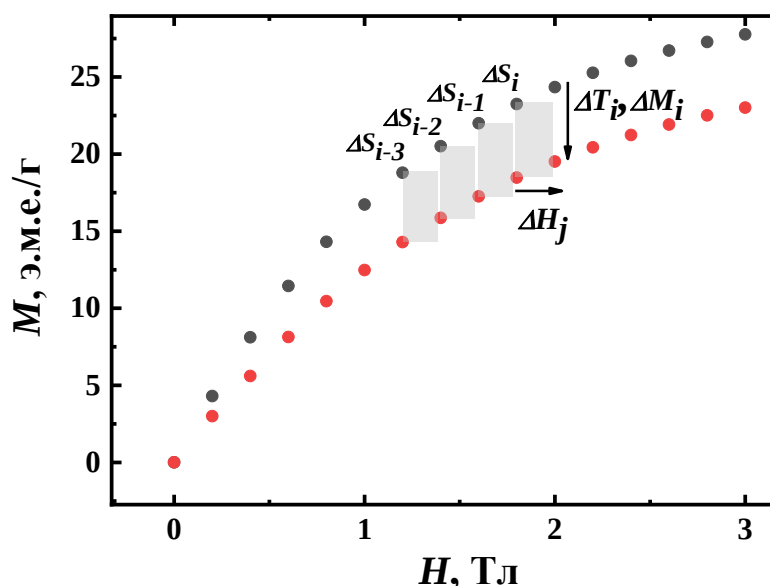


Рисунок 3.8. Схематическая иллюстрация вычисления изменения магнитной энтропии, используя выражение (3.2).

Таким образом, используя выражение (3.2) и (3.3) и набор полевых зависимостей магнитного момента для конкретного образца, можно получить температурную зависимость изменения магнитной части энтропии.

3.2.2. Особенности магнитной энтропии вблизи температуры Кюри

Полученные температурные зависимости прибавки величины $-\Delta S_M$ при приложенном поле $H = 0 - 9$ Тл можно увидеть на **рисунке 3.9а**, а значения магнитной части энтропии $-\Delta S_M$ при температурах 275 К, 284 К, 300 К, и 310 К как функции поля представлены на **рисунке 3.9б**.

Дефекты структуры, возникшие при быстрой кристаллизации, создают распределение температур Кюри T_c и таким образом увеличивают ширину

перехода ферромагнетик-парамагнетик. Это определяет полевые зависимости прироста магнитной части энтропии от поля для температур $T = 275$ К, $T = 284$ К (**рисунок 3.9б**), которые для образцов с дефектами описывают положение максимума энтропии выражением [120]:

$$-\Delta S_{max} = AH^{2/3} + B, \quad (3.4)$$

где $A = \alpha/(4b)^{2/3}$ и $B = -\alpha^2 T_c/(18b)$, α - константа, связана с обменными взаимодействиями или параметрами спонтанного намагничивания; b - коэффициент при четвёртой степени в разложении свободной энергии Ландау, который характеризует нелинейность магнитного отклика материала. На **рисунке 3.9б** показана аппроксимация полевых зависимостей прироста магнитной энтропии формулой (3.4). При температурах 295 - 312 К наблюдается отклонение полевых зависимостей от линейного вида, так как по крайней мере бездефектная часть образца перешла в парамагнитное состояние. Этот факт подтверждает, что имеется бездефектная часть образца, которая имеет классическую температуру Кюри, свойственную объемным совершенным кристаллам, и еще одна часть с повышенной температурой Кюри, контролируемой остаточными механическими напряжениями, возникшими в результате сверхбыстрого охлаждения расплава.

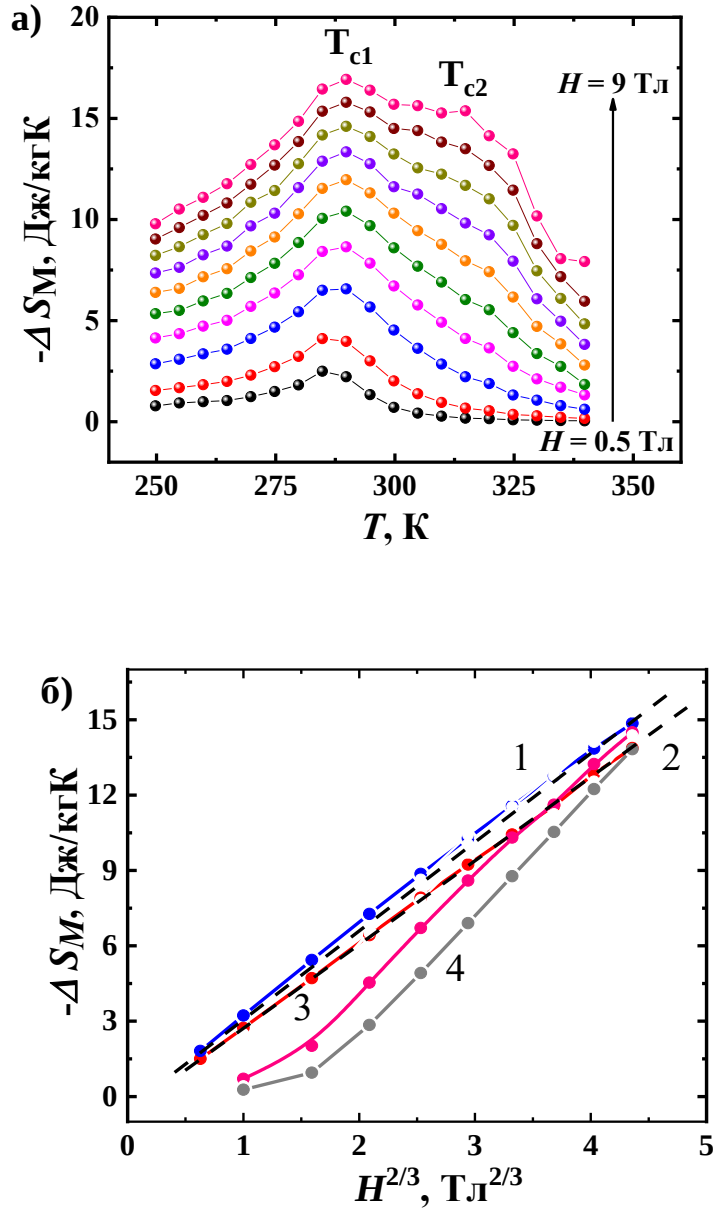


Рисунок 3.9. (а) Температурные зависимости изменения максимумов магнитной части энтропии при изменении внешнего магнитного поля 0.5 Тл, 1 Тл, 2 Тл, 3 Тл, 4 Тл, 5 Тл, 6 Тл, 7 Тл, 8 Тл, 9 Тл; (б) Полевые зависимости прироста магнитной части энтропии при температурах 275 К (1), 284 К (2), 300 К (3), 310 К (4) (сверху вниз). Пунктирными линиями показаны аппроксимации зависимостей 1 и 2 формулой (3.4).

На **рисунке 3.9а** 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. Вместе с тем, при росте поля постепенно растёт правое крыло зависимости $\Delta S_M(H)$, и при 7-9 Тл становится очевидным, что появляется ещё один максимум при температуре $T_{c2} = 312$ К при 9 Тл. Из **рисунка 3.9б** видно, что при температурах ниже 293 К полевые зависимости в координатах $-\Delta S_{max}(H^{2/3})$, предложенных для анализа роли дефектной структуры в [120], спрямляются. Выше 293 К линейность функции $\Delta S_{max}(H^{2/3})$ нарушается.

Рассмотрим более подробно температурные зависимости максимума энтропии при температуре 293 К. Температура, соответствующая максимуму энтропии, может быть описана соотношением $T_{max} = T_{c1}(1 - \gamma)$, где γ – коэффициент, зависящий от формы распределения T_{c1} . Т.е. максимум на зависимости $\Delta S(T)$, строго говоря, не соответствует температуре Кюри, но может быть в нее пересчитан. Этот максимум в наших опытах смещается по мере увеличения магнитного поля от 0.5 до 9 Тл (**рисунок 3.9а**). Это явление хорошо известно, и детально описано в работах [121-123]. Смещение температуры максимума энтропии линейно связано со смещением температуры Кюри. Смещение этого максимума в область высоких температур связано с изменением реального эффективного поля внутри ферромагнетика из-за вклада магнитного поля размагничивания. Рассчитать максимальное теоретическое отклонение температуры Кюри от истинной температуры Кюри ΔT_c можно по формуле, представленной в [121]:

$$\Delta T_{c1} = (J+1)\mu N M_S / 3 J k, \quad (3.5)$$

Где $J = 7/2$ – полный угловой момент Gd, $\mu = 7$ – магнитный момент Gd, $M_S = 2120$ э.м.е./см³ – намагниченность насыщения, k – константа Больцмана, $N = 4\pi \cdot 0.1$ – размагничивающий фактор стержня. Оценка отклонения температуры Кюри от «истинной температуры» $T_{c1} = 290$ К по формуле (3.5) дает значение на уровне 5 К, что хорошо согласуется с экспериментально

определенной нами разницей $\Delta T_c = 6$ К между температурами Кюри 286 К в слабом поле 0.5 Тл и 292 К в сильном поле 9 Тл (**рисунок 3.9а**).

Теперь более подробно рассмотрим природу появления второго максимума на зависимости $\Delta S_M(T)$. Известно, что сдвиг температуры Кюри может быть обусловлен полем размагничивания в гадолинии [121-123]. Фактор формы должен учитываться потому, что реальное внутреннее поле в ферромагнетике оказывается иным по сравнению с внешним полем. Величина этого эффекта (сдвиг истинной температуры Кюри до значений T_{c2}) в экспериментах варьируется в пределах 2-6 К/Тл, и поэтому при максимальном поле 9 Тл в наших экспериментах, этого могло быть вполне достаточно для объяснения сдвига температуры Кюри с 290 К (истинная температура Кюри [121]) до 312 К. Однако такая интерпретация могла бы быть разумной только в том случае, если бы наблюдался только один максимум энтропии, который смещается с ростом поля, как это наблюдалось в [121-123]. Объяснить с помощью поля размагничивания наличие сразу двух максимумов энтропии и при температурах $T_{c1} = 293$ К и $T_{c2} = 312$ К на одной и той же зависимости $\Delta S_M(T)$ не представляется возможным.

Другими причинами появления дополнительного максимума на зависимости $\Delta S(T)$ могут быть как наличие метастабильной *fcc* фазы гадолиния и оксидов гадолиния, так и наличие высоких внутренних механических напряжений, которые возникли при сверхбыстром охлаждении расплава. Напряжения такого рода способны менять локально межатомные расстояния и соответствующую температуру Кюри в области дефектов структуры [124].

Поскольку оксиды гадолиния имеют чрезвычайно низкую температуру Кюри 1.2 К и не могут объяснять появление пика энтропии при 312 К [125], можно было бы принять во внимание сосуществование в микроструктурах двух ферромагнитных фаз гадолиния *hcp* и *fcc* [118]. Однако температура

Кюри f_{cc} фазы составляет 225 К [118] (т.е. меньше, чем температура Кюри основной h_{cr} фазы), и поэтому наличие этой метастабильной фазы не может объяснять пик энтропии при 312 К.

Из работы [124] известно, что в гадолинии механические напряжения сдвигают температуру Кюри с коэффициентом $\sim 1.5 \cdot 10^{-8}$ К/Па. Это означает, что добиться изменения температуры Кюри в микронапряженных областях на величину $\Delta T_c = 19$ К можно уже при механических напряжениях 1.3 ГПа, что составляет ~ 1.5 -2 % от модуля Юнга 55-80 ГПа (в зависимости от приложенного поля [126]). Такие внутренние механические напряжения типичны для быстро охлажденных сплавов. Поэтому гипотеза о роли микронапряжений в сдвиге температуры Кюри выглядит реалистичной. Такие напряжения вполне могут быть в областях с повышенной концентрацией дислокаций или в частично аморфизированной фазе.

Теперь перейдем к рассмотрению максимумов магнитной энтропии в микропроводах гадолиния, приведенных на **рисунке 3.9а**. Видно, что при увеличении приложенного магнитного поля ширины максимумов при T_{c1} и T_{c2} значительно растут. Данный факт говорит о росте относительной мощности охлаждения RCP , пропорциональной площади пика на кривой $\Delta S_M(T)$. Кроме того, с ростом поля увеличиваются и амплитуды пиков, что хорошо видно из построенной полевой зависимости амплитуды максимумов магнитной энтропии (**рисунк 3.10**). В микропроводах амплитуды обоих пиков ΔS_{max} быстро увеличиваются с ростом поля, но в области слабых полей эти зависимости различаются (**рисунк 3.10**). Амплитуда пика (1) растет квазилинейно, изменяясь в диапазоне 4 – 15 Дж/кгК с коэффициентом 1.83 Дж/кгКТл (**рисунк 3.10**) [127]. Величина МКЭ, определяемая по изменению энтропии, следует полевой зависимости вида аппроксимации функцией $\Delta S_M(T) = a + bH^{2/3}$, где a , b – не зависящие от поля коэффициенты [120].

Аппроксимации этой функцией зависимостей $\Delta S_M(T)$ для обоих максимумов в микропроводах показаны на **рисунке 3.10** сплошными линиями.

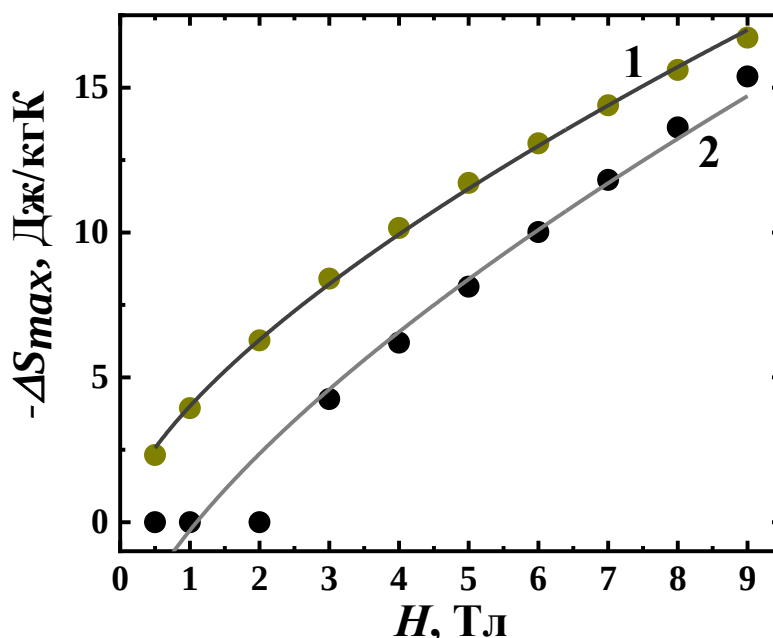


Рисунок 3.10. Зависимость амплитуд максимумов (1) и (2) магнитной энтропии в микропроводе Gd (**рисунок 3.9а**) от магнитного поля. Сплошными линиями показаны аппроксимации функцией $\Delta S_M(T) = a+bH^{2/3}$ [120].

Видно, что только низкотемпературный максимум T_{c1} подчиняется этой закономерности. Поскольку зависимость $\Delta S_M(T) \sim H^{2/3}$ появляется из разложения Ландау и анализа равновесия вблизи температуры Кюри для материалов с фазовым переходом второго рода [128]. Исходя из этого ее применимость к низкотемпературному максимуму T_{c1} означает, что он соответствует температуре Кюри.

Двойные максимумы приращения магнитной части энтропии в сплавах с гадолинием нередко встречаются в литературе. Например, в [129] сообщается о наличии двойного пика в сплаве $Gd_{1-x}Ho_xNi$, который был получен методом спиннингования из быстро охлажденного расплава. Авторы работы установили, что дополнительный максимум энтропии появляется по

мере добавления Ho, и при его нулевой концентрации отсутствует. Поскольку Ho имеет иную симметрию одно-ионной анизотропии по сравнению с Gd, имеет место конкуренция магнитной анизотропии двух редкоземельных подрешеток. С изменением температуры доминирование симметрии Gd сменяется на симметрию ионов Ho, и происходит спин-переориентационный переход, который, также как переход при температуре Кюри, дает прирост магнитной части энтропии. Очевидно, что спин-переориентационный переход описывается иной полевой зависимостью, зависящей от магнито-упругих констант, поля размагничивания и других факторов.

В [130] отмечается, что химическая чистота гадолиния играет важную роль в МКЭ и сильно влияет, как на T_c , так и на T_r . Примеси снижают температуру Кюри, а также расширяют температурный интервал парамагнитно-ферромагнитного перехода, маскируя спиновый переориентационный переход, который легче обнаруживается в монокристаллических образцах высокого качества.

Можно предполагать, что пик при температуре 312 К соответствует спин-переориентационному переходу, смещенному от 230 К в результате напряжений, возникших в микропроводах в результате сверхбыстрого охлаждения расплава (**рисунок 3.9а**). Низкотемпературный пик вблизи температуры фазового перехода монотонно изменяет свое положение от 286 К до 293 К в диапазоне полей 3 - 9 Тл (**рисунок 3.9а**), т.е. примерно с коэффициентом $dT_c/dH = 1.17$ К/Тл, что значительно меньше коэффициента $dT_c/dH = 6$ К/Т, определенного в [130], где максимум энтропии соответствовал температуре Кюри.

В объемных образцах Gd спин-переориентационный переход хорошо известен и надежно верифицирован методом нейтронографии [131]. Легкая ось намагничивания в Gd параллельна к гексагональной оси c между температурой Кюри ($T_c = 293$ К) и температурой спиновой переориентации (T_r

= 230 K). Легкая ось удаляется от оси c ниже T_r и лежит на поверхности конуса оси c под некоторым углом, который равен 30 - 40° при низких температурах, увеличивается примерно до 70-90° в области 150—200 K, а затем резко уменьшается до 0° при T_r .

Влияние спин-переориентационного перехода на МКЭ было детально исследовано в [130] в образцах гадолиния разной чистоты и различного структурного совершенства (от поли- до монокристаллов). Температура спин-переориентационного перехода в разных источниках указывается 227 K [130], 232 K [131], а его положение может значительно сдвигаться под действием механических напряжений [132]. Теоретическое значение коэффициента смещения температуры T_r при наложении гидростатического давления P составляет $dT_r/dP = - 4.9$ КкБар⁻¹, что близко к экспериментальному значению $dT_r/dP = - 4.3$ КкБар⁻¹ [132]. Отрицательное значение этого коэффициента не позволяет объяснить сдвиг температуры T_r к значению 312 K гидростатическим давлением, однако механические напряжения в микропроводе не являются гидростатическими, а сильно меняются, по-видимому, создавая мозаику участков с разнонаправленными напряжениями. Градиенты этих напряжений могут вызывать значительный сдвиг в сторону увеличения температур, как это установлено в наших опытах. Отметим, что в гадолинии ниже температуры Кюри наблюдается значительное влияние магнитного поля на модуль Юнга [133], что может приводить к значительным изменениям в магнито-упругой анизотропии, изменяя константу анизотропии K_1 . При наложении поля в гадолинии наблюдается изменение упругой константы C_{33} , которое соответствует размягчению кристаллической решетки, что подтверждается также расчетами в рамках теории молекулярного поля и показывает, что этот эффект связан с магнито-упругими константами [133].

Необходимо отметить, что баланс разных видов магнитной анизотропии включает не только кристаллическую и магнито-упругую анизотропию, но также и анизотропию формы, которая способна, например, приводить к

существенному смещению температуры Кюри и изменению величины МКЭ [121]. В микропроводах эта анизотропия формы может существенно смещать критические температуры T_c и T_r .

3.3. Анализ обменных взаимодействий

3.3.1. Определение внутреннего поля Вейсса и параметров обменного взаимодействия

Перейдем к рассмотрению температурных зависимостей намагниченности микропровода гадолиния, представленных на **рисунке 3.5б**, используя теорию среднего поля. Аппроксимацию температурных зависимостей намагниченности микропровода Gd можно выполнить, используя выражение феноменологической теории Кюри-Вейсса [134]:

$$\frac{M}{M_s} = La \left(\frac{\theta}{T} 3 \left(\frac{M}{M_s} + \frac{H}{\omega M_s} \right) \right), \quad (3.6)$$

где $La(\alpha) = \coth(\alpha) - 1/\alpha$ – функция Ланжевена, θ – температура Кюри, M – намагниченность, H – внешнее поле, $M_s = 2120$ э.м.е./см³ – намагниченность насыщения, ω – коэффициент молекулярного поля.

Коэффициент молекулярного поля можно выразить через полный угловой момент $J = 7$ иона гадолиния, концентрацию ионов n и температуру Кюри θ :

$$\omega = 3k_B J \theta / n \mu_0 (J+1) (g \mu J)^2, \quad (3.7)$$

где k_B – константа Больцмана, μ – магнетон Бора, g – g –фактор. Зависимость, полученного при аппроксимации коэффициента молекулярного поля ω от внешнего поля для микропровода показана на **рисунке 3.11** [135]. Пунктирной линией показано теоретическое значение коэффициента $\omega \approx 630$, рассчитанное по формуле (3.6) для объемного гадолиния.

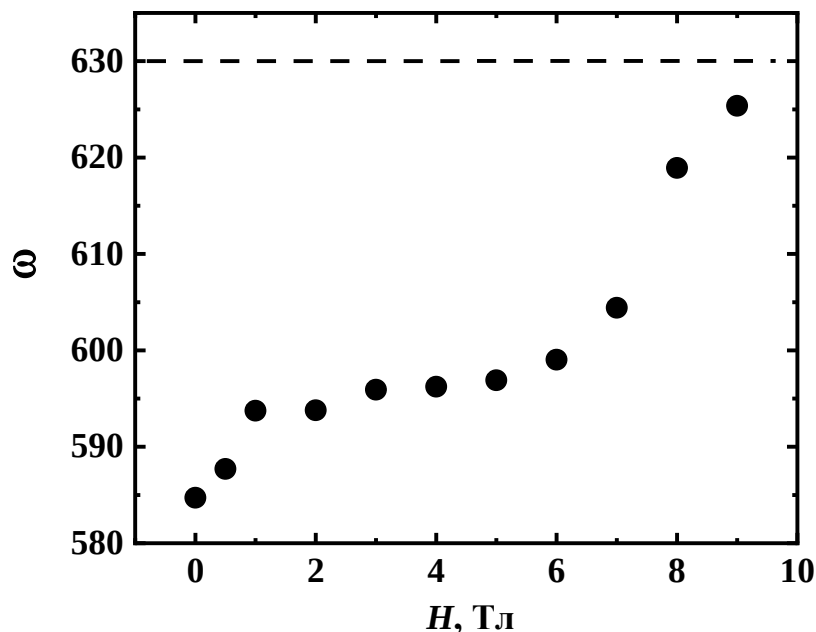


Рисунок 3.11. Полевая зависимость коэффициента ω , полученного аппроксимацией для микропровода Gd. Пунктирной линией показано расчетное теоретическое значение коэффициента молекулярного поля ω .

Из полученной полевой зависимости коэффициента молекулярного поля для микропровода видно, что с ростом прикладываемого магнитного поля наблюдается рост значений коэффициента молекулярного поля, что может говорить об изменении величины магнестрикции, и, как следствие, величины обменных взаимодействий, что подтверждает большее увеличение коэффициента молекулярного поля в полях более 5 Тл.

3.3.2. Спиновая конфигурация и коэффициенты Аррота

Для анализа полученных результатов необходимо определить характер магнитного упорядочения в микропроводах. Для этих целей применяют метод кривых Аррота, который основан на теории молекулярного поля Вейсса [136,137]. Этот анализ основан на выражении Арротта:

$$(H/M)^{1/\gamma} = \frac{(T-T_c)}{T_c} + \left(\frac{M}{M_r}\right)^{1/\beta}, \quad (3.8)$$

где γ и β - критические параметры, описывающие упорядочения спинов в ферромагнетике. Построение полевых зависимостей намагниченности в координатах $M^{1/\beta}(H/M^{1/\gamma})$ позволяет определить критические экспоненциальные коэффициенты γ и β , и по их значениям делать заключения о двумерном, либо трехмерном упорядочении спинов. Для этого из серии полевых зависимостей намагниченности находят ту, которая спрямляется в упомянутых координатах, и затем определяют для нее значения критических коэффициентов γ и β . На **рисунке 3.12** представлены полевые зависимости в координатах Аррота [135].

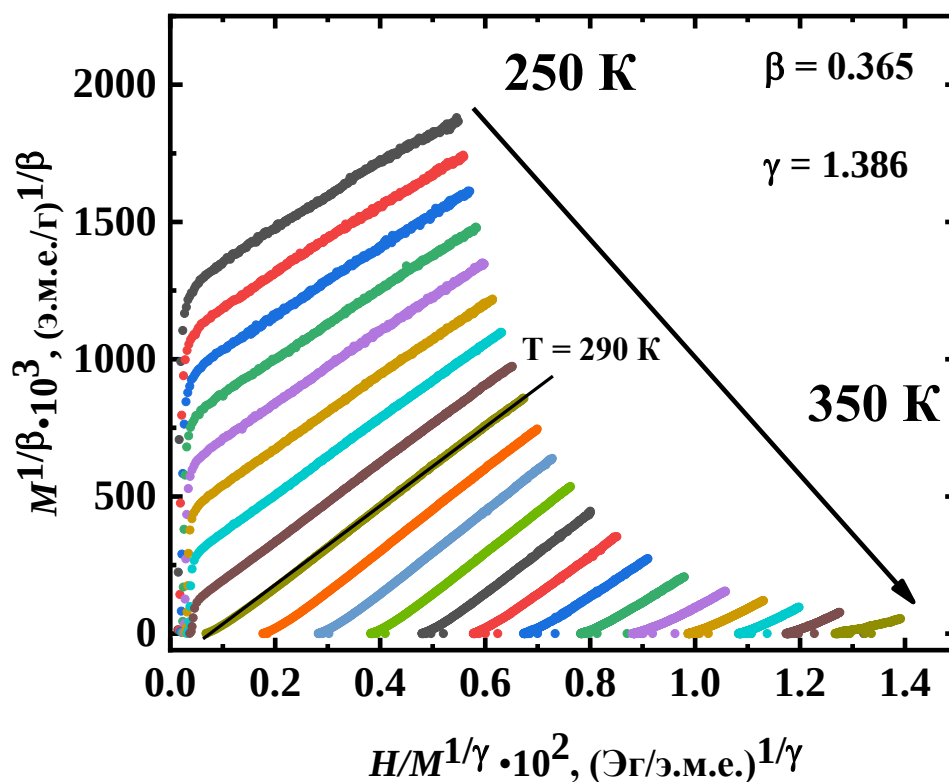


Рисунок 3.12. Кривые $M(H)$ в координатах Аррота в температурном диапазоне 250 – 350 К для образца микропровода Gd. Критические коэффициенты $\beta = 0.365$ $\gamma = 1.368$ соответствуют модели Гейзенберга. Спрявление кривых происходит при температуре $T = 290$ К.

Значения параметров $\beta = 0.365$ $\gamma = 1.368$ говорят о том, что в микропроводах упорядочение спинов носит порядок, близкий к модели Гейзенберга, т.е. имеет трехмерный характер.

Полученные числовые значения температуры, при которых кривые Аррота-Ноакса спрямляются и проходят через начало координат, позволяют с точностью до 2.5 К определять температуру Кюри. Для микропроводов Gd спрямление происходит при температуре $T = 290 \pm 2.5$ К, что совпадает с положением одного из пиков на зависимости прироста энтропии от температуры, а также с известным из литературы значением температуры Кюри в объемных образцах 293 К.

3.4. Адиабатический режим измерения МКЭ

В адиабатическом режиме скорость изменения магнитного поля столь высока, что изменение температуры образца не успевает выравниваться с температурой термостата и поэтому именно прирост температуры измеряется в этом режиме. Энтропия в адиабатических измерениях, наоборот, не меняется, поскольку образец не успевает обмениваться теплом с окружающей средой. Значения МКЭ в адиабатическом режиме определяли по методике, основанной на определении количества тепла, выделяющегося в результате МКЭ в калориметре $Q_{\text{МКЭ}}$. Это тепло сравнивали с джоулевым количеством тепла Q_j , введенным в калориметр при помощи откалиброванного нагревателя:

$$Q_{\text{МКЭ}} = Q_j \Delta T_{\text{МКЭ}} / \Delta T_j, \quad (3.9)$$

$\Delta T_{\text{МКЭ}}$ – изменение температуры в калориметре в результате включения или выключения магнитного поля; ΔT_j – изменение температуры в калориметре в результате передачи известного количества тепла. Расчет адиабатического значения МКЭ, выраженного в виде прироста температуры при резком изменении магнитного поля, ΔT , проводили по формуле:

$$\Delta T = Q_{\text{МКЭ}}/m_{\text{м}} C_{\text{м}}, \quad (3.10)$$

$m_{\text{м}}$ – масса магнетика; $C_{\text{м}}$ – удельная теплоемкость магнетика.

На **рисунке 3.13а,б** представлены температурные зависимости магнитокалорического эффекта ($\Delta T_{\text{МСЕ}}$) в диапазоне магнитных полей 0.2 – 1 Тл для объемного кристаллического гадолиния и для микропроводов, соответственно [135].

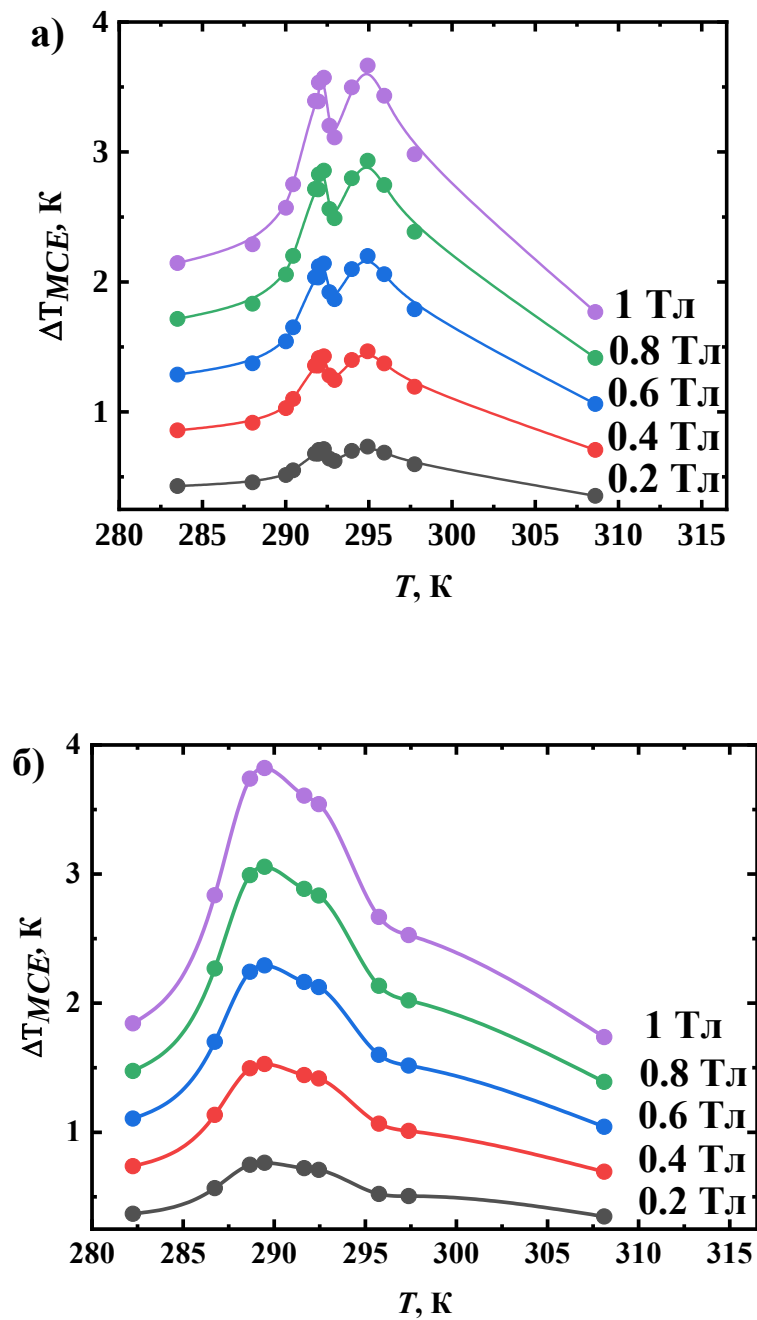


Рисунок 3.13. Температурные зависимости магнитокалорического эффекта, выраженного в охлаждении на величину ΔT_{MCE} (а) кристаллического Gd и (б) микропровода Gd, при резком включении магнитного поля $H = 0.2-1$ Тл.

Из рисунка 3.13 следует, что в результате МКЭ максимальное изменение температуры при изменении магнитного поля на величину, лежащую в диапазоне 1 Тл составляет 3.6 К в микропроводах (рисунок 3.13а).

Это близко к результатам, полученным для гадолиния в работе [138], где изменение температуры в результате МКЭ при таком же изменении магнитного поля (1 Тл) составляет 3.1 К. В образцах микропроводов Gd максимальное изменение температуры в магнитном поле $H = 1$ Тл составляет 3.8 К (**рисунок 3.13б**).

На зависимостях $\Delta T_{МКЭ}(T)$ на **рисунке 3.13** наблюдается два максимума, как и в микропроводах при изотермическом измерении МКЭ. В микропроводах первый максимум при 290 К (**рисунке 3.13б**) совпадает по температуре с максимумом, обнаруженным по изменению энтропии. Однако второй максимум обнаруживается в микропроводах при 293 К вместо 312 К. В объемном гадолинии эти максимумы центрированы при 292 К и 295 К, соответственно.

Для гадолиния было установлено [121], что в цилиндрическом образце температура максимума МКЭ сдвигается при изменении ориентации поля относительно главной оси цилиндра. Кроме того, нетривиальный ход кривых $\Delta T_{МКЭ}(T)$ на **рисунке 3.13а** может быть обусловлен неоднородным фазовым составом. Например, присутствие микро- и нанокристаллических фаз может приводить к разным позициям максимумов энтропии. Можно предполагать, что имеется сходство с работой [139], в которой исследовали магнитокалорические свойства нанокристаллического и крупнозернистого металлического гадолиния. С уменьшением зерен Gd от микронного до нанометрового диапазона максимумы изменения магнитной энтропии наблюдаются при 294, 290 и 288 К [140]. При этом форма зависимости явно говорит о наличии двух или даже трех пиков энтропии одновременно.

Были определены также температурные зависимости теплоемкости микропроводов (кривая 1 **рисунок 3.14**) и кристаллического гадолиния (кривая 2 **рисунок 3.14**).

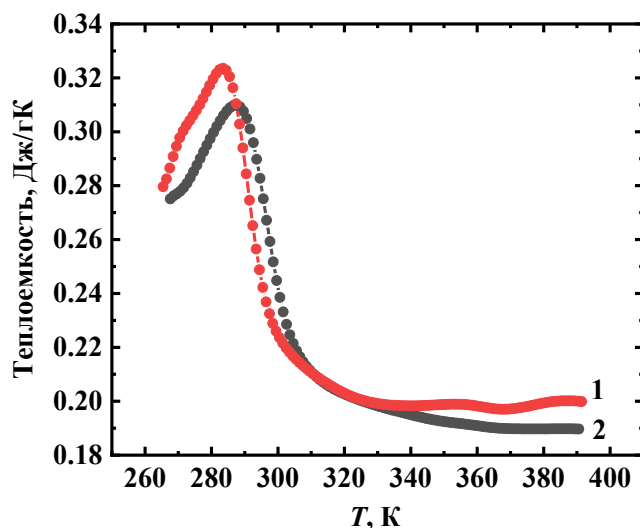


Рисунок 3.14. Температурные зависимости теплоемкости микропроводов (кривая 1) и кристаллического гадолиния (кривая 2) в нулевом магнитном поле.

Из **рисунка 3.14** видно, что на температурной зависимости теплоемкости микропровода гадолиния помимо основного максимума при 283 К имеются два дополнительных максимума при температурах 270 К и 355 К в сравнении с кристаллическим гадолинием, где наблюдается только один основной максимум при температуре 287 К. Максимальная величина теплоемкости кристаллического Gd составляет 0.31 Дж/гК при температуре $T = 287$ К, для образцов микропроводов Gd максимум наблюдается при температуре $T = 283$ К и равен 0.32 Дж/гК (**рисунок 3.14**). Наблюдаемое смещение максимума теплоемкости в низкотемпературную область, относительно температуры Кюри, для кристаллического гадолиния и микропровода, изготовленного из него, согласуется с данными, представленными в [141]. В **таблице 3.2** обобщены результаты измерений МКЭ в адиабатическом режиме и результаты измерения теплоемкости объемного образца и микропроводов гадолиния [135].

Таблица 3.2. Величина магнитокалорического эффекта (ΔT) и теплоемкости кристаллического Gd и микропроводов Gd.

	Величина адиабатического изменения температуры при включении поля $H = 1\text{Тл}$	Положение максимума изменения температуры, К	Теплоемкость, Дж/гК	Положение максимума теплоемкости, К
Кристаллический объемный материал	3.6 К	295	0.31	287
Микропровод Gd	3.8 К	289.5	0.32	283

Из таблицы следует, что отличия микропроводов от объемного кристаллического гадолиния в величине МКЭ, в теплоемкости и положении максимума прироста температуры невелики. Главное отличие наблюдается в положении максимума на температурной зависимости теплоемкости. Помимо этого, отличия микропровода гадолиния от кристаллического гадолиния заключаются также и в том, что помимо основного максимума имеется еще один низкотемпературный максимум при 270 К, а также высокотемпературный максимум при 355 К.

3.5. Выводы к главе 3

В условиях изотермического режима измерений в микропроводах гадолиния обнаружен магнитокалорический эффект, который заключается в увеличении магнитной части энтропии при температурах 293 К и 312 с ростом приложенного магнитного поля до 9 Тл. При 5 Тл изменение магнитной энтропии при температуре 293 К составляет 12 Дж/кгК.

В микропроводах наблюдается два максимума изменения магнитной энтропии: низкотемпературный при температуре 293 К и высокотемпературный при 312 К. Низкотемпературный максимум в микропроводах сдвигается в сторону роста температуры Кюри с коэффициентом 1.17 К/Тл, что значительно меньше коэффициента 6 К/Тл, определенного для объемного гадолиния. Причиной этого сдвига является отсутствие насыщения намагниченности вплоть до самых больших полей и рост поля размагничивания по мере увеличения внешнего поля. Высокотемпературный пик изменения магнитной энтропии не меняет своего положения и находится при 312 К, однако его амплитуда линейно нарастает с полем, изменяясь в диапазоне 4 – 15 Дж/кгК с коэффициентом 1.83 Дж/кгКТл. Вероятным механизмом появления высокотемпературного пика является спин-переориентационный переход, значительно смещенный из низких температур (230 К) в область высоких температур под действием высоких внутренних напряжений и при росте поля размагничивания в микропроводах вплоть до 9 Тл.

С помощью метода Арротта была установлена трехмерная конфигурация упорядочения спинов, описываемая моделью Гейзенберга с соответствующими параметрами $\beta = 0.365$ $\gamma = 1.368$.

Адиабатический режим измерения МКЭ позволяет обнаруживать максимальное изменение температуры 3.6 К при изменении магнитного поля

на 1 Тл. Максимальная величина теплоемкости для микропроводов Gd наблюдается при температуре $T = 283 \text{ K}$ и составляет 0.32 Дж/гК .

Глава 4. Влияние механических напряжений на магнитокалорический эффект в пленках и микропроводах гадолиния

4.1. Гадолиниевые гетероструктуры W/Gd/W/MgO

4.1.1. Гадолиниевые пленки в составе гетероструктур W/Gd/W/MgO

Перейдем к рассмотрению гадолиниевых структур, представляющих собой тонкие пленки гадолиния. Гетероструктуры W/Gd/W/MgO были выращены методом магнетронного распыления из отдельных мишеней Gd и W при расходе Ar 25 кубических сантиметров в минуту. Рабочее давление в камере составляло $\sim 10^{-5}$ Па.

В качестве подложки был использован MgO различной кристаллографической ориентации (111), (110), (100) (таблица 4.1). Толщину пленки определяли по времени осаждения, заданному для образца, поперечное сечение которого исследовали с помощью ТЕМ. Таким образом, заранее известный коэффициент «время-толщина» позволяет определить толщину напыляемой пленки. Экспериментальная погрешность такого метода составляет 5-10%. Ожидается, что для толстых пленок (300 нм) параметры МКЭ, а также значения намагниченности более или менее близки к значениям, указанным для кристаллических образцов при том же магнитном поле 5 Тл [139].

Ориентация подложки меняет период решетки на верхней грани пленки и тем самым контролирует несоответствие параметров решеток подложки и пленки гадолиния, обеспечивая контроль внутренних механических напряжений на границе раздела Gd/MgO. Другим фактором является толщина ферромагнитной пленки Gd, увеличение которой удаляет верхние слои от интерфейса и тем самым снижает вклад механически деформированной части пленки Gd на границе раздела Gd/MgO и приближает магнитные и магнитокалорические свойства пленки Gd к свойствам объемного материала.

Поэтому для каждой ориентации подложки было приготовлено по три образца с двумя разными толщинами слоя Gd $t = 100$ нм и 300 нм (таблица 4.1). Межплоскостные расстояния, перечисленные в таблице 4.1, будут обсуждаться далее.

Таблица 4.1. Параметры многослойных образцов W/Gd/W/MgO.

№	Толщина слоя Gd, нм	Ориентация подложки	Название образца	Межплоскостные расстояния из базы данных $d_t, \text{\AA}$	Межплоскостные расстояния из эксперимента $d_{exp}, \text{\AA}$	Несоответствие межплоскостных расстояний δ , %
1.	100	(100)	A ₁₀₀	1.162040	1.161899	0.01
2.	100	(110)	A ₁₁₀	1.650470	1.654577	0.25
3.	100	(111)	A ₁₁₁	2.911	2.902620	0.29
4.	300	(100)	B ₁₀₀	1.162040	1.166875	0.41
5.	300	(110)	B ₁₁₀	1.650470	1.653059	0.16
6.	300	(111)	B ₁₁₁	2.911	2.911438	0.02

Буферный слой W толщиной 10 нм был нанесен между пленкой Gd и подложкой MgO (рисунок 4.1) для соединения сильно различающихся параметров решетки Gd ($a = 3,623$) и MgO ($a = 4,211((100), (110)), a = 5,955((111))$). Параметр решетки W ($a = 3,160$) близок к параметру решетки Gd. Покровный слой вольфрама толщиной 5 нм использовался еще и для защиты структуры от окисления.

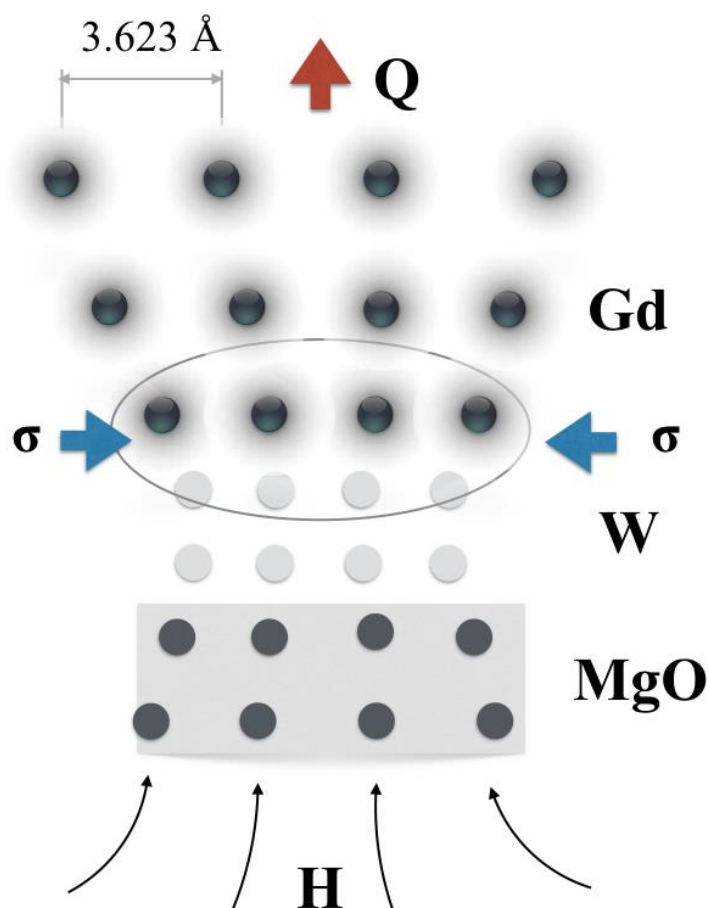


Рисунок 4.1. Кристаллические структуры слоев W, Gd и MgO со сжатой решеткой Gd вблизи границы раздела, H — внешнее магнитное поле, σ — микронапряжения, контролирующие перекрытие электронных облаков и спин-орбитальное взаимодействие на границе раздела, Q — количество переносимого тепла. Несоответствие решеток относится к интерфейсу W/Gd, обведенному на рисунке.

Спектр EDX образца W/Gd/W/MgO A_{100} представлен на **рисунке 4.2а**. Идентифицированы все элементы W, Gd, Mg, O, входящие в состав гетероструктуры. Изменение ускоряющего напряжения в диапазоне $E = 5 \div 18$ кэВ позволяет контролировать глубину проникновения электронов R и проводить послойный анализ химического состава для определения толщины слоев (**рисунк 4.2б**) [104].

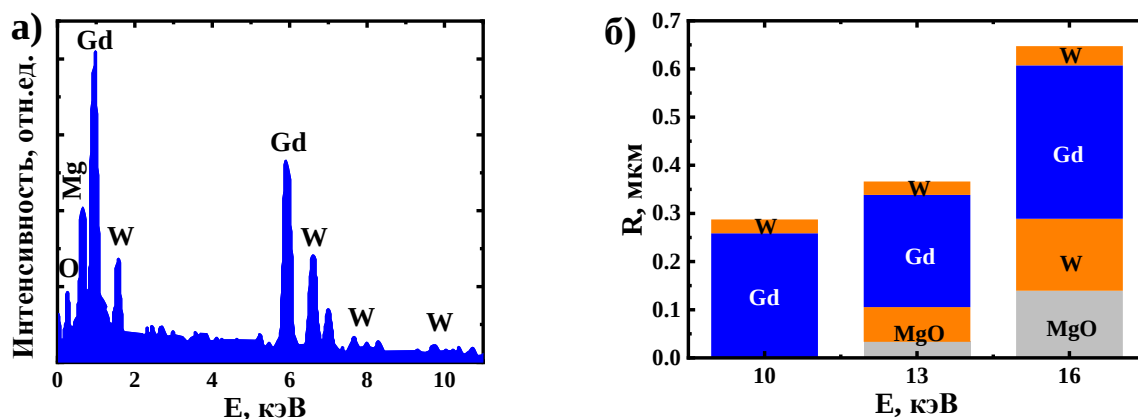


Рисунок 4.2. (а) EDX спектр образца W/Gd/W/MgO A₁₀₀; (б) Глубина проникновения R , выявленная методом EDX при различных ускоряющих напряжениях. Соответствующие толщины, рассчитанные для слоев Gd, W и MgO, отмечены цветом. Длины окрашенных частей столбцов соответствуют толщинам слоев.

Глубину проникновения электронов R можно определить по амплитудам пиков, представленных в спектре EDX. Мы использовали эмпирическую формулу Каная-Окаяма для расчета глубины проникновения электронов R как функции энергии электрона E [142]:

$$R = \frac{0.0276AE_0^{1.67}}{\rho Z^{0.889}} \quad (4.1)$$

где A - молярная масса, ρ – плотность материала, Z – номер элемента, E_0 – энергия электрона. Поскольку анализируемые образцы содержат мало слоев, оценка толщин слоев по формуле (4.1) искажалась немного тем, что в выражении (4.1) не учитывалось дополнительное отражение электронов, возникающее на границах раздела. Для учета этого эффекта мы использовали эталон для калибровки глубины. Поскольку электронный пучок достигает подложки MgO при напряжении 13 кэВ, можно предположить, что при этом напряжении достигается глубина $R \approx 400$ нм. Мы пренебрегли отражением электронов в разных слоях и подставили в (4.1) сумму толщин всех слоев. Погрешность, вызванная неучтенными отражениями, не превышает 10-20%.

Распределения глубин химических элементов, рассчитанные по выражению (4.1), показаны на **рисунке 4.2б**. Эти толщины согласуются с расчетами толщины по времени напыления.

Для всех образцов были записаны серии спектров XRD (**рисунок 4.3а-е**). Пики, соответствующие каждому слою, отмечены. В образцах, нанесенных на MgO (110), наблюдается уширение и уменьшение интенсивности пиков Gd по сравнению с образцами, выращенных на подложке MgO с кристаллографической ориентацией (100) и (111) (**рисунок 4.3д, е**). Уширение линии Gd в спектре XRD использовалось в качестве параметра для оценки величины внутренних напряжений, присутствующих на границах раздела Gd/W. Центры пиков использовались для получения межплоскостных расстояний (**таблица 4.1**). Программное обеспечение PDF4+, основанное на дифракционном анализе Брэгга, было применено для получения экспериментальных положений пиков и для автоматического расчета межплоскостных расстояний. В **таблице 4.1** расстояние базы данных d_t было определено из международной базы данных рентгеновской дифракции для недеформированной решетки Gd, экспериментальное расстояние d_{exp} в искаженном Gd было определено из экспериментального спектра, а процентную разницу на границе раздела Gd/W (последний столбец в **таблице 1**) рассчитывали как $\delta = (d_{exp} - d_t)100\%/d_{exp}$. Точное измерение спектра рентгеновской дифракции Gd демонстрирует чувствительность ширины линии XRD к ориентации подложки MgO (**рисунок 4.3**). Аллотропная модификация α -гадолиния соответствует гексагональной плотноупакованной решетке с параметрами решетки $a = b = 3.623(2)$, $c = 5.822(5)$ и пространственной группой $R\bar{6}_3/mmc$. Мы использовали международную базу данных рентгеновской дифракции для получения стандартной карты спектров XRD 00-004-0806 для вольфрама, карты 00-004-0829 для оксида магния и карты 01-080-6667 для гадолиния для определения положения пиков в «базе данных» (**таблица 4.1**). Вертикальные штрихи на горизонтальной оси

рисунке 4.3 указывают положения пиков модельного спектра, полученного в программе PDF4+ с использованием карты 01-080-6667 для гадолиния. Видно хорошее совпадение экспериментальных пиков с модельным спектром. Экспериментальные положения пиков, а также рассчитанный спектр хорошо совпадают с данными XRD, полученными другими авторами для пленок Gd [143].

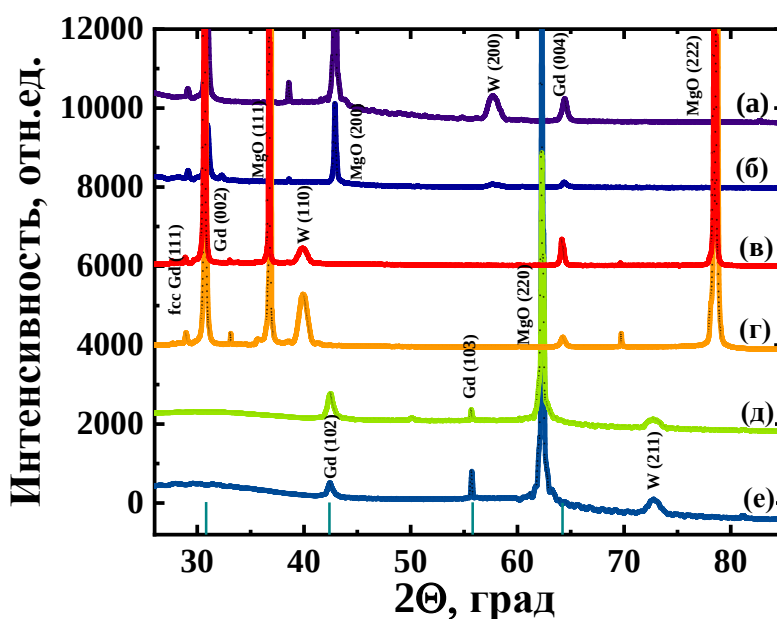


Рисунок 4.3. XRD спектры образцов A_{100} (а), B_{100} (б), B_{111} (в), A_{111} (г), B_{110} (д), A_{110} (е). Вертикальные штрихи на горизонтальной оси соответствуют модельному спектру.

Таким образом, все слои W, Gd, MgO, представленные на **рисунке 4.1**, дают вклад в спектры XRD. Сравнение образцов разной толщины с одинаковой ориентацией MgO показывает, что интенсивность рефлексов уменьшается с увеличением толщины. При ориентации подложки (100) спектры Gd, соответствующие ориентациям (002) и (004), и спектр W, соответствующий ориентации (200), исчезают при увеличении толщины пленки до 300 нм (**рисунок 4.3а-б**). Причиной этого является деформация всех слоев, связанных друг с другом. При малой толщине Gd $t = 100$ нм слой Gd

наследует структуру подложки, а при $t = 300$ нм основная часть пленки Gd не искажена и аналогична объемному образцу. Сильно уширенный пик W(200) на **рисунке 4.3а** свидетельствует о высоких внутренних напряжениях в слое W. Таким образом, изменение амплитуд и ширины рентгеновских пиков можно объяснить внутренними напряжениями, чувствительными к ориентации подложки MgO. Небольшой пик при $2\theta = 29^\circ$ соответствует гранецентрированной кубической (fcc) фазе Gd [144]. Эта фаза является метастабильной и проявляет магнитные свойства, отличные от свойств основной hcp фазы.

Текстурный коэффициент TC_{hkl} , характеризующий механически индуцированную структурную анизотропию, вычисляли по формуле [144]:

$$TC_{hkl} = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{\frac{1}{n} \sum_1^n I(hkl)/I_0(hkl)} \quad (4.2)$$

где I - интенсивность пика XRD, I_0 – стандартная интенсивность (из базы данных рентгеновской дифракции), n – число предполагаемых пиков.

Когда текстурный коэффициент близок к 1, можно сделать вывод о наличии преобладающей ориентации зерен в одной определенной кристаллографической плоскости. При $TC_{hkl} \sim 1$ наблюдается преимущественная ориентация зерен, а при $TC_{hkl} < 1$ ориентация зерен в пленках отсутствует. Расчет текстурного коэффициента для образцов пленок, нанесенных на подложку MgO с разной кристаллографической ориентацией представлен на **рисунке 4.4**.

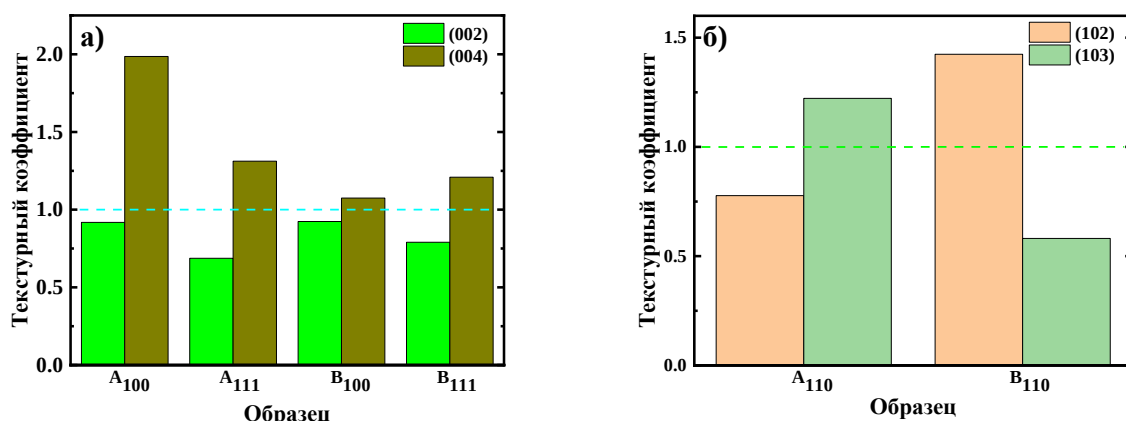


Рисунок 4.4. Текстуальный коэффициент для образцов A₁₀₀, A₁₁₁, B₁₀₀, B₁₁₁ (а) и A₁₁₀, B₁₁₀ (б). Текстуальный коэффициент для Gd рассчитывали по полученной дифракционной картине с учетом полученных рефлексов. В образцах A₁₀₀, A₁₁₁, B₁₀₀, B₁₁₁, полученные рефлексы Gd соответствуют направлениям роста *fcc* (111) и *hcr* (004), а в образцах A₁₁₀, B₁₁₀ направлениям *hcr*(102) и *hcr*(103) соответственно.

На **рисунке 4.4** видно, что в *hcr* фазе пленки Gd преобладает ориентация (004) в образцах A₁₀₀, A₁₁₁, B₁₀₀, и B₁₁₁, в то время как в образцах A₁₁₀ и B₁₁₀ не обнаружено текстурирования и преимущественной ориентации вдоль данной плоскости [104]. В образце A₁₁₀ преобладает кристаллографическая ориентация гадолиния (103), а в образце B₁₁₀ зерна ориентированы в плоскости (102). Текстурирования в *fcc* фазе не обнаружено, как и ожидалось для хаотических включений в основной *hcr* фазе. Этот факт подтверждает достоверность текстурного анализа. Текстурирование осажденного слоя Gd во время напыления может объяснить структурные различия между образцами.

4.1.2. Температурные и полевые зависимости намагниченности гадолиниевых пленок

Температурные зависимости массовой намагниченности $M(T)$ были записаны в диапазоне 2 - 300 К в режимах ZFC для всех анализируемых образцов (**рисунок 4.5**). Температурный гистерезис не был обнаружен (вставка на **рисунке 4.5**). Резкий рост значения M ниже 50 К можно было бы объяснить спин-переориентационным переходом. Однако в объемном образце Gd переход от плоскостной к внеплоскостной спиновой конфигурации происходит при ~ 235 К, тогда как в тонких пленках температура перехода сильно зависит от толщины пленки, ее структурного состояния и наличия внутренних напряжений [145, 146]. Сомнительно, чтобы такой переход сдвинулся до 50 К. Однако могут существовать и другие типы спин-переориентационных переходов. Другой причиной может быть то, что в пленках Gd возможны неколлинеарные спиновые конфигурации. При температуре < 50 К низкотемпературное неколлинеарное состояние может перейти в коллинеарное. Наконец, наиболее вероятной причиной резкого увеличения M является наличие метастабильной fcc фазы Gd, обнаруженной методом XRD (**рисунок 4.3**). Согласно [118] fcc фаза демонстрирует аналогичный рост M ниже 50 К.

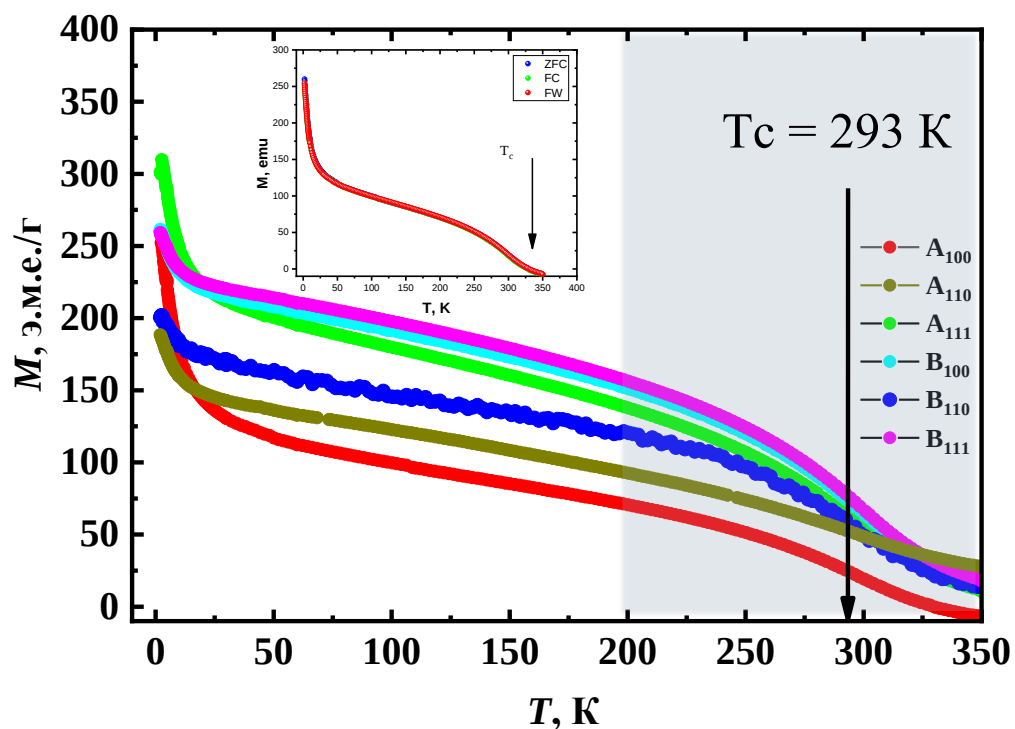


Рисунок 4.5. Температурные зависимости намагниченности ZFC записанные в поле 100 Э. Кривые FC и ZFC полученные в поле 100 Э показаны на вставке. Фазовый переход показан стрелкой.

Температура магнитного фазового перехода между ферромагнитным и парамагнитным состояниями гадолиния определялась по максимуму зависимостей $dM/dT(T)$ (рисунок 4.6).

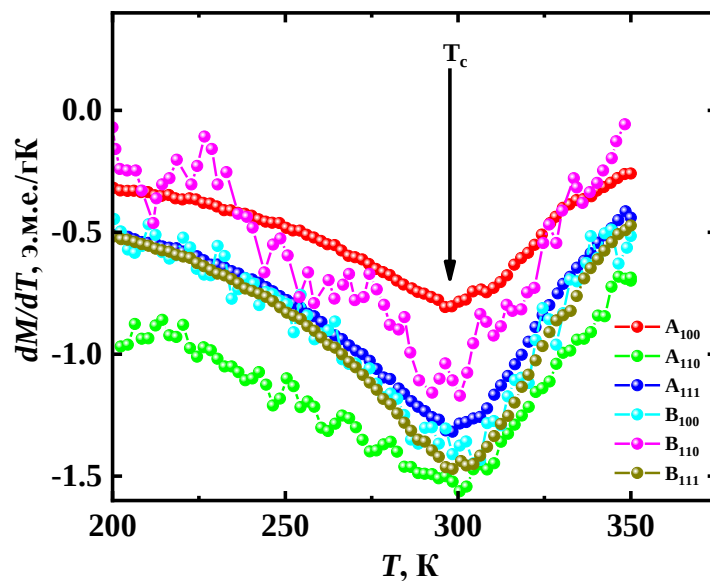


Рисунок 4.6. Зависимость производной $dM/dT(T)$ для всех образцов пленок гадолиния.

Температура перехода незначительно варьировалась в разных образцах (приблизительное значение показано стрелкой на **рисунке 4.5**).

Далее для каждого образца записывали серию кривых $M(H)$ при нарастании поля и фиксированной температуре (**рисунке 4.7** левая колонка) для образцов серии А и (**рисунке 4.8** левая колонка) для образцов серии В.

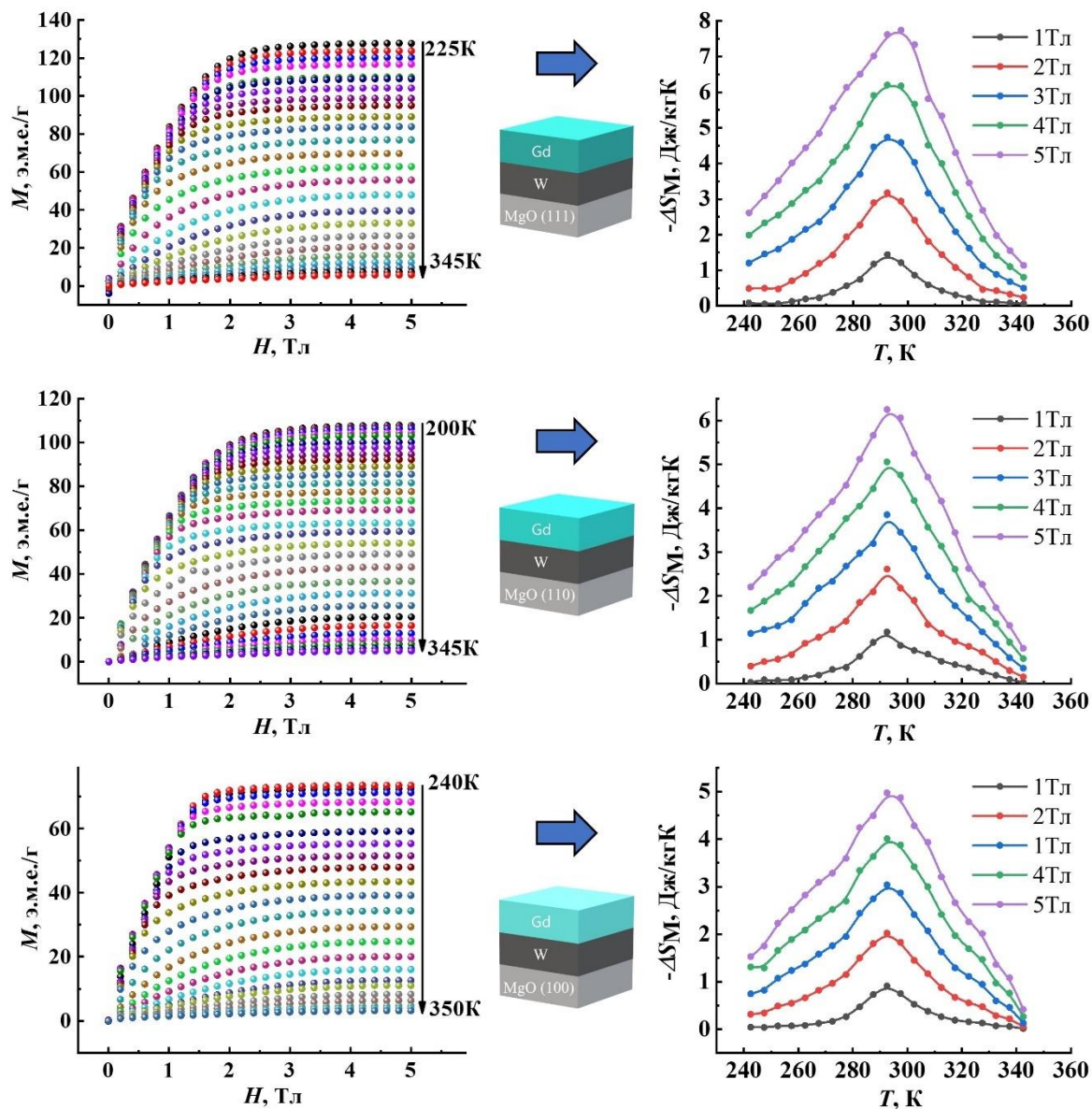


Рисунок 4.7. Изотермические кривые магнитного момента (левая колонка) и изменения магнитной части энтропии (правая колонка) при разных ориентациях подложки MgO (на врезках) в образцах с толщиной слоя Gd $t = 100$ нм. Потемнение цвета слоя Gd на врезках отражает рост внутренних напряжений.

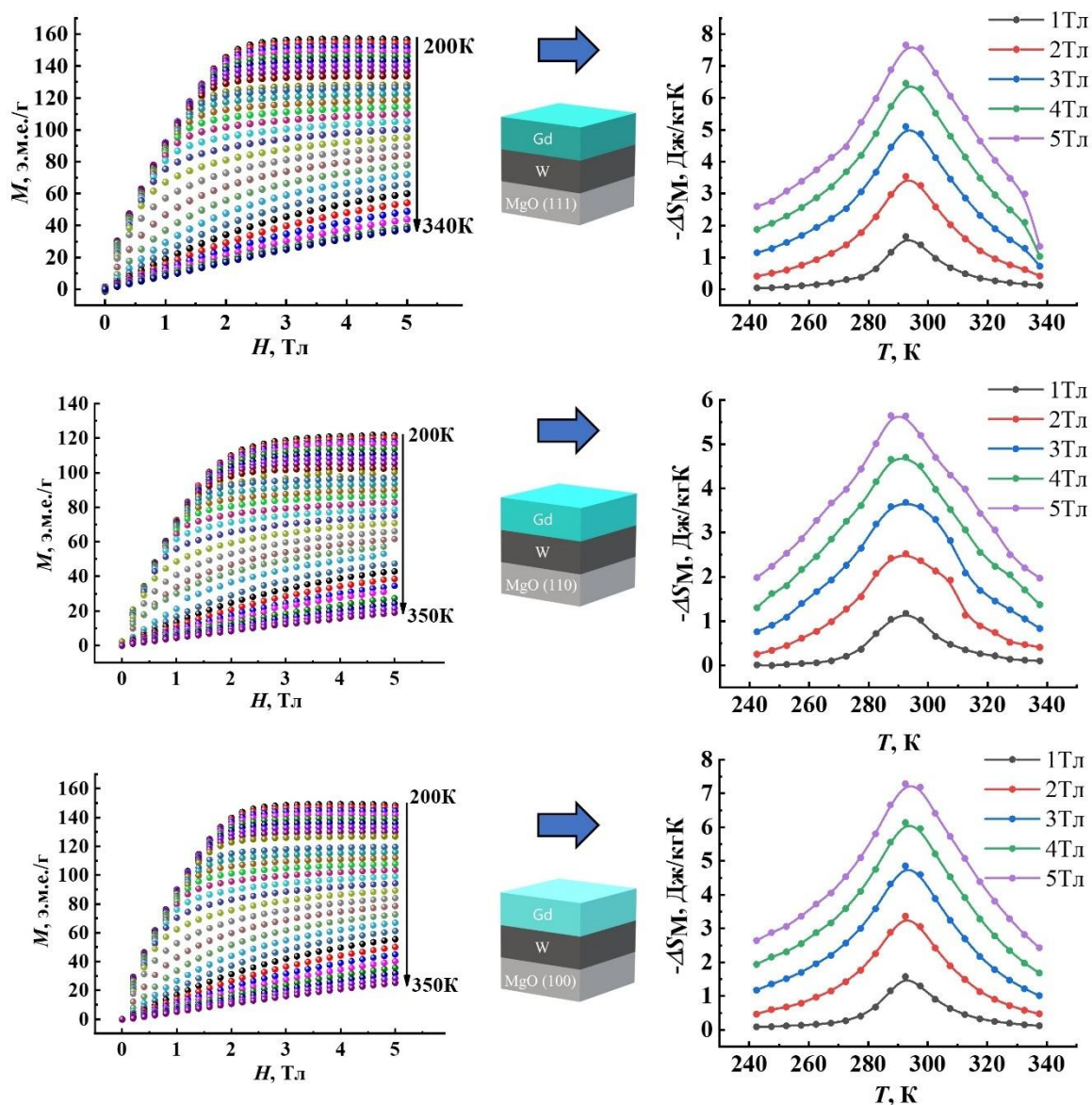


Рисунок 4.8. Изотермические кривые магнитного момента (левая колонка) и изменения магнитной части энтропии (правая колонка) при разных ориентациях подложки MgO и возникающих внутренних напряжениях в образцах с толщиной слоя Gd $t=300$ нм. Потемнение цвета слоя Gd на врезках отражает рост величины внутренних напряжений.

Серия кривых $M(H)$ позволяет рассчитать магнитную часть энтропии ΔS_M , соответствующую магнитному фазовому переходу между ферромагнитной и парамагнитной фазами Gd. Структурных фазовых переходов в Gd в области 240 – 350 К не обнаружено. Поскольку структурные

переходы не сопровождаются магнитным фазовым переходом, для определения величины ΔS_M используем формулу Максвелла [147]:

$$\Delta S_M(T, H) = \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (4.3)$$

Непрерывное интегрирование в формуле (4.3) можно заменить дискретным вычислением энтропии по формуле [147]:

$$\Delta S_M(T, H) = \sum_j \frac{M_{i+1}(T_{i+1}, H_j) - M_i(T_i, H_j)}{T_{i+1} - T_i} \Delta H_j \quad (4.4)$$

где M - магнитный момент, ΔH_j - изменение магнитного поля между двумя соседними точками на изотермической кривой, $\Delta T_{i+1} - T_i$ - изменение температуры между двумя соседними изотермическими кривыми (шаг), $M_{i+1} - M_i$ - разность магнитных моментов двух соседних кривых $M(H)$ при одинаковом значении магнитного поля.

Температурные зависимости магнитной части энтропии, рассчитанные по формуле (4.4) в магнитном поле $H = 1 - 5$ Тл представлены в правых колонках **рисунка 4.7** и **рисунка 4.8**. Все кривые имеют максимум при T_c , определенной из температурных зависимостей намагниченности. Толщина слоя Gd не влияет на максимальное значение энтропии ΔS_{max} для образца с ориентацией подложки MgO (110), тогда как при ориентациях MgO (100) и (111) максимальное значение - ΔS_{max} зависит от толщины Gd. Форма кривой $\Delta S_M(T)$ существенно не меняется с увеличением приложенного поля, за исключением увеличения амплитуды пика $\Delta S_M(T)$.

Максимальное изменение магнитной энтропии - ΔS_{max} при T_c (значения, соответствующие пикам на вставках справа на **рисунке 4.7** и **рисунке 4.8**) представлены на **рисунке 4.9** в зависимости от магнитного поля для всех анализируемых образцов.

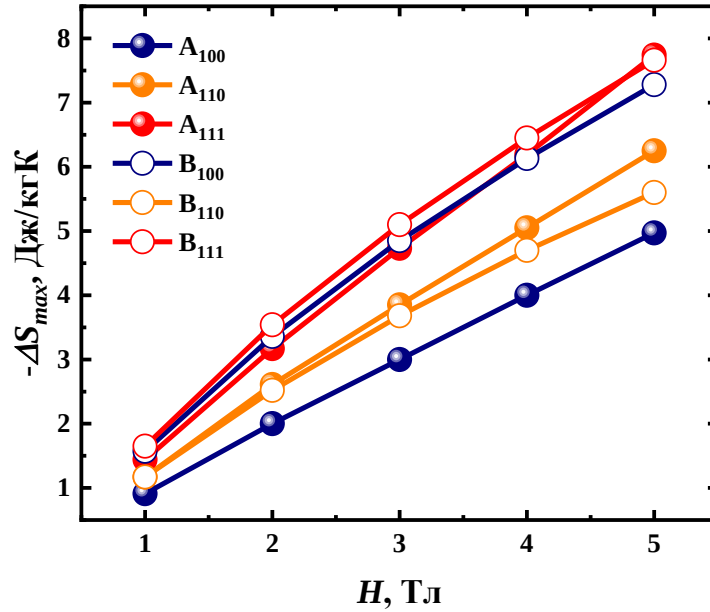


Рисунок 4.9. Полевые зависимости максимального изменения магнитной энтропии ΔS_{max} для образцов $A_{100} - A_{111}$ и $B_{100} - B_{111}$.

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

Аппроксимация полученных результатов была проведена функцией $\Delta S_M(T) = bH^{2/3}$. Такая зависимость была получена Кувелем и Фишером путем разложения функции Бриллюэна по степеням в окрестности температуры Кюри [148]. Было показано, что вблизи температуры фазового перехода с точностью $\pm 3\%$ величина магнитной энтропии может быть оценена как $\Delta S_M \approx -(qRg\mu_B JH/kTc)^{2/3}$, где $J = |L \pm S|$ – полный угловой момент иона, $g = 1 + (J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)) / (2J(J+1))$ – гиромагнитный фактор, J , S , L – полный, спиновый и орбитальный моменты, соответственно, k – постоянная Больцмана, μ_B – магнетон Бора, R – газовая постоянная, q – число магнитных ионов в моль вещества. Результаты аппроксимации представлены на **рисунке 4.10** [149].

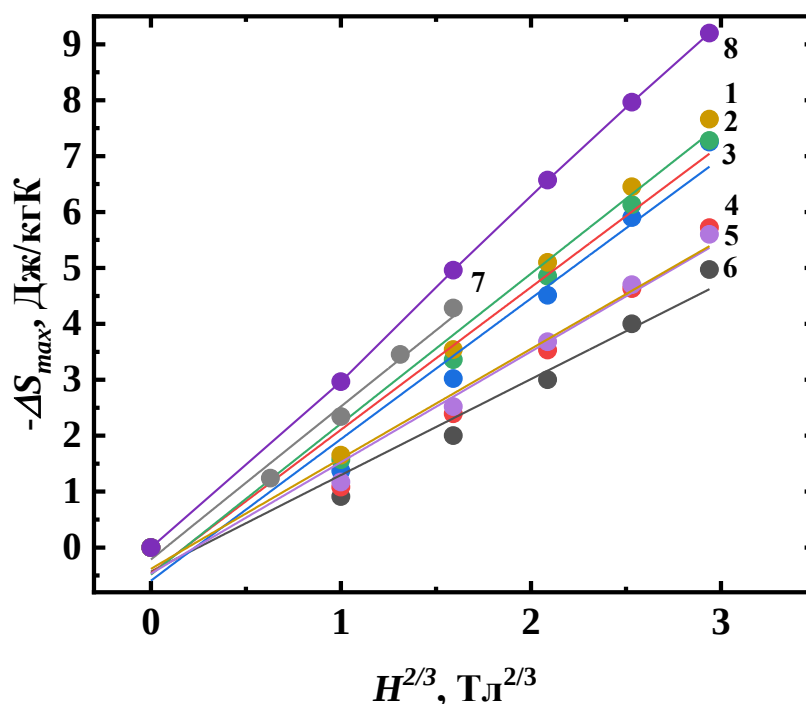


Рисунок 4.10. Полевые зависимости максимального изменения магнитной энтропии ΔS_{max} для образцов $A_{100} - A_{111}$ и $B_{100} - B_{111}$ с различной ориентацией подложки MgO: (1) пленка толщиной 100 нм на подложке MgO (111); (2) пленка толщиной 300 нм на подложке MgO (111); (3) пленка толщиной 300 нм на подложке MgO (100); (4) пленка 100 нм на MgO (110); (5) пленка 300 нм на MgO (110); (6) пленка 100 нм на MgO (100). Линии (7) и (8) пересчитаны их данных, полученных в [120,150]. Точками показаны экспериментальные значения. Сплошными линиями показаны аппроксимации функцией $\Delta S_M(T) = bH^{2/3}$.

Из **рисунка 4.10** следует, что в большинстве случаев зависимости энтропии от поля спрямляются в соответствующих координатах, что указывает на выполнимость теории среднего поля, описывающей эту зависимость [148]. Сравнение полученных нами результатов (зависимости 1-6 на **рисунке 4.10**) со значениями для объемного Gd (зависимости 7-8 на **рисунке 4.10** из [120, 150]) показывает, что в пленках, исследуемых в нашей

работе, наблюдаются меньшие значения максимального изменения энтропии для всех образцов.

Величина относительной мощности охлаждения (RCP) оценивалась по формуле:

$$RCP = \Delta S_{max} \delta T_{FWHM}, \quad (4.5)$$

T_{FWHM} - ширина зависимости $\Delta S_M(T)$ на полувысоте пика. Максимальное значение $RCP = 394 \pm 1$ Дж/кг было обнаружено в образце A_{111} с несоответствием межплоскостных расстояний 0.29 % (рисунок 4.11). На значение RCP влияет как толщина, так и ориентация подложки. Например, максимальное значение RCP отличается на 11.2% в образцах A_{111} и B_{111} из-за увеличения доли деформированного материала в тонком образце A_{111} .

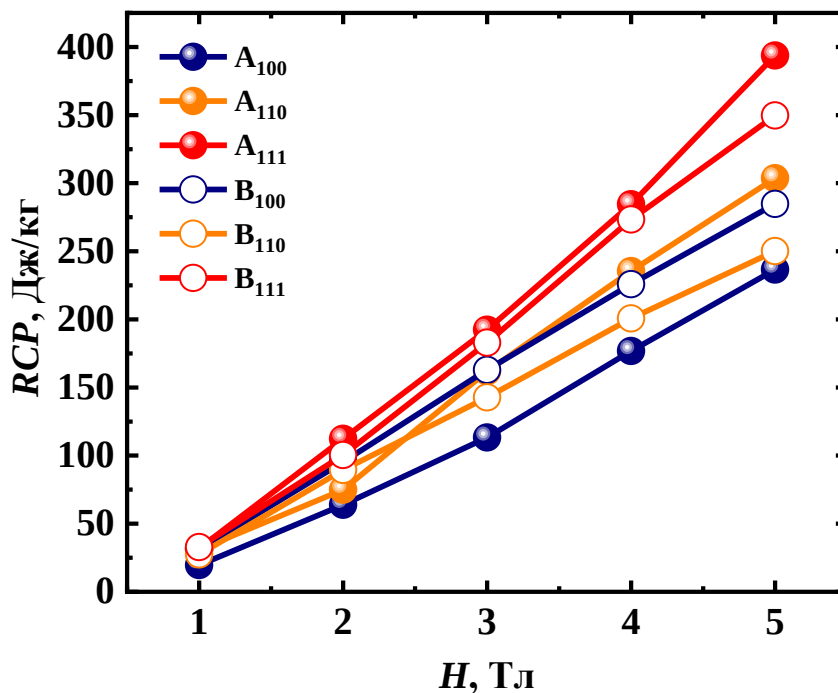


Рисунок 4.11. Зависимость RCP от толщины слоя Gd для образцов A_{100} – A_{111} и B_{100} - B_{111} с различной ориентацией подложки MgO.

Зависимости RCP и магнитной энтропии для образцов с различной ориентацией подложки MgO отличаются друг от друга при одинаковой

толщине пленки Gd. Поскольку площадь под кривыми МКЭ определяет холодоемкость материала, уширение кривой $\Delta S_M(T)$ означает увеличение количества отводимого тепла.

Поскольку величина RCP получается умножением прибавки энтропии на температуру, степень в степенной функции $\Delta S_M(T) = bH^{2/3}$ увеличивается на 1, и мы должны ожидать для RCP выполнения пропорциональности $RCP \sim H^{5/3}$. Большинство зависимостей действительно спрямляется в координатах $RCP - H^n$ (рисунок 4.12), однако значение показателя степени при этом получается равным 1.3 вместо ожидаемого значения $5/3 = 1.67$.

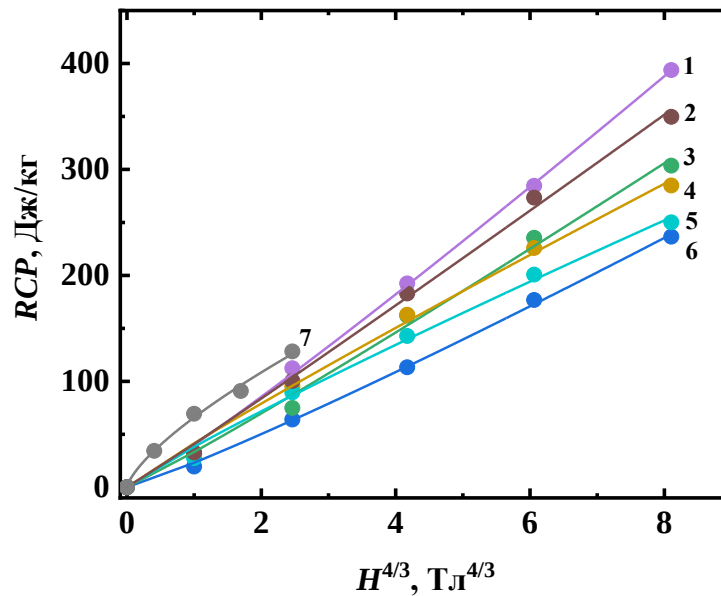


Рисунок 4.12. Зависимость RCP от толщины слоя Gd для образцов $A_{100} - A_{111}$ и $B_{100} - B_{111}$ с различной ориентацией подложки MgO: (1) пленка толщиной 100 нм на подложке MgO (111); (2) пленка толщиной 300 нм на подложке MgO (111); (3) пленка толщиной 100 нм на подложке MgO (110); (4) пленка 300 нм на MgO (100); (5) пленка 300 нм на MgO (110); (6) пленка 100 нм на MgO (100). Линия 7 соответствует данным [120]. Сплошными линиями показаны аппроксимации функцией $RCP(H) = bH^{4/3}$.

Значение критической экспоненты 1.23, полученное в [120] для объемного Gd, в пределах погрешности эксперимента совпадает со значением 1.3 ± 0.1 , установленным в нашей работе. Это свидетельствует о том, что изменение магнитной части энтропии вблизи температуры Кюри управляется не только полем Вейсса основной гексагональной фазы, но, возможно, добавкой вклада f_{cc} фазы гадолиния.

4.1.3. Влияние кристаллографической ориентации подложки MgO на величину МКЭ и спиновое упорядочение в гадолиниевых пленках

Для суждения о влиянии микронапряжений и микродеформаций на МКЭ было предположено, что микронапряжения второго рода приводят к уширению XRD спектров. Микроскопические деформации порождают области сжатия и растяжения с изменением межплоскостных расстояний в определенном кристаллографическом направлении. Эти вариации эквивалентны блокам с разной ориентацией (см. вставку на **рисунке 4.13**). Поскольку центр рентгенограммы для каждого блока разный, можно наблюдать уширение результирующей интегральной спектра всего образца. Сравнение спектров в образцах Gd A₁₁₁ и B₁₁₁ с различной толщиной Gd (100 нм и 300 нм) показано на **рисунке 4.13**. Увеличение толщины слоя Gd обеспечивает сходство образца B₁₁₁ с объемным эталонным образцом, в котором рентгенограммы более узкие.

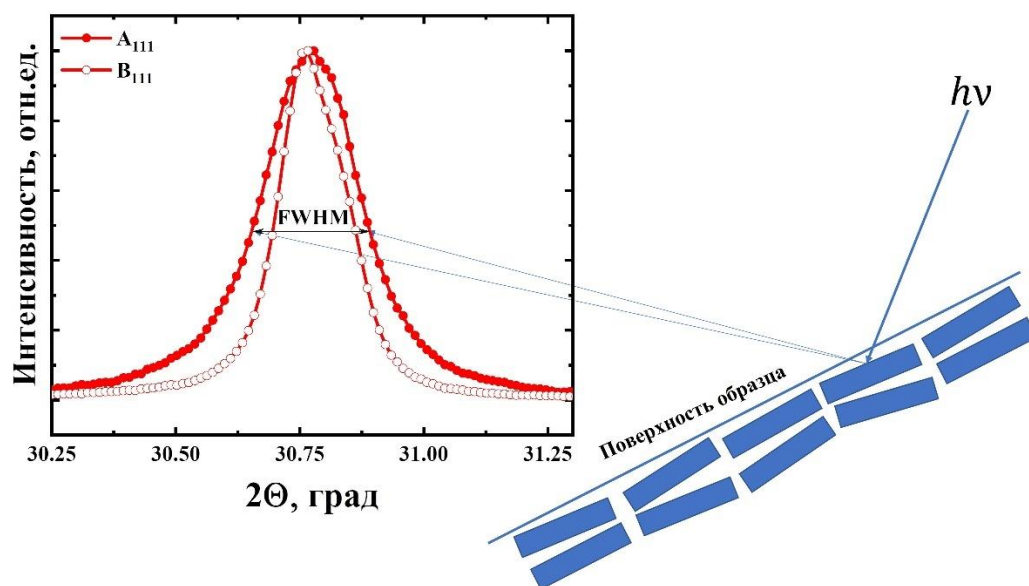


Рисунок 4.13. XRD спектры Gd в образцах A_{111} и B_{111} с различной толщиной Gd 100 нм и 300 нм соответственно. Возникновение уширения линии показано на вставке.

Поскольку параметры кристаллических решеток подложки при ее разных ориентациях ($a = 4.211 \text{ \AA}$ для MgO (110) и (100), $a = 5.955 \text{ \AA}$ для MgO (111)), буферного слоя W ($a = 3.160 \text{ \AA}$) и слоя Gd ($a = 3.636 \text{ \AA}$) не совпадают, то на границе интерфейса неизбежно возникают механические напряжения, профиль которых схематически изображен на **рисунке 4.14** [104, 149].

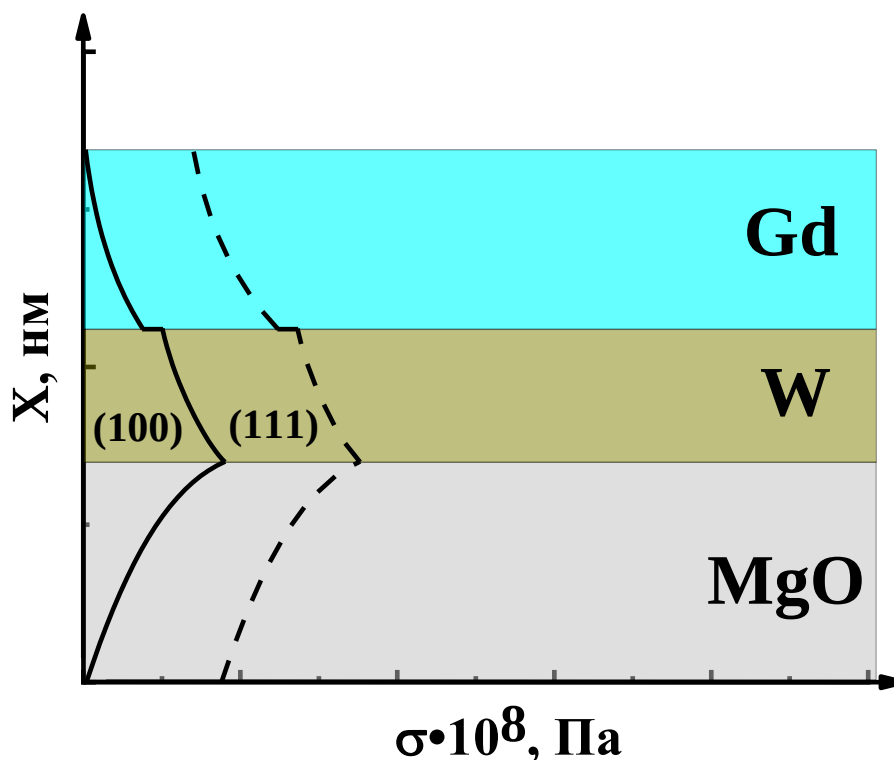


Рисунок 4.14. Профиль распределения механических напряжений в образце для двух ориентаций подложки (100) и (111).

Из **рисунка 4.14** следует, что максимальная величина механических напряжений приходится на границу интерфейса, постепенно спадая при удалении от него. Однако данная картина не отражает поведение профиля напряжений в образце с учетом дефектов структуры, которые могут приводить к резкому локальному уменьшению механических напряжений в толщине слоя из-за возможного образования дислокаций. Количественную оценку величины механических напряжений в образце можно произвести, основываясь на несоответствии параметров решетки полученных структур [151]:

$$\sigma = \frac{E}{1-\nu} \cdot (\delta_1^2 + \delta_2^2 + 2\nu\delta_1\delta_2), \quad (4.6)$$

где δ – несоответствие параметров решеток подложки и пленки, ν – коэффициент Пуассона, E – модуль Юнга. Для интерфейса MgO-W $\sigma \approx 4$ ГПа, для W-Gd $\sigma \approx 1$ ГПа. Формула (4.6) не учитывает затухания напряжений по

мере удаления от интерфейса и дает завышенные значения механических напряжений, далекие от их средних значений, определяемых по уширению линий рентгеновской дифракции или по изменению механических свойств. Поэтому экспериментально определенные напряжения 0.2 ГПа значительно меньше, определенного из выражения (4.6) значения. Учитывая, что пленки напыляли при повышенной температуре 60 °С, а затем происходило их охлаждение, которое приводило к возникновению остаточных напряжений, их оценку можно выполнить также согласно работе [152], где величина напряжений, возникающих в тонких пленках, может быть вычислена по формуле:

$$\sigma = \frac{6E \cdot (\alpha_{MgO} - \alpha_{Gd}) \cdot h_{Gd} \Delta T}{(1-\nu) \cdot (3h_{MgO} - 4h_{Gd})}, \quad (4.7)$$

где h – толщина пленки, α – коэффициент температурного расширения. С учетом толщины пленок механические напряжения в слое MgO-W составляют $\sigma \approx 0.8$ ГПа, в слое W-Gd $\sigma \approx 0.3$ ГПа, что достаточно близко к экспериментально установленному значению $\sigma = 0.22$ ГПа, полученному из анализа уширения дифракционных линий Gd. Различия между значениями механических напряжений, полученных из эксперимента и оцененных с помощью формул 4.6 и 4.7, могут быть объяснены тем, что теоретическая оценка не учитывает возможные дефекты структуры, которые могли возникнуть в образцах, приводя к сбросу средних внутренних напряжений σ .

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 β – ширина линии XRD, определяемая в приближении Лоренца, а θ_{hkl} – угол, соответствующий ориентации $[hkl]$ пика XRD [153]. Определенное с помощью XRD напряжение ε представлено как функция ориентации подложки MgO на **рисунке 4.15а**. 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. График зависимости $RCP(\sigma)$ представлен на **рисунке 4.15б**. Установлено, что с ростом значений внутренних напряжений наблюдается увеличение относительной мощности охлаждения RCP [104].

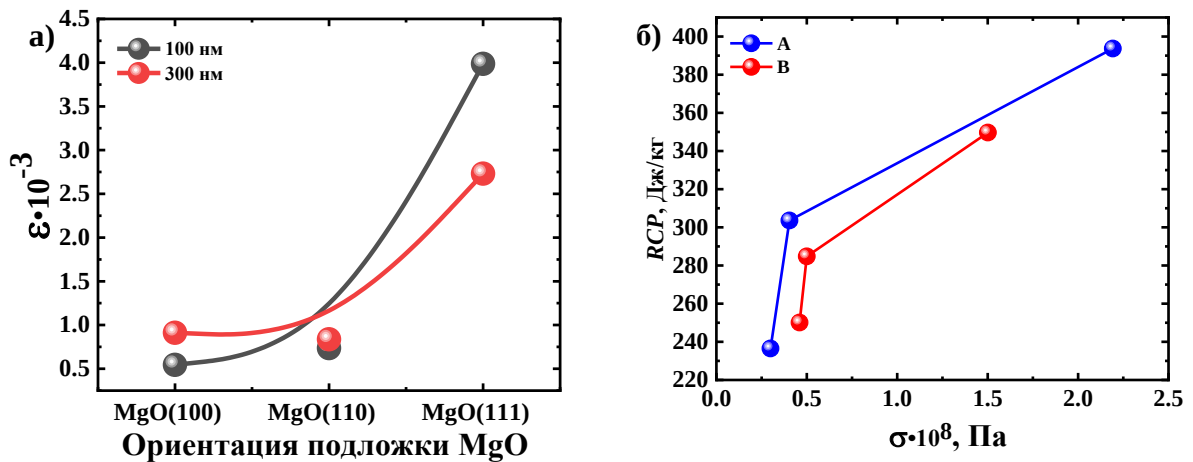


Рисунок 4.15. а) Зависимость механических напряжений ε от ориентации подложки MgO; б) зависимость RCP от внутренних напряжений σ для серий образцов А и В.

Механические напряжения могут создавать магнитную анизотропию и менять тип упорядочения спинов. Для определения типа упорядочения спинов применяют метод Аррота, который основан на теории молекулярного поля Вейсса [123,135]. Этот анализ основан на уравнении Арротта-Ноакса:

$$(H/M)^{1/\gamma} = \frac{(T-T_c)}{T_c} + \left(\frac{M}{Mr}\right)^{1/\beta}, \quad (4.8)$$

где γ и β - критические параметры, характеризующие характер упорядочения спинов в ферромагнетике. Построение полевых зависимостей намагниченности в координатах $M^{1/\beta}(H/M^{1/\gamma})$ позволяет определить параметры γ и β , и по их значениям делать заключения о двумерном или трехмерном упорядочении спинов. Для этого из серии полевых зависимостей намагниченности находят ту, которая спрямляется в упомянутых координатах

при температуре фазового перехода, и затем определяют для нее значения γ и β . На **рисунке 4.16** представлена полевая зависимость в координатах Аррота и полученные значения параметров $\beta = 0.325$ $\gamma = 1.24$ для пленок гадолиния [127].

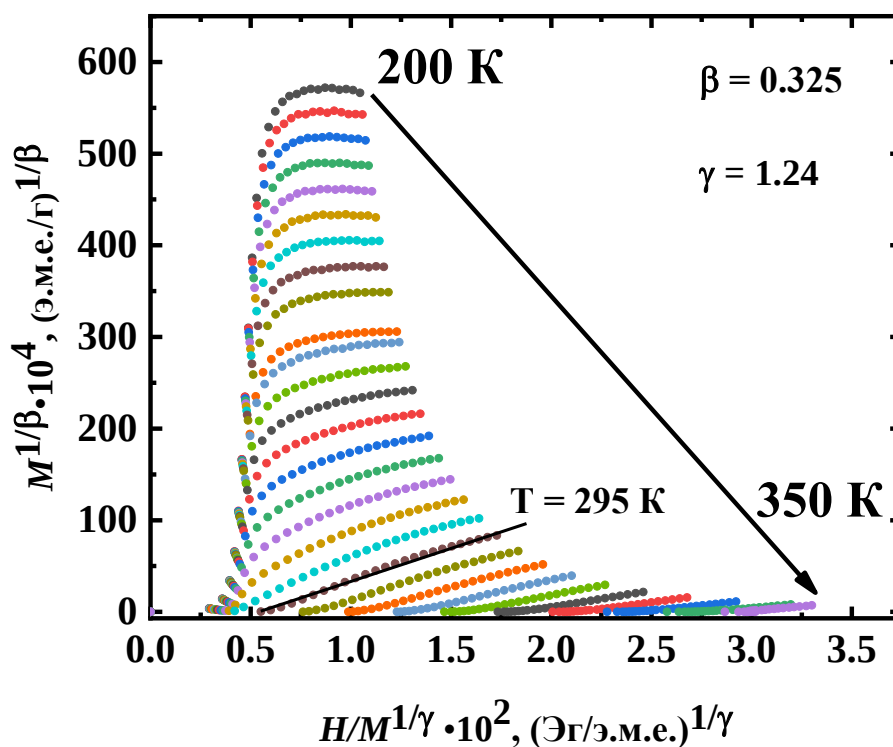


Рисунок 4.16. Кривые Аррота в температурном диапазоне 200 – 350 К для образца пленки Gd. Критические коэффициенты $\beta = 0.325$ $\gamma = 1.24$ соответствуют модели Изинга. Спрямление происходит при температуре $T = 295$ К.

Значения этих параметров свидетельствуют о том, что в пленках упорядочение носит характер, близкий к двумерному, который соответствует модели Изинга. Полученные числовые значения температуры, при которых кривые Аррота спрямляются и проходят через начало координат, позволяют с точностью до 2.5 К определять температуру Кюри. Для образца пленки гадолиния спрямление происходит при температуре $T = 295 \pm 2.5$ К, что

согласуется с результатом, полученным исходя из положения максимума изменения магнитной энтропии.

Помимо этого, было проведено сравнение температурных зависимостей магнитной части энтропии, рассчитанных в магнитном поле $H = 3$ Тл, полученные в данной работе, с зависимостями $\Delta S_M(T)$, полученными в [154] для пленки и объемного образца гадолиния (**рисунок 4.17**). Выявлено явное увеличение температуры Кюри, соответствующей пику $\Delta S_M(T)$ для наших образцов по сравнению с объемными и пленочными образцами, проанализированными в [154]. Этот сдвиг значения T_c указывает на изменение перекрытия электронных волновых функций атомов Gd, близких к границе раздела (**рисунок 4.1**).

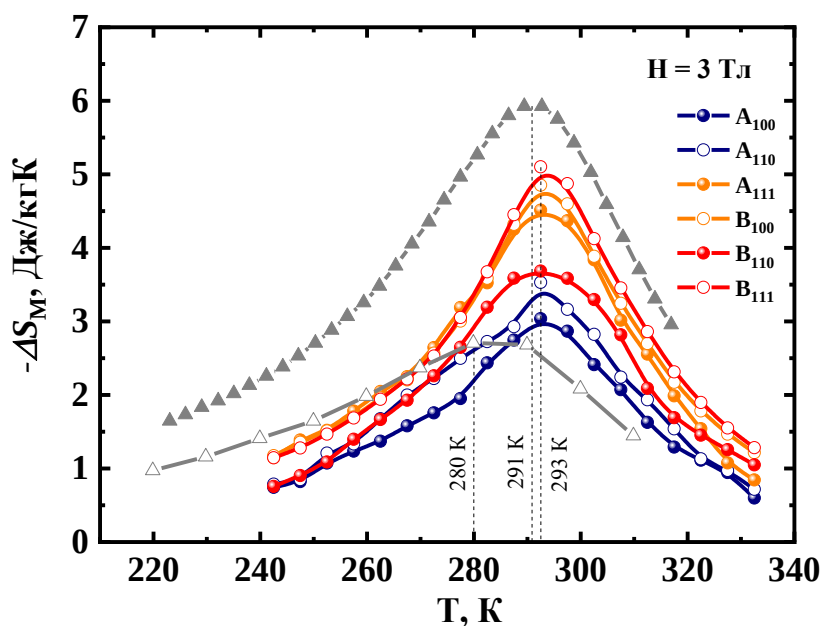


Рисунок 4.17. Температурные зависимости магнитной энтропии Gd в магнитном поле $H = 3$ Тл для всех образцов $A_{100} - A_{111}$, $B_{100} - B_{111}$, а также объемного Gd (серые треугольники) и пленки (пустые треугольники) [154].

Образец A_{100} имеет такое же значение максимального изменения энтропии, как и образец пленки из [154], а остальные образцы демонстрируют промежуточное значение ΔS_{max} между объемными и пленочными образцами,

описанными в [154]. В [154] проведен анализ магнитокалорического эффекта в гетероструктурах W/Gd/W/MgO, полученных магнетронным распылением, где наблюдалось уменьшение магнитного момента на атом Gd. Влияние микронапряжений на границе раздела на магнитокалорический эффект рассмотрено в [155-161] для широкого круга материалов. Изменение внутренних напряжений вызывает изменение орбитального момента ионов Gd^{3+} . По этой причине интерфейсные ионы Gd^{3+} обладают уменьшенным магнитным моментом. Когда пленка становится достаточно тонкой, доля атомов интерфейса дает большой вклад в интегральный магнитный момент пленки. Как правило, такая потеря магнитного момента является причиной уменьшения МКЭ в тонких пленках по сравнению с объемными образцами.

Таким образом, на величину МКЭ и величину магнитной хладоемкости влияет не только чистота материала, но и внутренние микронапряжения с ориентацией подложки, на которой выращиваются многослойные структуры. Представляется возможным контролировать величину магнитокалорического эффекта в пленках гадолиния, входящих в состав гетероструктур W/Gd/W, путем изменения ориентации подложки MgO. Данный способ позволяет создавать структуры с ожидаемыми магнитокалорическими свойствами, что может быть использовано в создании более эффективных магнитных холодильных машин.

4.2. Микропровода гадолиния

4.2.1. Механическая деформация микропровода гадолиния, предел текучести и ее влияние на кристаллическую решетку

Магнитокалорический цикл может быть улучшен (например, приближен к циклу Карно) путем применения механической деформации в дополнение к магнитному полю. Как экспериментальные результаты, так и моделирование Монте-Карло показывают, что увеличение изменения магнитной энтропии происходит из-за микроскопической деформации и деформации

кристаллической решетки [162]. По этой причине высокие значения магнитных полей, вызывающих МКЭ в Gd, могут быть уменьшены путем применения механических деформаций, которые способны увеличить значения производных $\partial M/\partial H$ и $\partial M/\partial T$, во время термомагнитного циклирования. Гибридная холодильная машина, сочетающая МКЭ с механокалорическим эффектом, выглядит перспективной для разработки нового поколения холодильных машин, где цикл охлаждения может быть улучшен путем циклирования механических напряжений, модулирующих намагниченность.

В качестве объектов исследования вместо объемных образцов используются тонкие микропровода диаметром ~ 10 мкм, что существенно изменяет условия теплообмена между образцом и окружающей средой, приводя к изменению характерных адиабатических постоянных времени, как при изменении температуры, так и магнитного поля.

При этом исследуется не механокалорический эффект, а влияние механической деформации на МКЭ. В предыдущих разделах диссертационной работы было показано, что значительная наведенная анизотропия намагниченности в микропроводах и пленках, возникающая вследствие текстурирования и механической деформации материала, может быть использована для совершенствования конструкции магнитной холодильной машины.

Микропровод деформировался двумя способами: изгибом и растяжением. Для осуществления изгиба микропровода внутри камеры СКВИДа была разработана самодельная вставка с винтом, позволяющая поэтапно сжимать микропровод таким образом, чтобы радиус изгиба регулируемо уменьшался по мере поворота винта (вставка на **рисунке 4.186**). Данная вставка монтировалась внутри стандартной пластиковой трубки, обычно используемой для установки образца в измерительную камеру

СКВИДа. В случае изгибной деформации относительная деформация ε определялась по формуле $\varepsilon = d/R$, где d — толщина микропровода, R — радиус изгиба микропровода (**рисунок 4.186**). При этом пренебрегали неоднородностью деформации и ее разным знаком в растянутой и сжатой частях микропровода. В обоих случаях изгиба и растяжения величину деформации измеряли по смещению положений линий в спектрах линий рентгеновской дифракции [163].

На **рисунке 4.186** показано положение дифракционной линии гадолиния ГПУ-фазы (002) до и после деформации микропровода. Сдвиг положения этой и других линий гадолиния для ГПУ-фазы 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 изгиба. Величину средней относительной деформации, которая происходит в образце при изгибе, можно оценить с помощью выражения $\varepsilon_{XRD} = \beta/4\tg\theta$, где β соответствует ширине линии на половине высоты пика рентгеновской дифракции. Мы контролировали деформацию по сдвигу рентгеновской дифракции для всех деформаций. В **таблице 4.2**, положение пика (002) и его ширина на полувысоте представлены в деформированном $\varepsilon = 0.6 \%$ и недеформированном микропроводе.

Таблица 4.2. Параметры аппроксимации линии (002) ГПУ-фазы рентгеновского дифракционного спектра гауссовыми функциями.

	<i>Положение пика 2θ, град</i>	<i>Ширина пика на половине высоты</i>
Недеформированный $\varepsilon = 0 \%$	$30,8 \pm 0,1$	$0,18 \pm 0,01$
Деформированный $\varepsilon = 0,6 \%$	$31,4 \pm 0,1$	$0,24 \pm 0,01$

Предел текучести был оценен с помощью метода XRD путем ступенчатого увеличения изгиба до тех пор, пока деформации не стали необратимыми. Как только микропровод не восстанавливал свою форму после изгиба, проводили измерение XRD спектра и фиксировали смещение линии (002), что впоследствии было переведено в деформацию ϵ^* и механическое напряжение σ^* .

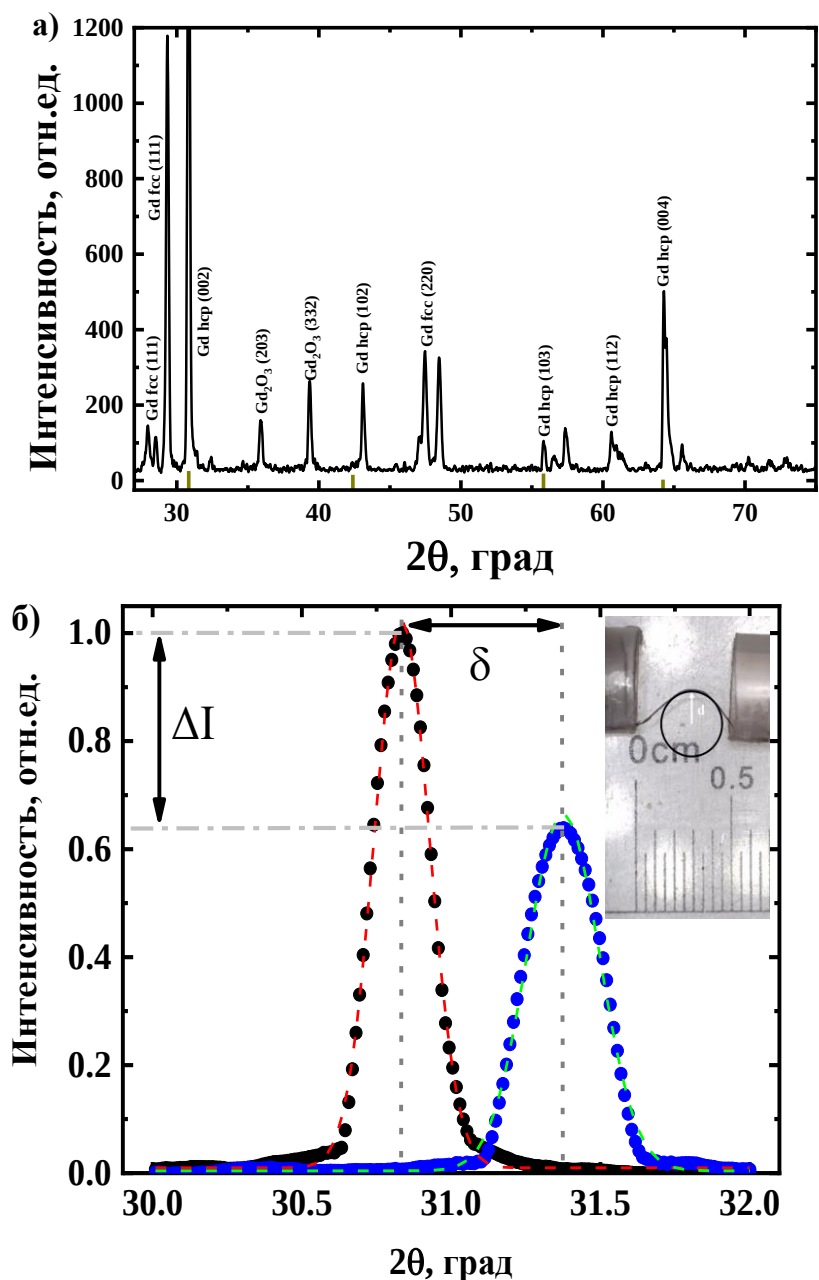


Рисунок 4.18. а) Рентгенофазовый спектр микропровода гадолиния; б) Спектр рентгеновской дифракции микропровода Gd до (черные символы) и после (синие символы) деформации. Вертикальные штрихи на горизонтальной оси показывают положения пиков поликристаллического Gd из базы данных (карточка PDF4+ № 01-080-6667). Сдвиг δ положения пика рентгеновской дифракции (002) микропровода гадолиния при деформации изгиба. Пунктирные линии соответствуют аппроксимации функцией Гаусса. На вставке показано изображение микропровода после изгиба, радиус которого был определен при помощи вписанной окружности.

Поскольку мы должны различать пластическую необратимую деформацию от упругой обратимой деформации, мы использовали наноиндентирование для определения предела текучести, т. е. критической деформации ε^* , разделяющей упругую и пластическую деформацию. На рисунках 4.19, 4.20 представлены зависимости кривых нагрузки-разгрузки, микротвердости H^* и модуля Юнга E от деформации ε .

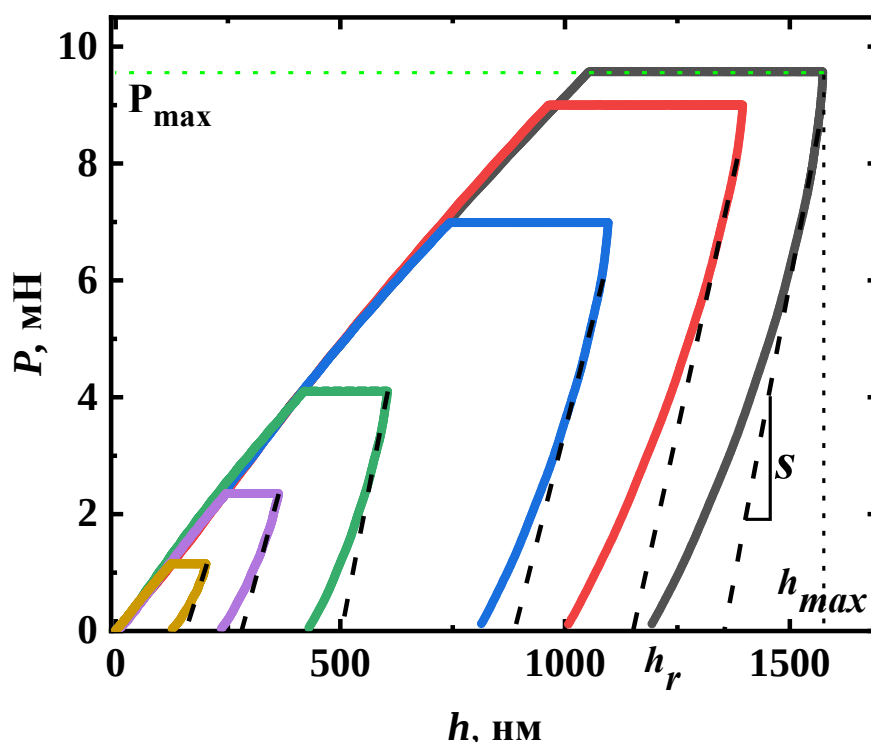


Рисунок 4.19. $P(h)$ зависимости кривых нагрузки-разгрузки, полученные при измерениях твердости гадолиниевой микропроволоки, где показаны: максимальная нагрузка (P_{max}), максимальная глубина проникновения (h_{max}), остаточная глубина (h_r) и контактная жесткость (S). Черные пунктирные линии соответствуют касательные к линиям экспериментальных данных.

В соответствии с теорией Берковича [164] твердость H^* была найдена как $H^* = P_{max}/A_c$, где P_{max} нагрузка на индентор, показанная горизонтальной пунктирной линией, A_c - площадь отпечатка в зависимости от глубины

проникновения h_{max} . Для идеального индентора Берковича $A_c = 24,5h^2$.

Модуль упругости можно рассчитать по формуле:

$$E_r = \frac{1}{\beta} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \frac{S}{\sqrt{A_c}}, \quad (4.9)$$

$\beta = 1,05$ — коэффициент, характеризующий форму индентора, S — контактная жесткость, определяемая по наклону кривой разгрузки $P(h)$ при максимальной нагрузке P_{max} по формуле $S = (dP/dh)_{h=h_{max}}$. Модуль Юнга рассчитывали из E_r по уравнению:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu_s^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i}, \quad (4.10)$$

E_i — модуль Юнга индентора (алмаза), ν_s, ν_i — коэффициенты Пуассона анализируемого материала и индентора соответственно.

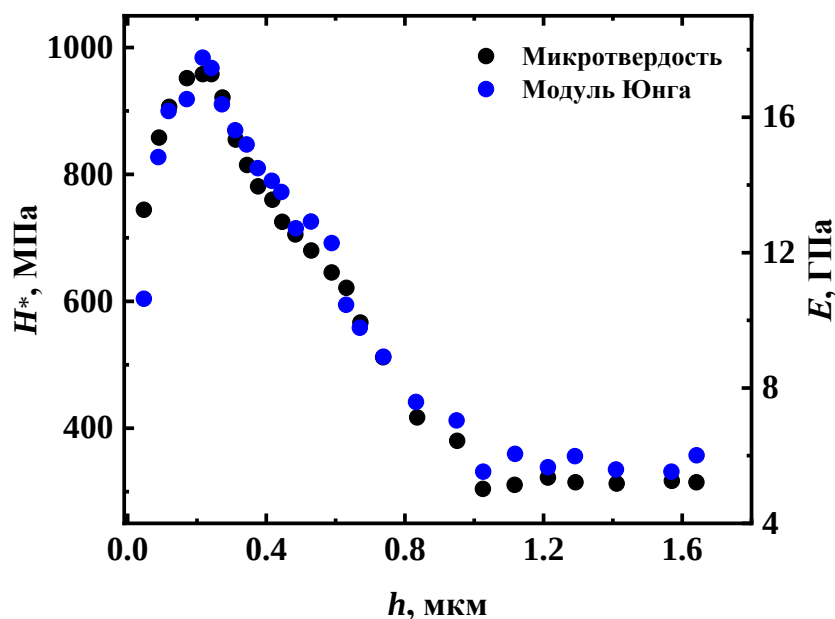


Рисунок 4.20. Зависимости твердости H^* и модуля Юнга E от глубины пластического вдавливания h .

Используя выражение Тэйбора [165] в макроскопической области, предел текучести образца можно найти как $\sigma^* = H^*/3$. При расчете макроскопической области на глубине более 1 мкм, где твердость образца

достигает насыщения, использовались значения $H^* = 314$ МПа, соответственно $\sigma = 104,6$ МПа и $\varepsilon = \sigma/E = 0.6\%$. Это означает, что при достижении такой деформации она становится необратимой, поскольку в микропроводе начинаются процессы пластической деформации, зарождение дислокаций и других дефектов.

4.2.2. Зависимость магнитного момента от механических деформаций

Прежде всего было исследовано, как радиальная деформация микропровода в камере магнитометра влияет на температурную зависимость его намагниченности M [163]. Каждая температурная зависимость $M(T)$ регистрировалась после каждого доворота винта, сжимающего микропровод в измерительной ячейке. После каждого «шага» деформации образец извлекался из магнитометра, фотографировался в оптическом микроскопе для определения радиуса изгиба, далее добавлялась деформация путем доворота винта и образец снова помещался в измерительную камеру магнитометра. Серия кривых $M(T)$, полученных таким способом, представлена на **рисунке 4.21**.

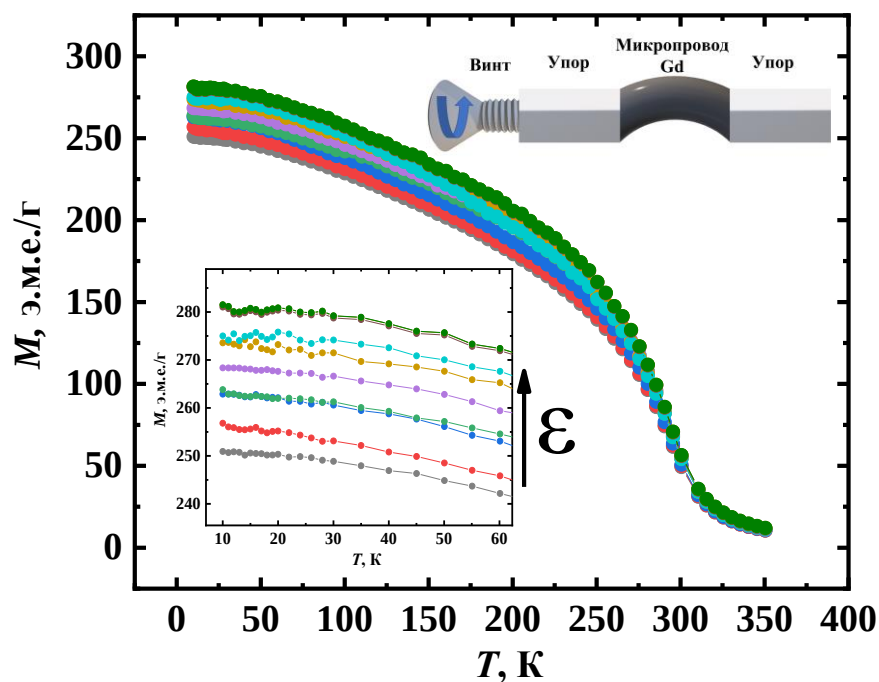


Рисунок 4.21. Температурные зависимости магнитного момента микропровода Gd, записанные в поле 10 кЭ при различных значениях средней изгибной деформации ε от 0 % (оливковые символы) до 1 % (коричневые символы). На вставке показано значение магнитного момента в диапазоне температур 10 – 120 К. На вставке представлена схема изгиба микропровода Gd в ячейке СКВИД’а с использованием вращения винта.

Видно, что с ростом деформации изгиба температурная зависимость намагниченности ложится все выше, хотя температура Кюри в деформированном микропроводе не меняется, что хорошо видно исходя из рисунка 4.22.

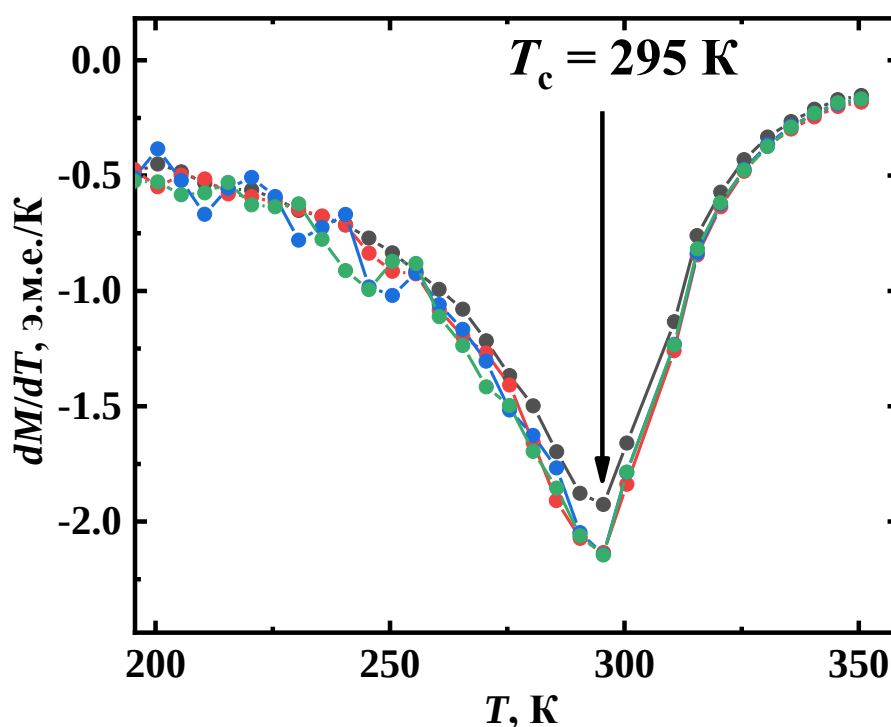


Рисунок 4.22. Температурные зависимости производной dM/dT в области фазового перехода в микропроводе Gd без деформации (красные символы) и с деформациями 0.5 % и 1 % (зеленые и синие символы соответственно). Стрелкой указана температура фазового перехода. Значение изгибной деформации варьируется от 0 % (красные символы) до 1 % зеленые символы.

Если деформацию осуществлять не изгибом, а растяжением, то наблюдается примерно такое же увеличение низкотемпературной части температурной зависимости намагниченности (**рисунок 4.23**).

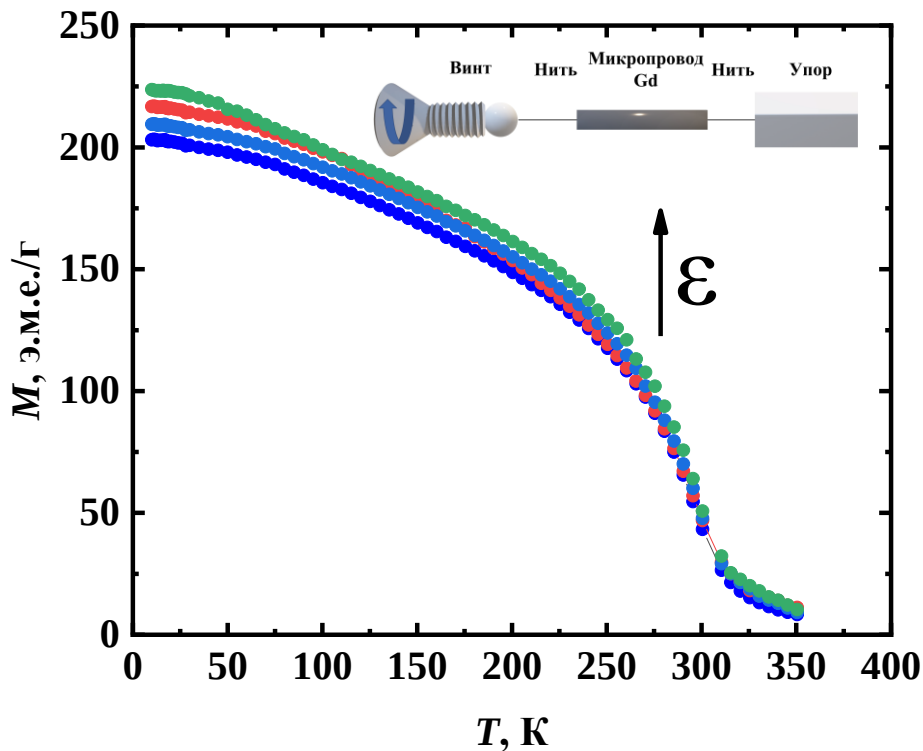


Рисунок 4.23. Температурные зависимости магнитного момента микропровода Gd при отсутствии деформации микропровода Gd (синие символы) и при растяжении микропровода одним оборотом винта (зеленые символы), зарегистрированные в поле 10 кЭ. Промежуточные деформации показаны другими цветами. На вставке показан способ растяжения микропровода. Деформация варьировалась от 0% (синие символы) до 1% (зеленые символы).

Наличие областей сжатия и растяжения при изгибе (разные знаки деформации) не отражается на значениях величины и знака механокалорического эффекта. Таким образом можно сделать вывод, что наблюдаемый механокалорический эффект является равномерным по деформации. Зависимость магнитного момента от среднего значения относительной деформации изгиба представлена на **рисунке 4.24**.

Сходство изменений, которые вызывает изгиб и растяжение свидетельствует приводит к двум важным выводам: 1) изменение магнитного

момента не связано с изменением формы образца и поля размагничивания при изгибе, поскольку при однородном растяжении наблюдается такой же эффект, 2) механомагнитный эффект является четным по деформации, поскольку наличие областей сжатия и растяжения в изгибаемом образце не влияет на величину эффекта по сравнению с однородно растягиваемым образцом. Это говорит о том, что мозаика остаточных случайных внутренних напряжений разного знака в быстрозакаленных микропроводах вполне способна изменять намагниченность и МКЭ в них без внешней нагрузки.

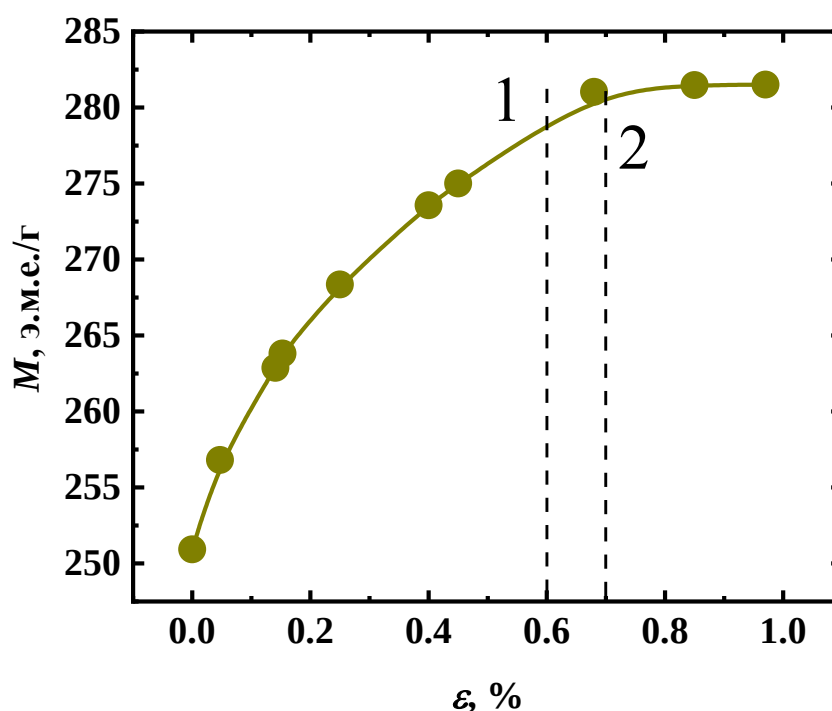


Рисунок 4.24. Зависимость намагниченности от относительной изгибной деформации $M(\varepsilon)$ в поле $H = 10$ кЭ при температуре 10 К. Пунктирная линия 1 показывает значение предела текучести, полученного методом наноиндентирования, пунктирная линия 2 показывает значение предела текучести ε^* , рассчитанного по смещению линии (002) рентгеновского спектра.

Выход на насыщение зависимости $M(\varepsilon)$ при $\varepsilon = 0.6 - 0.7\%$ соответствует достижению предела текучести, определенного двумя независимыми методами наноиндентирования и по зависимости смещения линии (002)

рентгеновской дифракции от деформации. Величину предела текучести для деформированного микропровода гадолиния можно оценить как $\varepsilon = \beta/4\tg\theta$, где β соответствует ширине линии на половине высоты пика рентгеновской дифракции, а θ положение пика (угол) на дифрактограмме. Для расчета предела текучести методом XRD изначально производилась съемка спектра для недеформированного микропровода, затем провод изгибали до тех пор, пока его деформация не перешла из зоны упругости в зону пластичности. После достижения границы зоны упругой деформации проводилась повторная запись XRD спектра, где по смещению положения линии (002) рассчитывалось значение предела текучести для гадолиниевого микропровода. Это означает, что переход в режим пластической деформации не вносит дополнительных изменений в среднее значение межатомных расстояний и не приводит к изменению намагниченности и МКЭ в исследуемых микропроводах гадолиния в тех пределах деформации, которые использовались в наших опытах.

4.2.3. Влияние механических напряжений на магнитокалорический эффект в гадолиниевых микропроводах

Значение МКЭ определялось по изменению магнитной части энтропии ΔS_M , которая зависит от производной намагниченности по температуре, суммируемой при разных полях до текущего конечного значения. Эта связь устанавливается соотношением Максвелла (выражение 4.4).

По выражению (4.4), аналогично гадолиниевым пленкам, были рассчитаны изменения магнитной части энтропии для недеформированного и деформированного микропровода гадолиния. Зависимости магнитной части энтропии от температуры в недеформированном микропроводе (**рисунок 4.25 а**) и деформированном микропроводе с относительной деформацией изгиба 0.6% (**рисунок 4.25б**) в магнитном поле $H = 4$ Тл отличаются по форме

боковым пиком в области низких температур. Данный боковой низкотемпературный пик ослабевает в деформированном микропроводе [163].

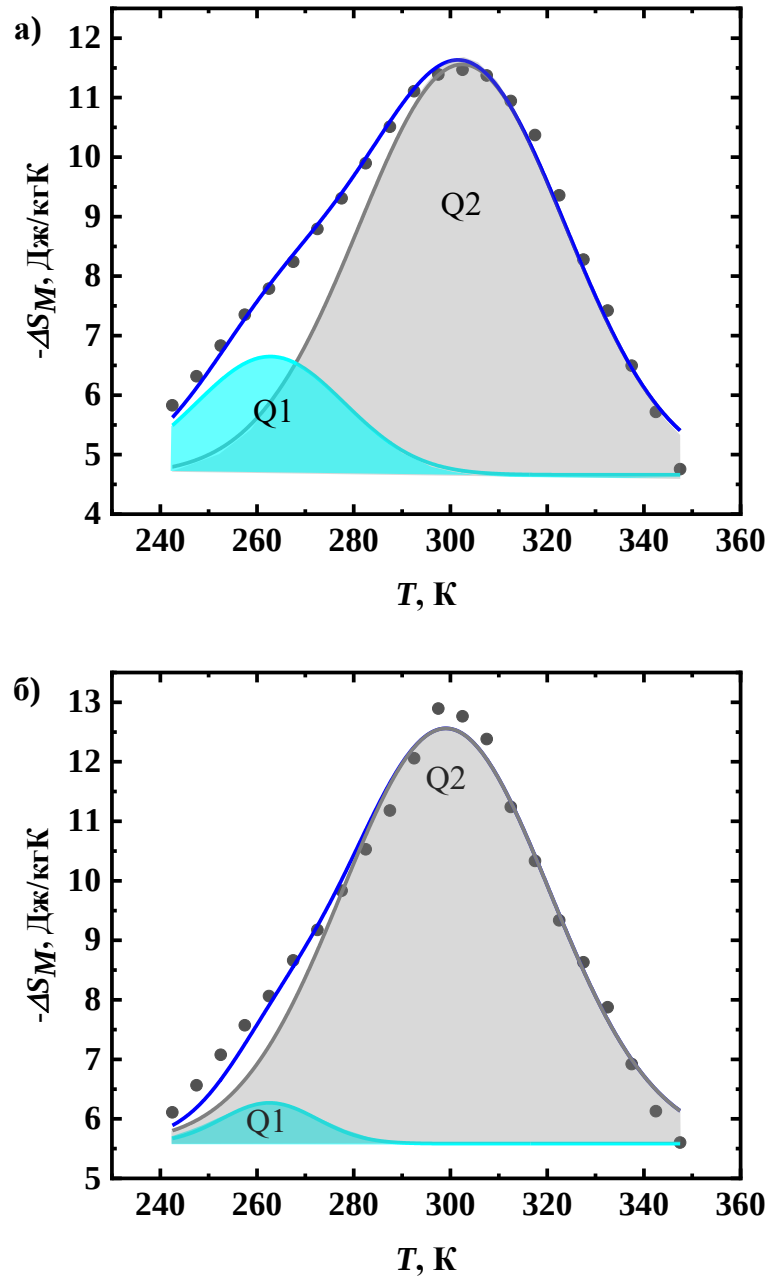


Рисунок 4.25. Температурные зависимости магнитной части энтропии до деформации (а), после деформации (б). Сплошные линии показывают аппроксимацию функциями Гаусса, штриховые линии показывают гауссианы, используемые в аппроксимации.

Для количественной оценки изменений магнитной энтропии, вызванных деформацией, зависимости $\Delta S_M(T)$ были разложены на две гауссовы функции с центрами при $T_{c1} \sim 260$ К и $T_{c2} \sim 300$ К, которые соответствуют спин-переориентационному переходу и переходу ферромагнетик-парамагнетик.

Интегральные амплитуды (площади) соответствующих пиков МКЭ были обозначены как Q_1 и Q_2 , которые представляют собой количество тепла, выделяемого в каждом из циклов МКЭ. **Рисунок 4.25** показывает, что после деформации гауссова компонента Q_1 значительно уменьшается, в то время как компонента Q_2 немного увеличивается. Параметры, полученные путем аппроксимации функциями Гаусса, представлены в **таблице 4.3**, где ΔT_1 и ΔT_2 соответствуют ширине пиков.

Таблица 4.3. Параметры аппроксимации гауссовыми функциями температурных зависимостей магнитной части энтропии в поле $H = 4$ Тл.

	T_{c2}, K	T_{c1}, K	$\Delta T_2, K$	$\Delta T_1, K$	$Q_2, Дж$	$Q_1, Дж$
Недеформированный $\varepsilon = 0 \%$	302.7	262.8	42.5	30.4	315.1	87.9
Деформированный ε $= 0.6 \%$	297.4	262.5	46.5	19.8	397.3	16.3

Увеличение упругой деформации усиливает МКЭ, тогда как переход в режим пластической деформации перестает влиять на МКЭ. В микропроводах наблюдается два пика МКЭ с максимумами при разных температурах. При 260 К МКЭ связан со спин-переориентационным переходом, а при 290 К МКЭ возникает из-за перехода между ферромагнитным и парамагнитным состояниями. Увеличение деформации или магнитного поля приводит к перераспределению интенсивностей МКЭ Q_1 и Q_2 в пользу перехода при 290 К. Деформация вызывает магнитную анизотропию, подавляя спин-переориентационный переход и соответствующий ему МКЭ части Q_1 . Одновременно деформация усиливает переход из ферромагнитного в парамагнитное состояние, увеличивая соответствующую часть магнитной

энтропии Q_2 .

Разложение на две функции гаусса всех полученных зависимостей $\Delta S_M(T)$, как это было показано на **рисунке 4.25**, позволило получить полевую зависимость Q_2/Q_1 и зависимость Q_2/Q_1 от изгибной деформации (**рисунк 4.26**).

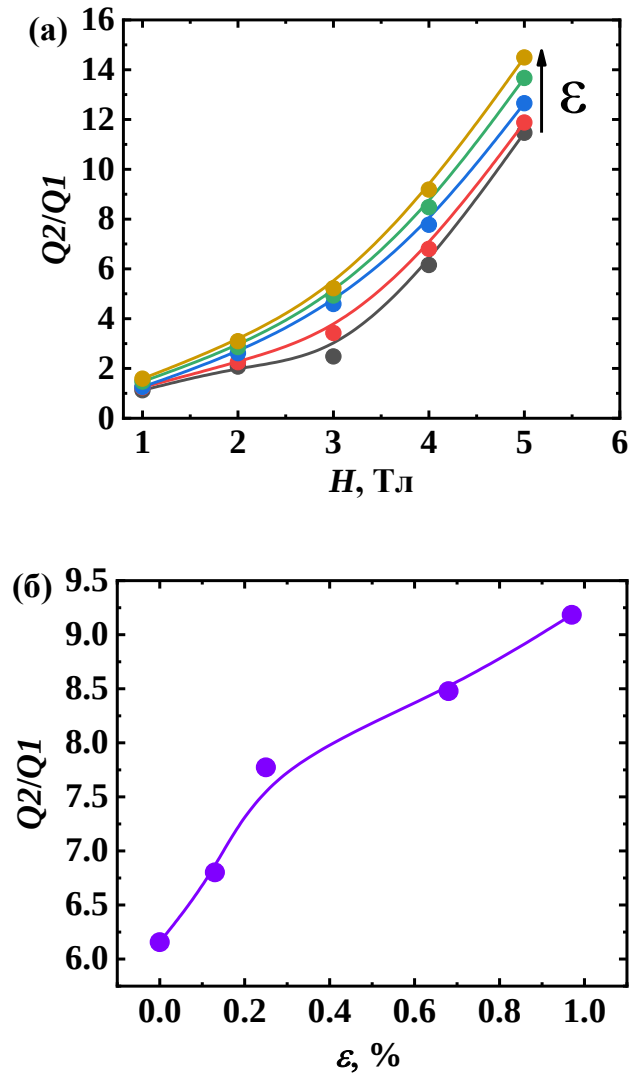


Рисунок 4.26. (а) Полевая зависимость отношения Q_2/Q_1 для различных значений изгибной деформации, (б) зависимость отношения Q_2/Q_1 от изгибной деформации в магнитном поле $H = 4$ Тл.

Из **рисунка 4.26** можно определить перераспределение Q_1 и Q_2 между МКЭ при 260 К и МКЭ при 300 К. Видно, что количество тепла Q_1 уменьшается в пользу увеличения Q_2 по мере увеличения деформации или

магнитного поля.

Помимо влияния на величину магнитного момента и изменения магнитной энтропии, деформации могут также влиять на положение спин-переориентационного перехода, как показано в работе [166]. В недеформированном Gd спин-переориентационный переход наблюдался в диапазоне 220-240 К [167,168]. Повышение температуры спин-переориентационного перехода можно объяснить влиянием внешних деформаций на модуль упругости C_{33} [169]. В работах [170, 171] деформация привела к изменению параметров решетки и изменению типа решетки с гексагональной плотноупакованной (ГПУ) на моноклинную Gd.

4.3. Выводы к главе 4

Проанализированы зависимости значений МКЭ и относительной мощности охлаждения (RCP) от толщины пленки Gd ($t = 100$ нм и 300 нм) и ориентации подложки MgO (100), (110) и (111). Изменение ориентации подложки, которое приводит к изменению разницы параметров решетки пленки гадолиния и подложки MgO, и как следствие механическим напряжениям в пленке гадолиния приводят к следующим изменениям МКЭ: с ростом напряжений на интерфейсе увеличивается прирост магнитной энтропии, увеличивается ширина максимума энтропии, а также величина RCP , значение которой 394 ± 1 Дж/кг в образце Gd ($t = 100$ нм) на подложке MgO (111) близко к значению 400 Дж/кг для объемных образцов в магнитном поле 5 Тл.

В пленках гадолиния присутствует метастабильная f_{cc} фаза, которая способствует росту намагниченности ниже 50 К. Растягивающие механические напряжения, создаваемые подложкой MgO в ее различных ориентациях, передаются через демпфирующий слой W в слой Gd. Эти напряжения ~ 0.2 ГПа меньше предела текучести гадолиния и не создают пластической деформации и остаточных изменений в ферромагнитном слое в структуре MgO/W/Gd/W. Механические напряжения в пленке гадолиния увеличивают значение производной dM/dT в окрестности точки Кюри, что может быть полезным для регулировки магнитной части энтропии в изотермическом процессе намагничивания. Установлено, что спиновое упорядочение в гадолиниевых пленках является двумерным, что описывается моделью Изинга с соответствующими критическими коэффициентами $\beta = 0.325$ $\gamma = 1.24$.

В микропроводах гадолиния наблюдается механомагнитный эффект, который заключается в изменении намагниченности при упругой деформации. Изменение магнитного момента не связано с изменением формы образца и

поля размагничивания при изгибе, поскольку при однородном растяжении наблюдается такой же эффект. Наблюдаемый механомагнитный эффект является четным по деформации, что говорит о том, что мозаика остаточных случайных внутренних напряжений разного знака в быстрозакаленных микропроводах способна изменять намагниченность и МКЭ в них без внешней нагрузки.

В гадолиниевых микропроводах механическая деформация влияет на два типа МКЭ. При 260 К МКЭ связан со спин-переориентационным переходом, а при 290 К МКЭ возникает из-за перехода между ферромагнитным и парамагнитным состояниями. Увеличение деформации или магнитного поля приводит к перераспределению интенсивностей МКЭ в пользу перехода при 290 К. Деформация вызывает магнитную анизотропию, подавляя спин-переориентационный переход и соответствующий ему МКЭ. Одновременно деформация ускоряет переход из ферромагнитного в парамагнитное состояние, увеличивая соответствующую часть магнитной энтропии.

Сочетание магнитокалорического эффекта с механокалорическим эффектом может быть использовано для совершенствования цикла охлаждения в гадолиниевых структурах, в которых механическая деформация может служить дополнительным фактором, улучшающим параметры гибридной холодильной машины.

Глава 5. Спиновые переходы и обменное взаимодействие в пленках гольмия

5.1. Типы спинового упорядочения и магнитная фазовая диаграмма

Монокристаллы и тонкие пленки гольмия являются очень привлекательными объектами для изучения в физике магнетизма. Гольмий проявляет самые разные спиновые структуры с неожиданными магнитными свойствами и переходами между ними. Это уникальный редкоземельный металл (РЗМ), обладающий веерной, геликоидальной, ферромагнитным и другими типами спинового упорядочения в гексагональной кристаллической решетке. Фундаментальные причины происхождения конкурирующих несоизмеримых и хиральных спиновых фаз в гольмии обсуждалось во многих работах [88, 96-99]. Магнитная анизотропия границы раздела, поверхностная анизотропия и влияние механических напряжений в тонких пленках Но делают ситуацию еще более сложной по сравнению с объемными образцами [56, 89, 100-102]. В пленках Но все эти факторы имеют большее значение, чем, в объемных образцах, и они вызывают значительную модуляцию обменного взаимодействия, чувствительного к малым изменениям межатомного расстояния.

Обычно в центре внимания находятся стационарные спиновые состояния объемного монокристаллического Но. Все эти состояния хорошо известны в литературе [56, 88, 89, 96-102]. Изменение толщины слоя Но и механические деформации приводят к сильному изменению карты спиновых состояний, представленной в координатах, поле-температура. В данной части диссертационной работы будут рассмотрены три известных стационарных спиновых состояния, известных для объемного гольмия, но проявляющиеся в пленках в наших опытах (рисунок 5.1).

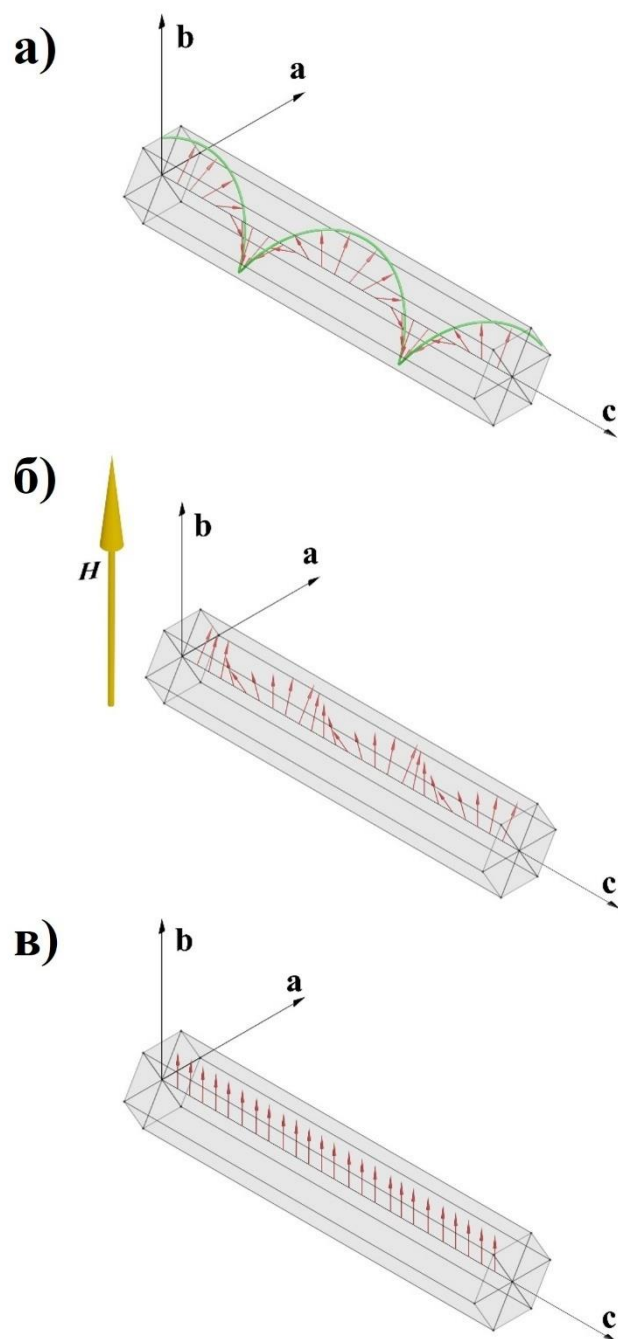


Рисунок 5.1. Схемы спиновых состояний Helix (а), Fan (б) и Ferromagnetic (в) в hcp-решетке пленки Ho с кристаллографической осью c перпендикулярной плоскости пленки согласно данным нейтронографии [88].

Проблема, которую мы рассматриваем, заключается в динамическом переходе между ферромагнитной (FM) и геликоидальной (Helix) спиновыми конфигурациями. Можно предположить, что этот переход ограничен потенциальным барьером, высота которого контролируется энергиями

магнитных анизотропий, приписываемых состояниям FM и Helix. Спонтанные и стимулированные магнитным полем переходы между этими состояниями интересны тем, что определяют эффективность цикла магнитокалорического охлаждения, а также способность гетероструктур спинтроники, содержащих Но, переключаться между своими стабильными магнитными состояниями и влиять на динамические свойства устройств.

Известны два стандартных метода выявления и анализа спиновых переходов. Первый - анализ магнитной восприимчивости, действительная и мнимая части которой всегда являются чувствительными индикаторами ферромагнитного-парамагнитного и спин-ориентационных переходов. Магнитную восприимчивость обычно измеряют в переменном магнитном поле (переменное поле) на частотах 1 - 10000 Гц. Этот метод чувствителен к относительно быстрым процессам $\sim 1 - 10$ мс, характеризующим зарождение и расширение обращенных магнитных доменов, облегчаемых депиннингом и скользящим распространением доменных стенок. Другой канал магнитной релаксации - относительно медленный ~ 100 с. Он соответствует ползучести доменных стенок и обратимой намагниченности зерен. Эти процессы можно охарактеризовать, регистрируя зависимость магнитного момента образца от времени после резкого переключения величины внешнего магнитного поля.

В серии экспериментов, посвященных анализу "медленной" (дольше 1 мин) магнитной релаксации, постоянное магнитное поле переключалось от начального значения $H_0 = 20$ кЭ, превышающего поле насыщения H_S , до переменного значения H_1 . Схема эксперимента с зарисовкой временной зависимости магнитного поля и соответствующего отклика магнитного момента приведена на **рисунке 5.2** [172].

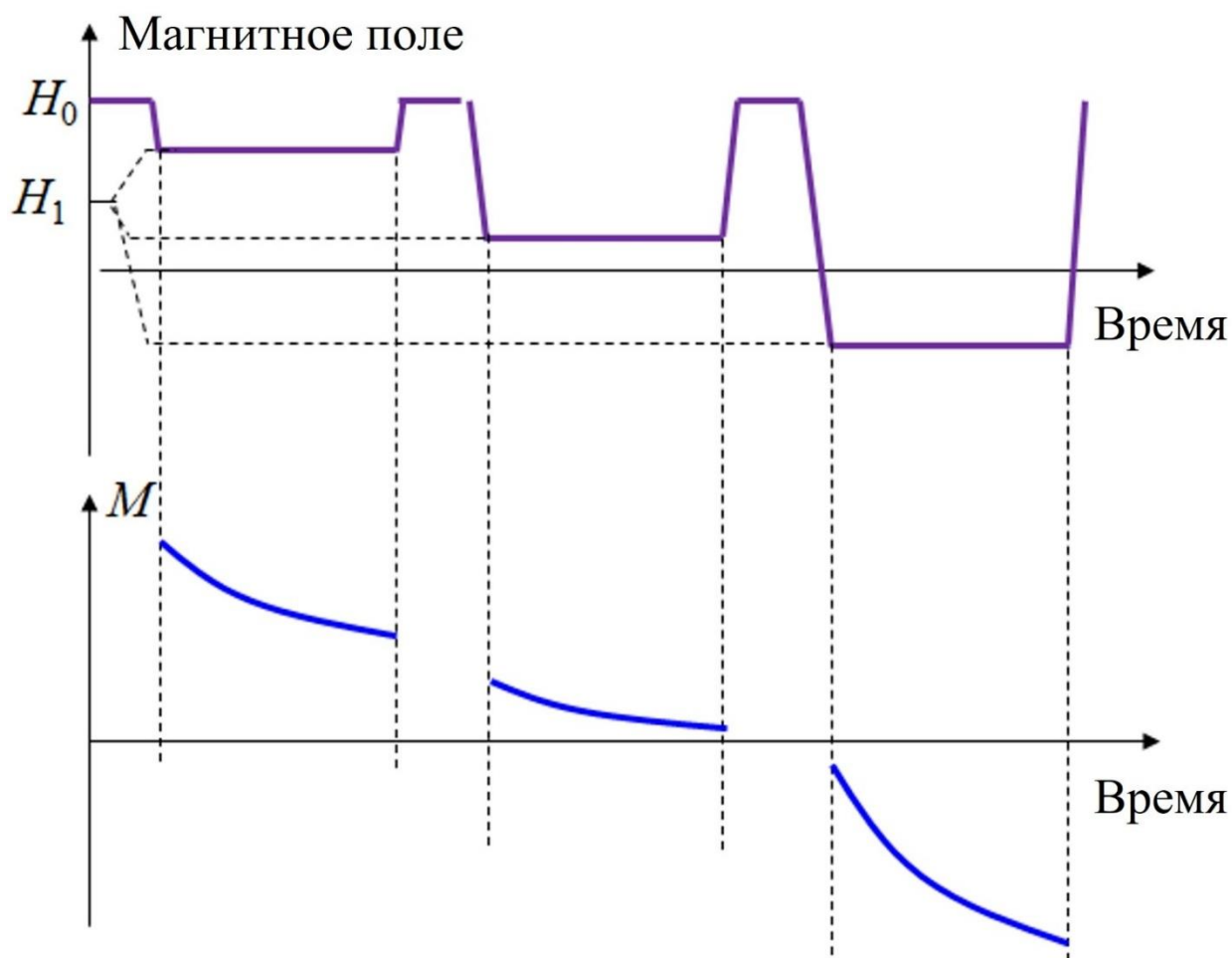


Рисунок 5.2. Схемы последовательности включения магнитного поля и отклика намагниченности в экспериментах по определению характеристик магнитного постэффекта. Образец выдерживался в положительном магнитном поле H_0 , превышающем поле насыщения, после чего магнитное поле переключалось на H_1 и регистрировалась временная зависимость $M(t)$. Эксперименты повторялись при различных полях H_1 . Время переключения поля составляло 20-60 сек.

Прежде всего были получены температурные зависимости магнитного момента, записанные при различных магнитных полях (**рисунок 5.3**). Каждая из этих зависимостей была записана при постоянном магнитном поле различной величины в диапазоне 0.5 - 40 кЭ в режиме нагрева после охлаждения образца от 2 К до 300 К в нулевом поле. На этих зависимостях были обнаружены три особенности (показаны стрелками на **рисунке 5.3**)

[172]. Критические температуры $T_1 \sim 30$ К, $T_2 \sim 80$ К и $T_3 \sim 120$ К соответствуют магнитным переходам, сопровождающимся изменением спиновой структуры пленки Но. С увеличением внешнего постоянного магнитного температуры T_1 и T_2 становятся выше, а T_3 , наоборот, уменьшается. Температуры T_1 и T_3 близки к известным температурам Кюри и Нееля в объемном гольмии [99] .

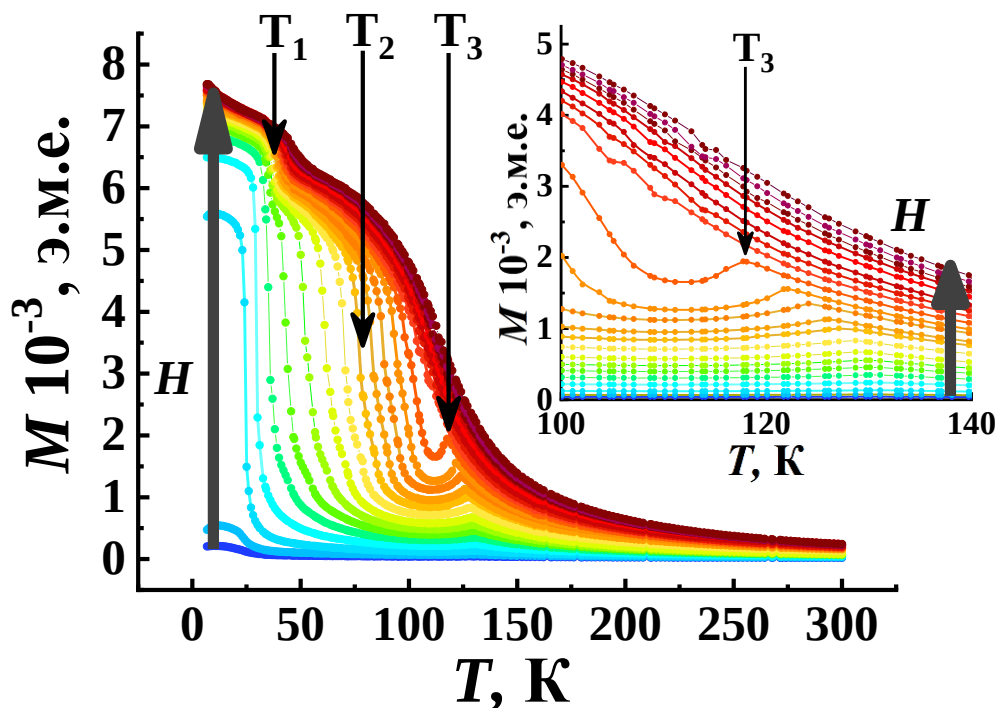


Рисунок 5.3. Температурные зависимости магнитного момента пленки Но, записанные при нагреве образца в постоянном магнитном поле $H = 0.5 - 40$ кЭ. Серые стрелки указывают направление увеличения внешнего магнитного поля. Зависимости $M(T)$ в окрестности температуры Нееля 131 К показаны на вставке. Черными стрелками указаны температуры спиновых фазовых переходов.

Используя три критические температуры и их зависимости от магнитного поля, мы построили фазовую диаграмму в координатах $H(T)$ для пленки Но (**рисунок 5.4**). В соответствии с литературными данными [99] , каждой области на этой диаграмме были присвоены соответствующие магнитные фазы. Так, температура T_1 (желтые символы на **рисунке 5.4**) разделяет магнитные состояния ферромагнетика и веерного состояния; T_2

(зеленые символы) разделяет ферромагнетик-геликоид, все-геликоид и геликоид-спин-скользящее (spin-slip) состояния, температура T_3 (синие символы) разделяет геликоидальное и спин-скользящее состояния. Выше температуры Нееля $T_N = 131$ К образец переходит в парамагнитное состояние [56,100].

Таким образом, имеется температурный диапазон, в котором существует геликоидальное состояние. Высокотемпературная граница соответствует температуре Нееля $T_{\text{helix-MAX}} \sim 140$ К, выше которой состояние образца становится парамагнитным. Самая низкая температура, при которой существует геликоидальное состояние, - $T_{\text{helix-MIN}} \sim 18$ К. Ниже этой температуры образец находится в ферромагнитном состоянии, и в постоянном поле не обнаруживаются промежуточные стабильные магнитных состояния.

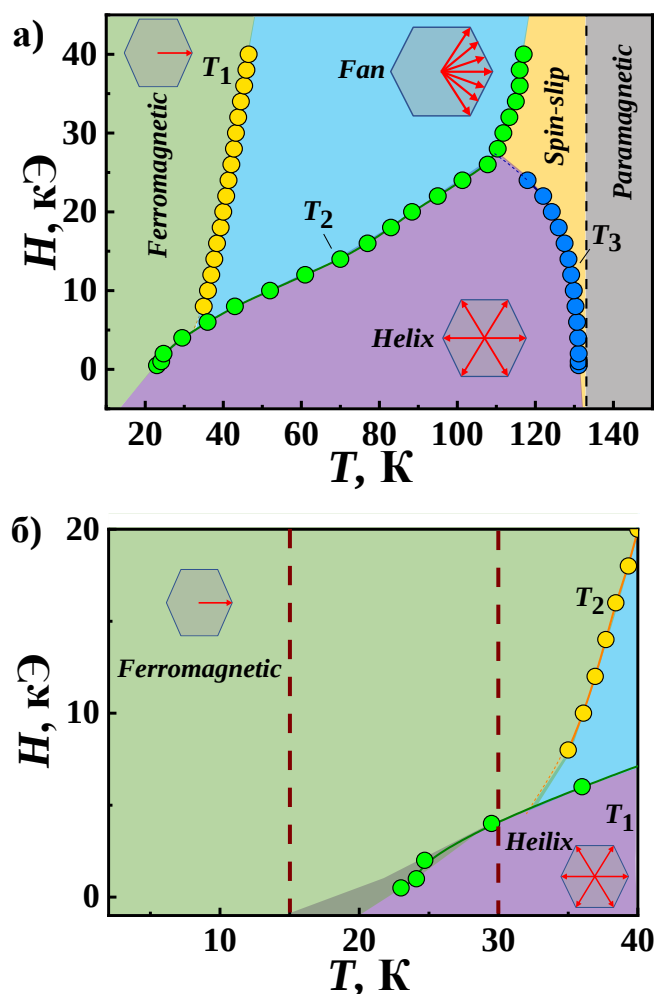


Рисунок 5.4. (а) Магнитная фазовая диаграмма образца пленки Но, полученная с помощью СКВИД-магнитометрии в постоянном поле. Пунктирными линиями обозначена температура Нееля. (б) Фрагмент H - T диаграммы в диапазоне полей и температур, где измерялась магнитная восприимчивость переменного тока. Вертикальные пунктирные линии указывают диапазоны полей и температур, в которых анализировались релаксационные процессы.

Рассмотрим более подробно переход ферромагнетика в геликоид в области низких температур. Эволюция петли гистерезиса намагниченности в интервале температур 2 К - 40 К показана на **рисунке 5.5**. При $T = 2$ К наблюдается единственная петля гистерезиса с центром в нулевом поле. Повышение температуры приводит к постепенному уменьшению коэрцитивной силы от 380 Э при 2 К до ~ 100 Э при 18 К (**рисунк 5.5а**). При

более высоких температурах форма петли гистерезиса меняется, и вместо одной петли гистерезиса с центром в нулевом поле наблюдаются две боковые подпетли, симметрично центрированные в положительном и отрицательном поле. Петля магнитного гистерезиса образца при температурах выше 19 К уже содержит два перехода (**рисунок 5.5**), когда поле меняется от +20 кЭ до -20 кЭ. Первый переход проявляется в отрицательных полях, а второй в положительных. Эти переходы соответствуют переходу ферромагнетик-геликоид-ферромагнетик при соответствующих температурах согласно карте магнитных фазовых состояний H - T (**рисунок 5.4**). Центры боковых подпетлей смещаются к более высоким полям с ростом температуры. Это соответствует низкотемпературной ветви (20 К - 40 К) перехода ферромагнетик – геликоид (**рисунок 5.4б**). Таким образом, мы можем обнаружить переход ферромагнетик – геликоид, измеряя магнитный момент образца. Можно ожидать, что измерение магнитной восприимчивости и магнитной вязкости в диапазоне полей, соответствующих этим боковым подпетлям, будет сопровождаться особенностями.

Важным вопросом является выявление метастабильных магнитных фаз, обладающих динамическим поведением намагниченности, а также определение времени релаксации геликоида, когда условия способствуют переходу из ферромагнитной фазы. Длительность развертки поля при записи петель $M(H)$ составляла ~ 10 мин для каждой ветви. Гистерезисное поведение обоих переходов ферромагнетик-геликоид и геликоид-ферромагнетик указывает на то, что скорость развертки магнитного поля была слишком быстрой, чтобы обеспечить изотермический переход ферромагнетик-геликоид без гистерезиса. Таким образом, ширина боковых подпетлей гистерезиса указывает на задержку при переходе ферромагнетик – геликоид. Соответствующая метастабильная фаза с динамическим поведением обратного намагничивания присутствует в образце при изменении поля.

5.2. Магнитная восприимчивость в переменном магнитном поле, как индикатор спиновых переходов

На **рисунках 5.5б**, в представлены зависимости $M(H)$ и $dM/dH(H)$, записанные в магнитном поле, изменяющемся от +20 кЭ до -20 кЭ. В этом диапазоне полей при 30 К происходят два перехода: от ферромагнетика к геликоиду при поле +4 кЭ и от геликоида к ферромагнитному состоянию в поле -7 кЭ (**рисунок 5.5б**) [172]. Цветными областями показаны диапазоны полей магнитных переходов в пленке: от 5.4 кЭ до 2.5 кЭ и от -5.2 кЭ до -8.1 кЭ. Магнитная восприимчивость dM/dH имеет два пика, соответствующих этим диапазонам полей (**рисунок 5.5в**). Ширины пиков, отмеченные цветом на **рисунке 5.5в**, характеризуют диапазоны магнитных полей, в которых происходит фазовое превращение при заданной скорости нарастания магнитного поля dH/dt .

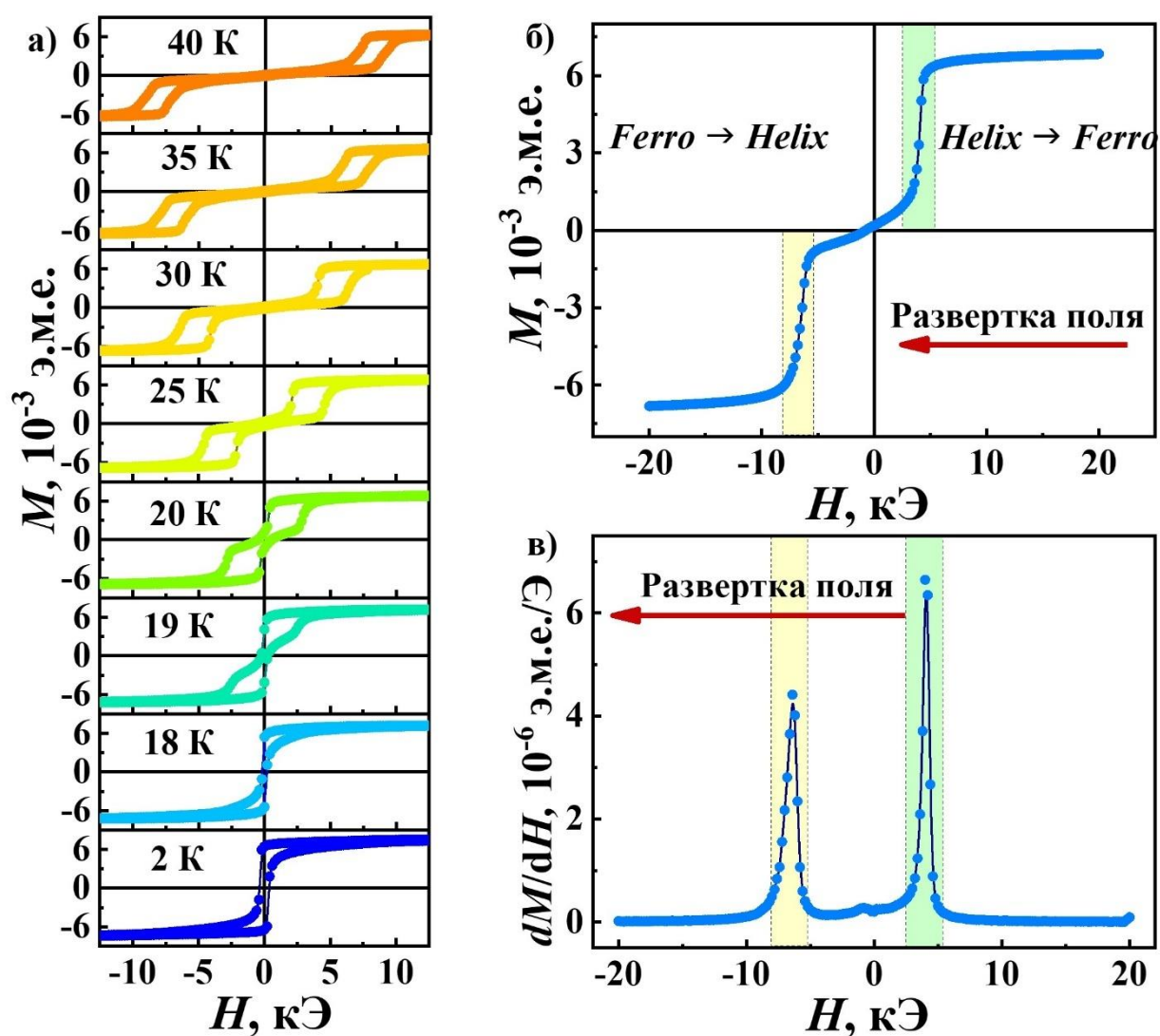


Рисунок 5.5. Петли гистерезиса в пленке Но, записанные при изменении магнитного поля. (а) Полевые зависимости магнитного момента пленки Но при различных температурах в диапазоне от 2 К до 40 К; (б) Зависимость $M(H)$, записанная при температуре 30 К; (в) Зависимость (dM/dH) от магнитного поля H , полученная при температуре 30 К. Все зависимости на рисунке б) и в) получены при уменьшении поля. Цветными областями обозначены диапазоны полей, соответствующие магнитным переходам.

Аналогичные эксперименты были проведены при температурах 18 К - 30 К, соответствующих диапазону температур перехода ферромагнетик-геликоид. На **рисунке 5.6а** представлена серия кривых $M(H)$, а на **рисунке 5.6б** - соответствующие полевые зависимости производных dM/dH , записанных

при убывающей развертке поля. Если при 18 К наблюдается только один переход, то при 20 К выделяются два перехода. Можно отметить, что зависимость $dM/dH(H)$ асимметрична. Пик, соответствующий переходу ферромагнетик-геликоид, всегда имеет более высокую амплитуду по сравнению с пиком, соответствующим переходу из геликоидального состояния обратно в ферромагнитное состояние (рисунк 5.6б). Это может указывать на различия в динамике перемангничивания при этих двух переходах.

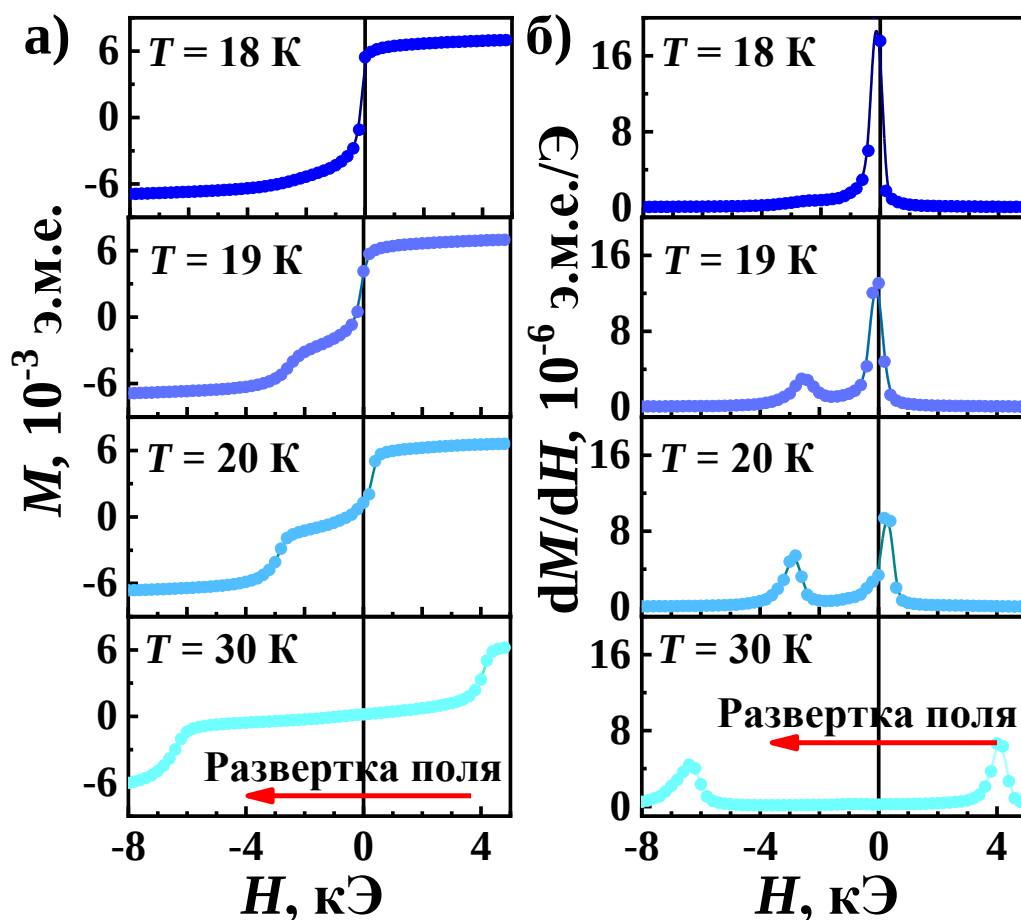


Рисунок 5.6. Зависимости $M(H)$ (а) и магнитной восприимчивости, полученной дифференцированием (б) при нисходящей развертке поля (направление развертки показано стрелкой) при 18 К, 19 К, 20 К и 30 К в постоянном поле.

Следующая серия экспериментов была проведена в переменном магнитном поле. Действительная и мнимая части магнитной восприимчивости

χ' и χ'' записывались в зависимости от температуры и магнитного поля. Температурная зависимость действительной части магнитной восприимчивости, записанная в нулевом постоянном поле, имеет особенности при тех же температурах $T_1 \sim 20$ К, $T_2 \sim 30$ К и $T_3 \sim 120$ К (рисунок 5.7а верхняя панель), что и на зависимостях $M(T)$, записанных в постоянном поле (рисунок 5.3). Мнимая часть восприимчивости в нулевом поле равна нулю во всем диапазоне температур (рисунок 5.7а нижняя панель).

На рисунке 5.7б приведены полевые зависимости действительной χ' и мнимой χ'' частей магнитной восприимчивости при $T = 18$ К. Одиночный пик на действительной части магнитной восприимчивости наблюдается при магнитном поле ~ -100 Э, что соответствует переходу ферромагнетик-геликоид при данной температуре. Однако на мнимой части магнитной восприимчивости отклика не обнаружено.

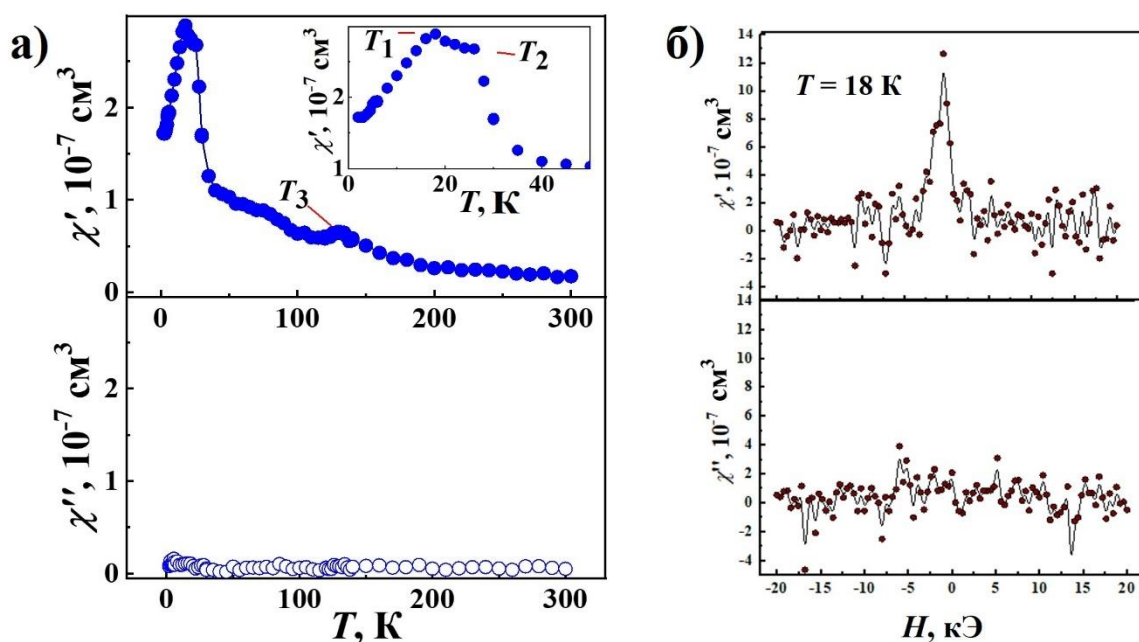


Рисунок 5.7. (а) Температурные зависимости действительной χ' и мнимой χ'' частей магнитной восприимчивости, записанные в нулевом постоянном магнитном поле; частота переменного магнитного поля $f_{AC} = 100$ Гц, амплитуда переменного магнитного поля $h_{AC} = 4$ Э. (б) Полевые зависимости действительной χ' и мнимой χ'' частей магнитной

восприимчивости, записанные при температуре 18 К; частота переменного магнитного поля $f_{AC} = 100$ Гц, амплитуда переменного магнитного поля $h_{AC} = 4$ Э.

5.3. “Медленные” релаксационные процессы и магнитная вязкость

Следующая серия экспериментов была посвящена исследованию сравнительно “медленных” > 10 -100 с релаксационных процессов, которые измерялись прямым методом записи динамики изменения магнитного момента во времени при резком переключении постоянного поля от большего значения к меньшему. Для анализа динамики намагниченности, сопровождающей эти переходы, использовали переключение магнитного поля (**рисунок 5.8а**) и регистрировали серию временных зависимостей магнитного момента в диапазоне температур от 18 К до 30 К, где ожидался переход ферромагнетик- геликоид (**рисунок 5.9**) [172].

Магнитное поле H_0 прикладывалось перед записью каждой временной зависимости, чтобы поддерживать начальную намагниченность пленки близкую к насыщению $M = +M_S$. Затем магнитное поле переключалось на поле H_1 , близкое к полю переключения намагниченности, оцененному из петли $M(H)$ при соответствующей температуре, и регистрировалась временная зависимость намагниченности $M(t)$. Типичная кривая релаксации $M(t)$ показана на **рисунке 5.8б**.

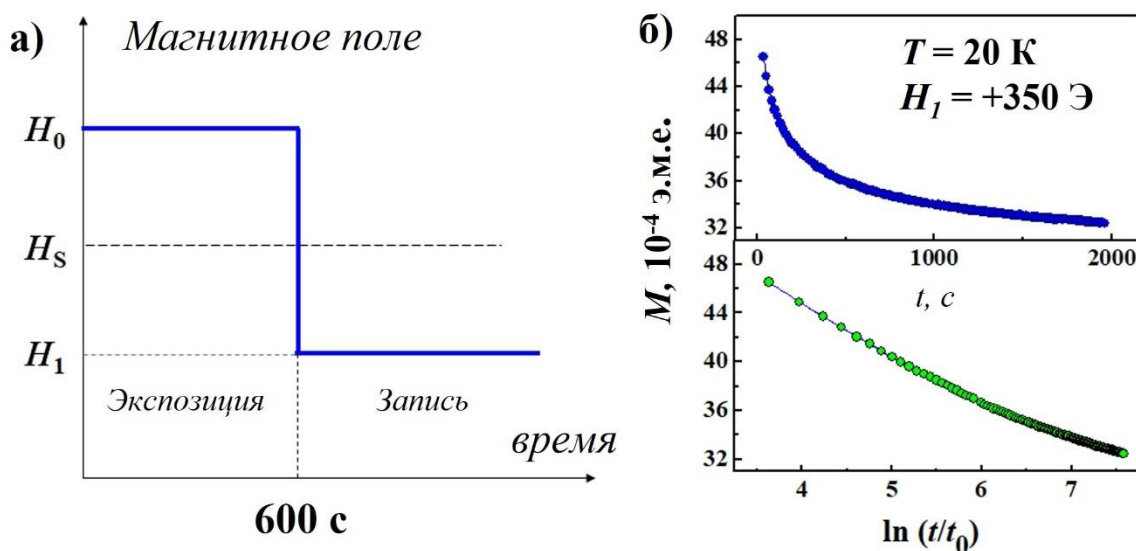


Рисунок 5.8. (а) Схема переключения магнитного поля для записи временных зависимостей магнитного момента, (б) Временная зависимость магнитного момента, зарегистрированная при $T = 20$ К в поле $H_1 = +350$ Э, после переключения от значения $H_0 = 10$ кЭ. Верхняя панель - исходные данные. Нижняя панель - линеаризация зависимости $M(t)$ в полулогарифмическом масштабе, где $t_0 = 1$ с.

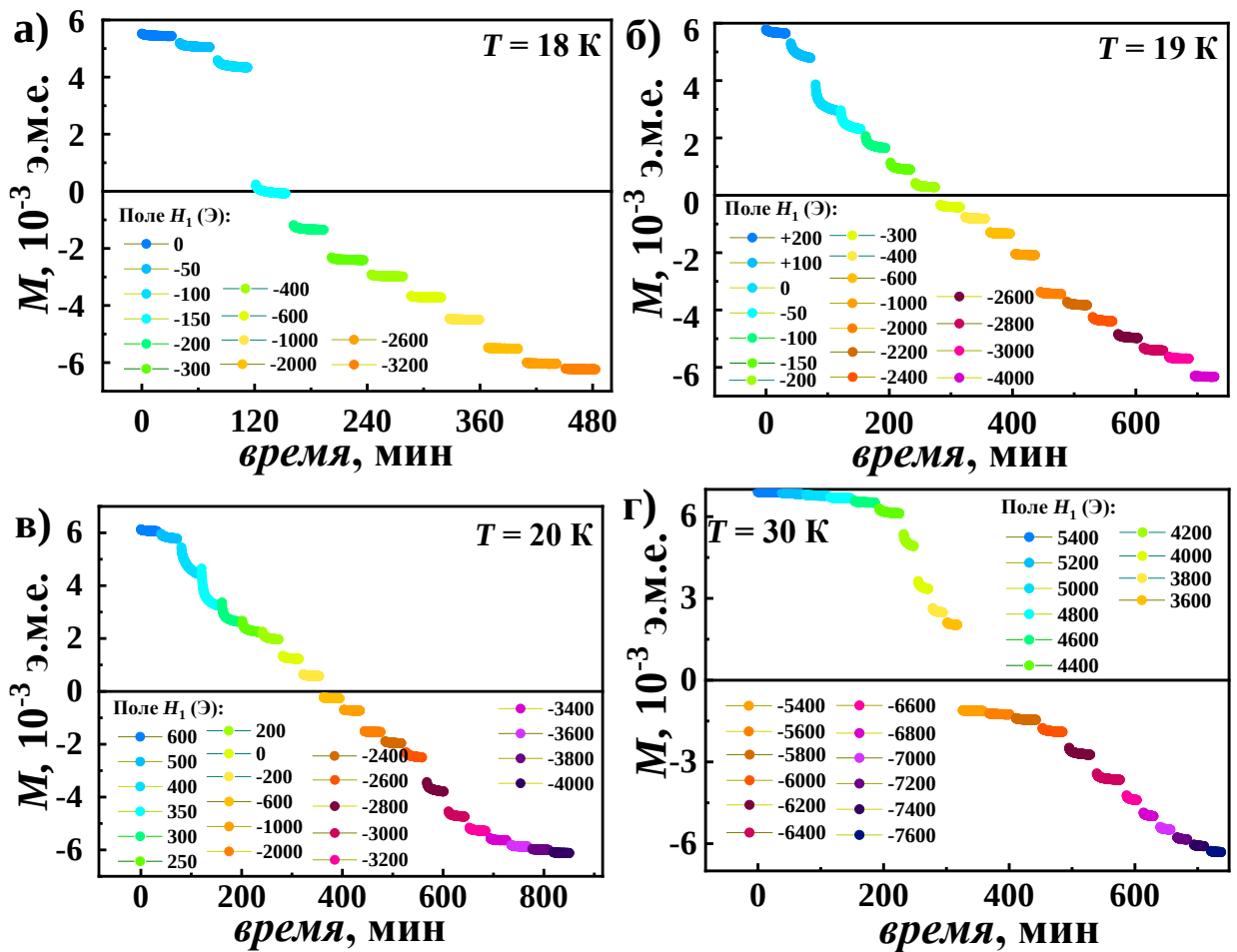


Рисунок 5.9. Серия кривых магнитной релаксации, записанных при 18 К (а), 19 К (б), 20 К (в) $T = 30$ К (г), в последовательности полей, показанной на рисунке 5.2.

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

$$M(t, H_1) = M_{(0)}(H_1) + S \ln(t/t_0), \quad (5.1)$$

где $M_{(0)}$ - начальная намагниченность, зафиксированная при стабилизации магнитного поля на уровне H_1 , S - магнитная вязкость, $t_0 = 1$ с - постоянная времени для нормализации аргумента под логарифмом в безразмерные единицы. Была выявлена линеаризация зависимости $M(t)$ в полулогарифмических координатах в диапазоне температур 18 К - 30 К (рисунок 5.8). Логарифмическая временная зависимость магнитного момента

характерна для ферромагнетиков с равновероятным распределением амплитуд потенциальных барьеров, ограничивающих обратное намагничивание [173]. Такой спектр распределения барьеров характерен для поликристаллических образцов, содержащих множество структурных дефектов.

На **рисунке 5.10** приведены наборы кривых $M(t)$, записанных при 18 К - 30 К в магнитных полях, близких к полям перехода при соответствующих температурах. Чередующиеся изменения наклона на этих зависимостях соответствуют эволюции магнитной вязкости с полем H_1 . При 18 К наблюдается только один максимум. При более высоких температурах существуют два диапазона магнитного поля, в которых наблюдается два максимума магнитной вязкости. Это хорошо согласуется с величинами максимумов на магнитной восприимчивости при соответствующих температурах.

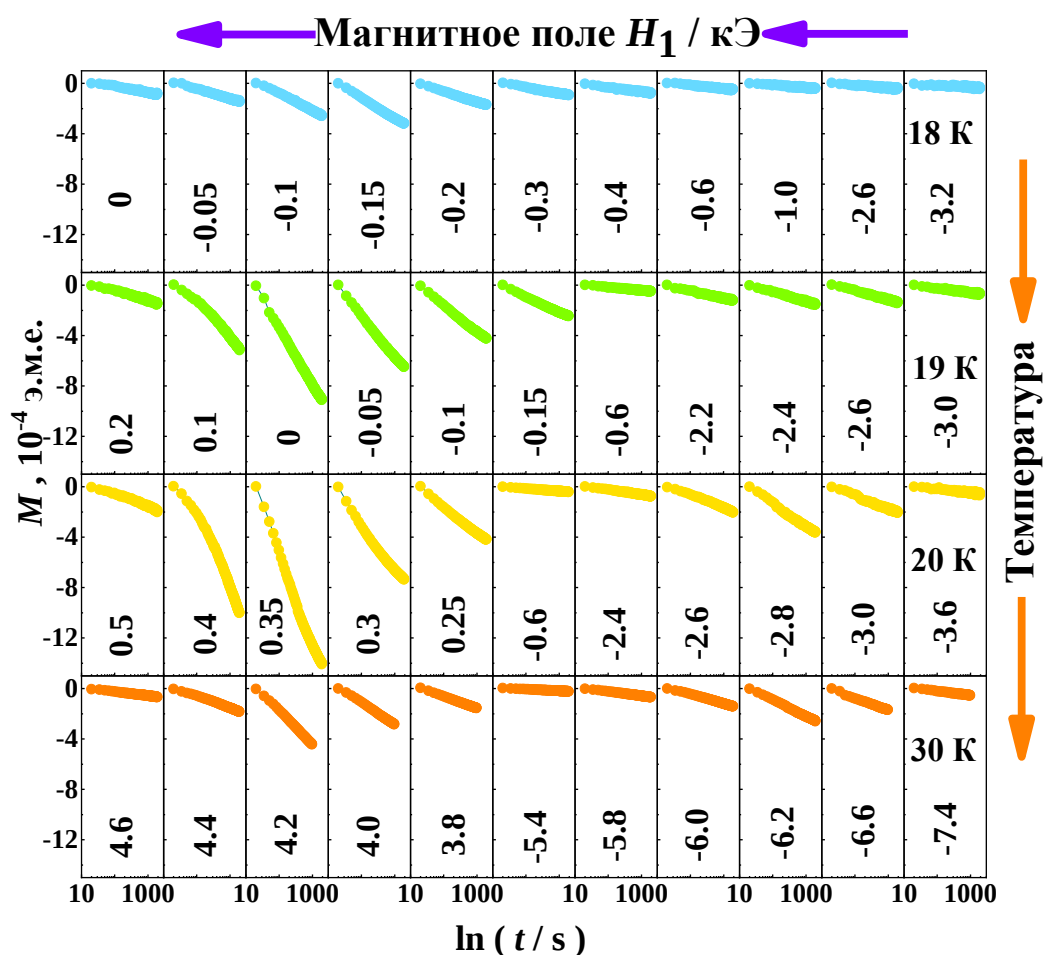


Рисунок 5.10. Серия временных зависимостей магнитного момента, записанных при различных магнитных полях H_1 и температурах T . Четыре ряда в серии соответствуют температурам 18 К, 19 К, 20 К и 30 К, соответственно. Магнитное поле H_1 показано в килоЭрстедах. Наибольшие изменения намагниченности со временем наблюдаются при $T = 20$ К, что соответствует переходу ферромагнетик-геликоид.

Полученные зависимости на **рисунке 5.10** позволили рассчитать магнитную вязкость, соответствующую каждому полю. Зависимости магнитной вязкости от магнитного поля при различных температурах сравниваются с изменениями магнитной восприимчивости на **рисунке 5.11**.

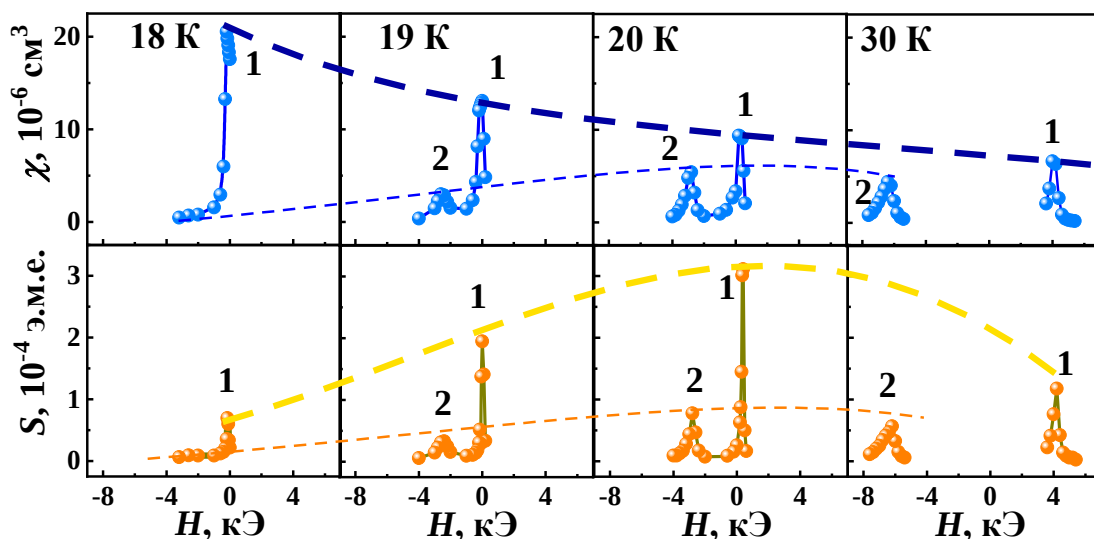


Рисунок 5.11. Зависимости магнитной восприимчивости в переменном поле (верхние панели) и магнитной вязкости (нижние панели) от магнитного поля H_1 . Данные оценены по петлям $M(H)$ и зависимостям $M(t)$, зарегистрированным при температурах 18 К - 30 К. Переходы обозначены цифрами: 1 - ферромагнетик-геликоид, 2 - геликоид-ферромагнетик.

Наблюдается хорошее соответствие между диапазонами магнитного поля, в пределах которых наблюдаются "пики" магнитной вязкости и магнитной восприимчивости. При фиксированной температуре наблюдается хорошая корреляция между магнитной вязкостью S и статической магнитной восприимчивостью dM/dH (**рисунок 5.12а**). Увеличение значения магнитной вязкости S всегда сопровождается увеличением dM/dH :

$$S(H)_{T=\text{const}} \sim \chi(H)_{T=\text{const}} \quad (5.2)$$

Однако при увеличении температуры корреляции между S и χ уже не существует (**рисунок 5.12б**). В частности, повышение температуры от 18 К до 30 К приводит к монотонному уменьшению пикового значения магнитной восприимчивости χ_{MAX} на зависимости $\chi(H)$. Однако пиковое значение S_{MAX} магнитной вязкости $S(H)$ впервые возрастает с температурой при 18 - 20 К, и затем уменьшается при дальнейшем повышении температуры до 30 К (**рисунок 5.12б**). Такое некоррелированное поведение S_{MAX} и χ_{MAX} с ростом

температуры наблюдается для перехода из ферромагнитной фазы в геликоидальную-фазу, что соответствует "правому" пику с большей амплитудой. При переходе от геликоидальной фазы обратно к ферромагнитной фазе (левый пик с меньшей амплитудой) S_{MAX} и χ_{MAX} по-прежнему хорошо коррелируют.

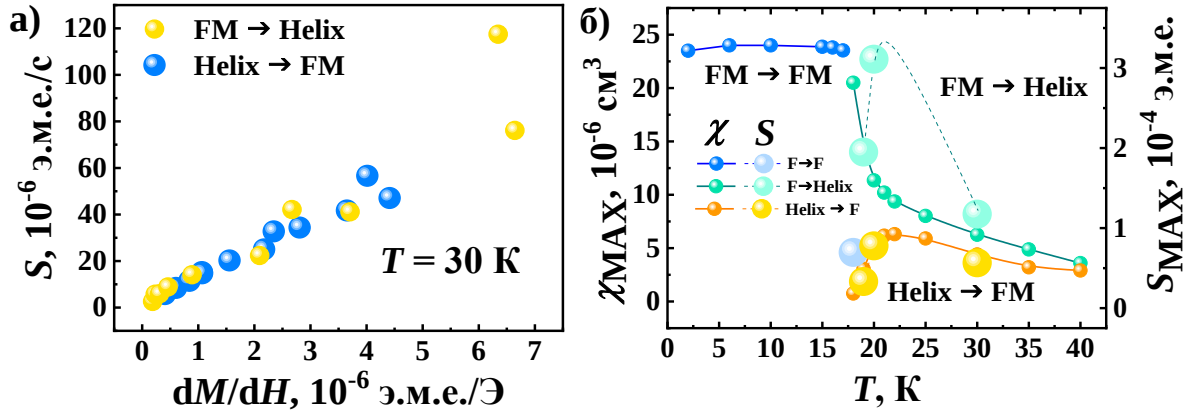


Рисунок 5.12. (а) Корреляция магнитной вязкости S и магнитной восприимчивости dM/dH . (б) Температурные зависимости пиковых значений магнитной восприимчивости χ_{MAX} (левая ось) и магнитной вязкости S_{MAX} (правая ось). Значения χ_{MAX} и S_{MAX} хорошо коррелируют для перехода геликоид-ферромагнетик, но для обратных переходов из ферромагнитной фазы в ферромагнитную фазу корреляция между этими величинами отсутствует.

Таким образом, рассматривая α как коэффициент пропорциональности при наличии корреляции между S и χ , условия этой корреляции для переходов ферромагнетик $\rightarrow$ геликоид и геликоид $\rightarrow$ ферромагнетик можно сформулировать следующим образом:

$$S(H, T)_{\text{Helix} \rightarrow \text{Ferro}} = \alpha \cdot \chi(H, T)_{\text{Helix} \rightarrow \text{Ferro}} \quad (5.3),$$

$$S(H, T)_{\text{Ferro} \rightarrow \text{Helix}} \neq \alpha \cdot \chi(H, T)_{\text{Ferro} \rightarrow \text{Helix}} \quad (5.4).$$

Некоррелированное увеличение магнитной вязкости наблюдается только для перехода ферромагнетик-геликоид и только в узком температурном интервале ~ 18 К - 20 К, соответствующем возникновению

геликоидального состояния в пленке. Отсутствие корреляции говорит об образовании нестабильных магнитных спиновых состояний (конфигураций), отличных от геликоидального, что приводит к увеличению числа каналов для перемагничивания, наблюдаемому, как повышенная магнитная вязкость в этом диапазоне температур.

Таким образом, все три характеристики (статическая магнитная восприимчивость, χ_{DC} , динамическая магнитная восприимчивость, χ_{AC} , и магнитная вязкость, S) претерпевают изменения в окрестности перехода ферромагнетик-геликоид. Каждая из них характеризует релаксационные процессы, сопровождающие магнитный фазовый переход в различных временных масштабах. Хотя все характеристики являются чувствительными индикаторами перехода, каждая из них содержит различную информацию о тонких особенностях релаксации между спиновыми состояниями в пленках гольмия, и температурные зависимости этих характеристик оказывается различным при переходе из геликоидальной в ферромагнитную фазу.

5.4. Типы обменных взаимодействий

Магнитные фазовые переходы между различными состояниями могут быть описаны с помощью критических индексов, определяемых из диаграммы Арротта [137]. Анализ спиновых конфигураций и метод Арротта основаны на молекулярной теории поля Вейсса, предполагающей прямую пропорциональность между собственным внутренним эффективным магнитным полем ферромагнетика и его намагниченностью. Однако оказалось, что этот метод может быть использован и тогда, когда теория Вейсса неприменима. При этом отличаются лишь постоянные коэффициенты, получив значение которых, можно определить тип магнитной упорядоченности и подходящую модель для обменного взаимодействия. Анализ магнитных фазовых переходов основан на уравнении Арротта, которое связывает намагниченность M и магнитное поле H [137]:

$$(H/M)^{1/\gamma} = \frac{(T-T_c)}{T_c} + \left(\frac{M}{M_0}\right)^{1/\beta}, \quad (5.5)$$

где γ и β - критические параметры, подлежащие определению и сравнению с их значениями для известных моделей обменного взаимодействия.

Поскольку метод Аррота основан на теории среднего поля Вейсса, в его основе лежит функция Ланжевена, которая связывает величину намагниченности с полем и температурой:

$$M = M_0 \tanh\left(\frac{\mu(H+NM)}{kT}\right). \quad (5.6)$$

Выражение (5.6) может быть представлено в виде разложения в ряд по степеням M/M_0 :

$$\frac{\mu H}{kT} + N \frac{\mu M}{kT} = \frac{M}{M_0} + \frac{1}{3} \left(\frac{M}{M_0}\right)^3 + \frac{1}{5} \left(\frac{M}{M_0}\right)^5 + \dots \quad (5.7)$$

Уравнение (5.5) получается из (5.7) при отбрасывании членов M/M_0 порядка выше третьего.

Например, в рамках модели среднего поля критические параметры равны $\beta = 0.5$, $\gamma = 1.0$ и определяются из зависимости $M(H)$, которая окажется прямой линией в координатах $M^2(H/M)$. Положительный наклон прямой линии в координатах $M^2(H/M)$ указывает на переход второго рода в то время, как отрицательный наклон соответствует переходу первого рода. Теоретические коэффициенты, известные из литературы для различных моделей обменного взаимодействия [174-176], представлены в **таблице 5.1**.

Таблица 5.1. Теоретические значения критических коэффициентов для различных моделей спинового упорядочения с различным соотношением вкладов x, y, z компонент спинов [174-176].

Используемая модель	Критические коэффициенты β, γ	Ссылка на работу
Среднее поле	$\beta = 0.5$ $\gamma = 1$	[174]
Трикритическая модель	$\beta = 0.25$ $\gamma = 1$	[175]
3D-XY	$\beta = 0.346$ $\gamma = 1.316$	[174]
2D-Изинг	$\beta = 0.125$ $\gamma = 1.75$	[176]
3D-Изинг	$\beta = 0.325$ $\gamma = 1.24$	[174]
Гейзенберг	$\beta = 0.365$ $\gamma = 1.386$	[174]

Перечисленные в **таблице 5.1** модели среднего поля, Изинга, Гейзенберга и трикритическая модель различаются вкладом обменного взаимодействия для x, y, z компонент спинов и определяют топологию упорядоченной спиновой конфигурации, которая в предельных случаях может быть двумерной (модель 2D Изинга) или трехмерной (модель Гейзенберга). Разумеется, классы универсальности в **таблице 5.1** и соответствующие критические индексы совсем не обязательно реализуются в конкретной системе спинов. Часто наблюдаются смешанные ситуации с промежуточными значениями коэффициентов β, γ .

На **рисунке 5.13** приведены изотермические полевые зависимости, записанные в диапазоне температур 10-140 К. При высоких температурах 135

К и 140 К наблюдаются линейные зависимости, которые характеризуют парамагнитное состояние гольмия. Понижение температуры приводит к нелинейным зависимостям $M(H)$, что свидетельствует о возникновении магнитоупорядоченных спиновых состояний и фазовых переходах. Кроме того, на **рисунке 5.13** видно, что в зависимости от температуры имеется резкий перегиб в полях до 3 Тл, который говорит о переходе, индуцированном магнитным полем при постоянной температуре. При низких температурах наблюдается переход в ферромагнитное состояние и насыщение кривых намагничивания уже в слабых полях < 1 Тл, в то время, как повышение температуры ведет к тому, что даже в поле 4 Тл кривые намагничивания далеки от насыщения. Поскольку константы анизотропии растут при охлаждении, этот факт говорит о том, что повышение температуры меняет магнитную фазу на другую, обладающую большим полем анизотропии и насыщения [177, 178].

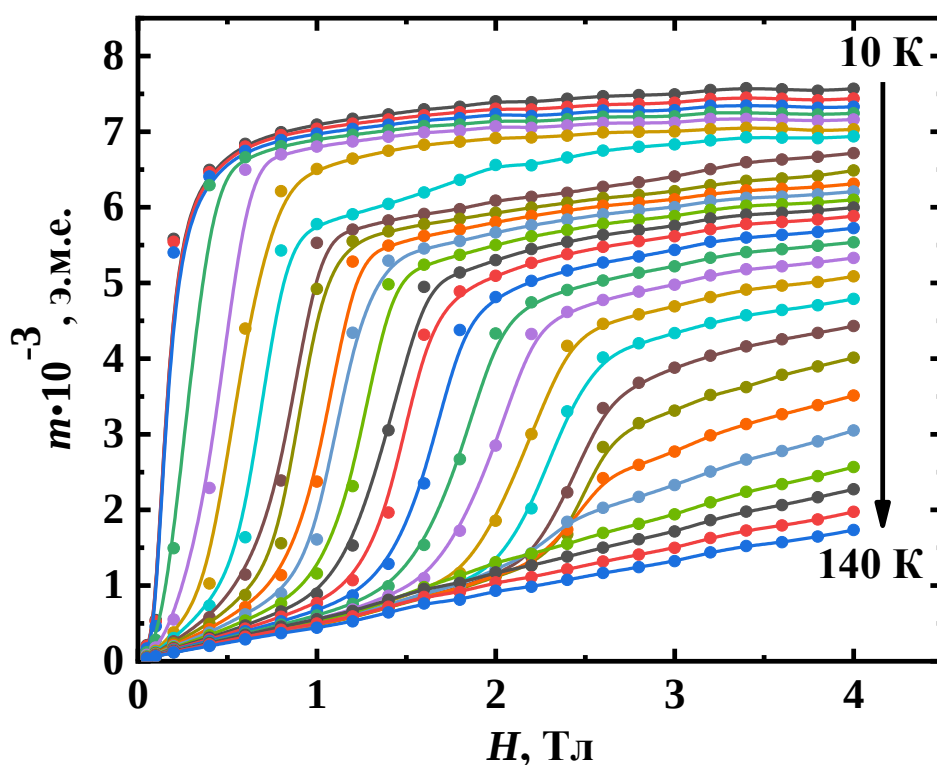
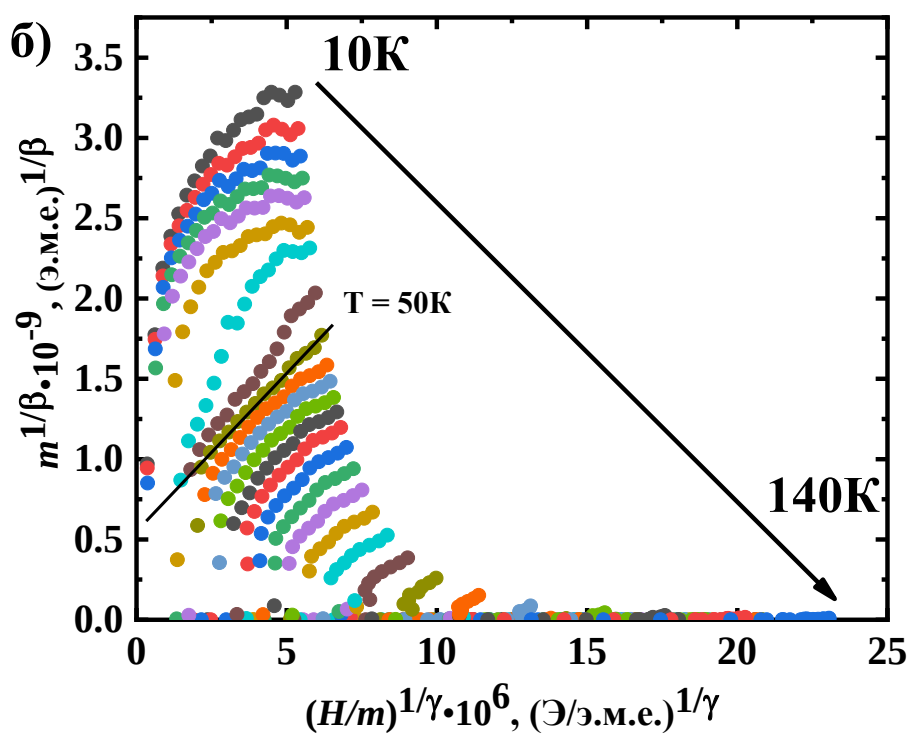
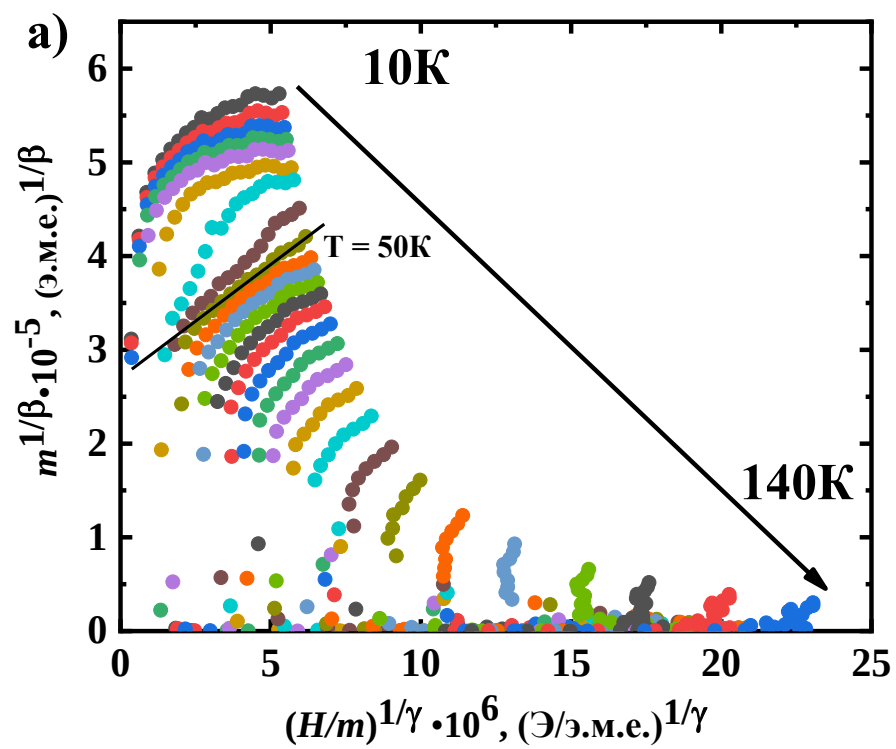
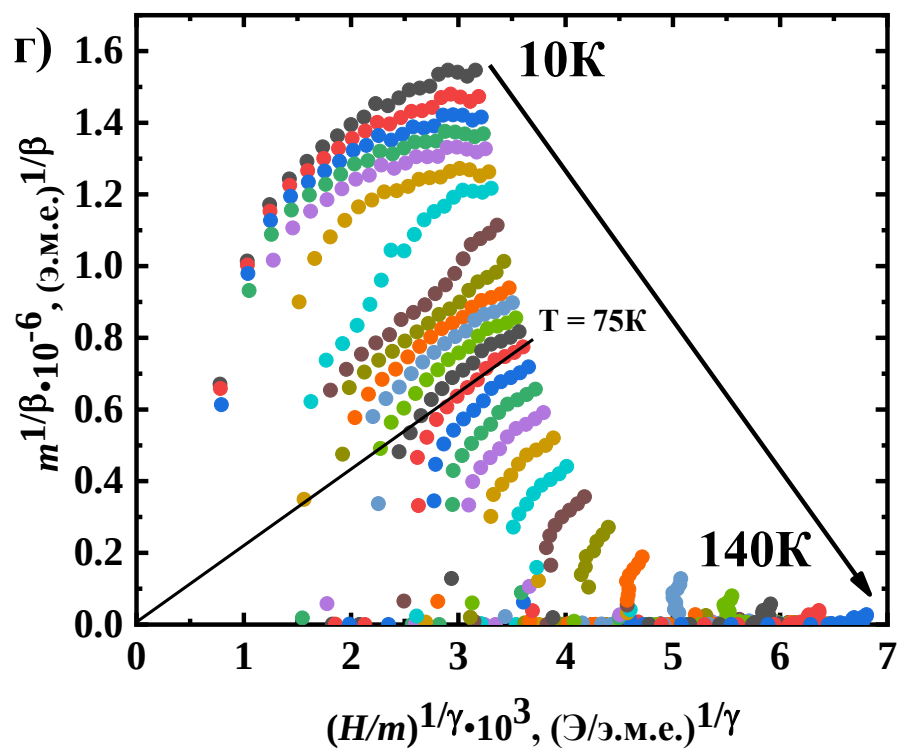
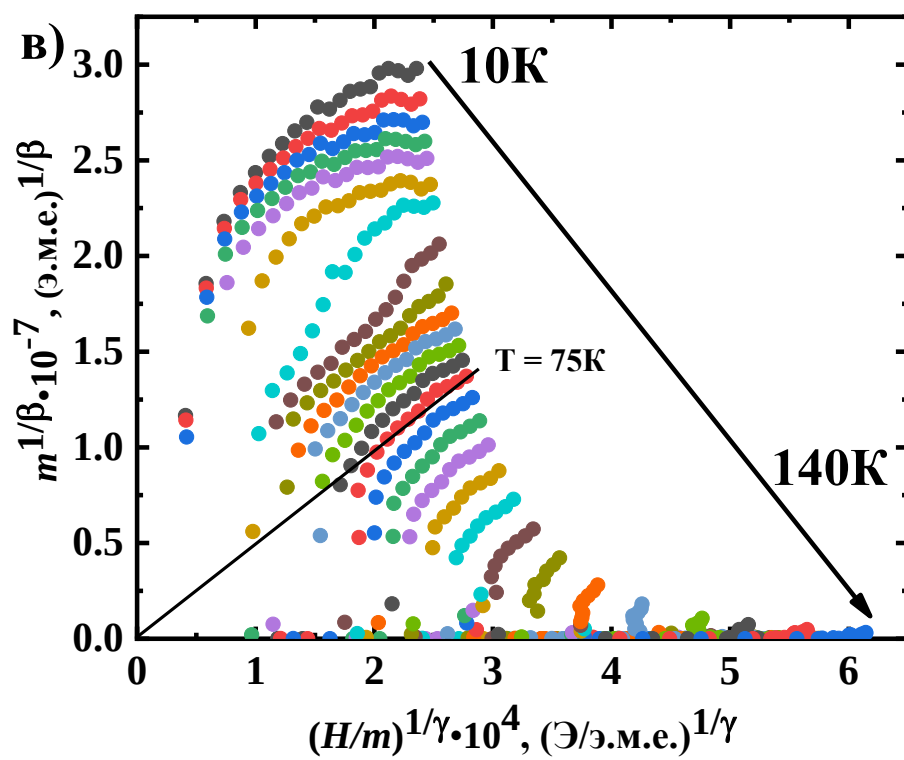


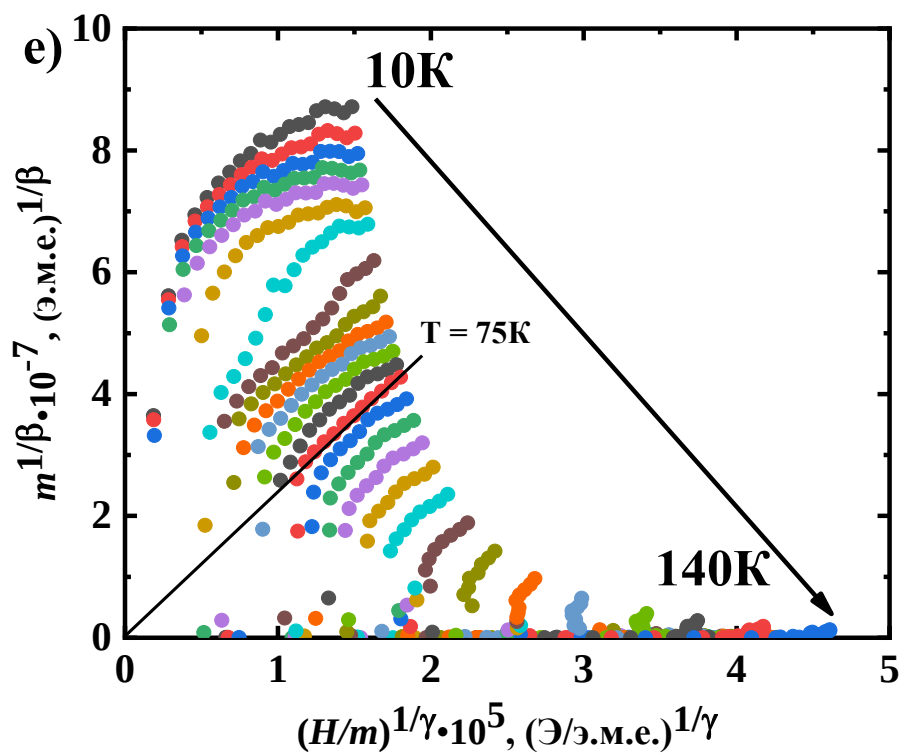
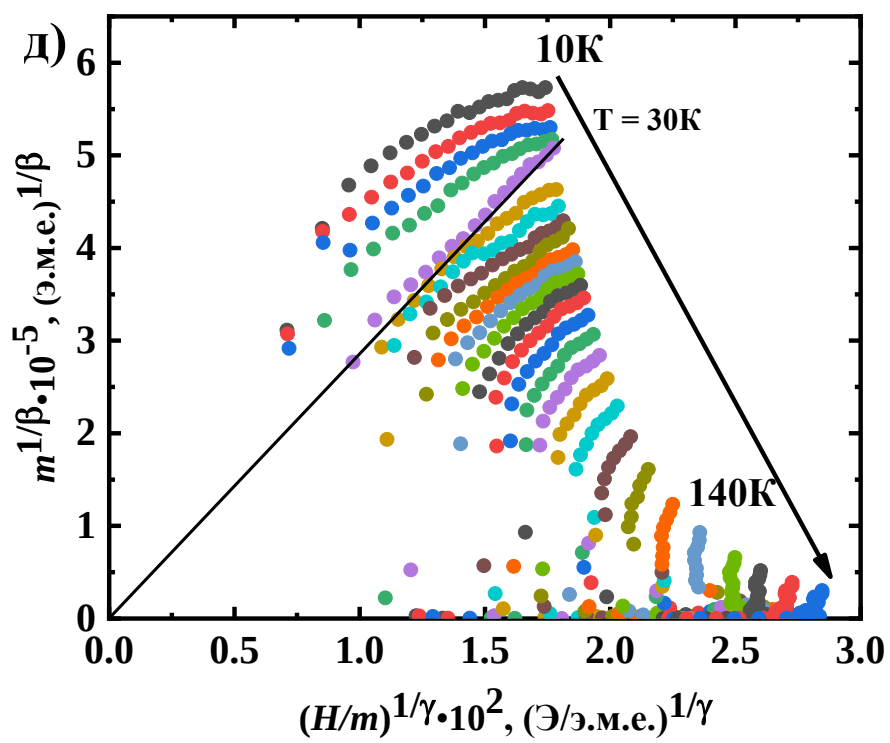
Рисунок 5.13. Полевые зависимости магнитного момента пленки Ni, полученные в диапазоне температур 10-140 К с шагом 5 К.

Для дальнейшего анализа серия кривых (**рисунок 5.13**) была представлена в различных координатах так, чтобы подбор коэффициентов β и γ обеспечивал спрямление кривых при температурах 30 К, 75 К, 120 К в координатах $m^{1/\beta} ((H/m)^{1/\gamma})$ (**рисунок 5.14**). Целью этого анализа было определение значений β и γ и выбор соответствующей модели. На **рисунке 5.14** представлены кривые в координатах Арротта для разных значений критических коэффициентов в модели среднего поля ($\beta = 0.5, \gamma = 1$) (**рисунок 5.14а**), трикритической модели среднего поля ($\beta = 0.25, \gamma = 1$) (**рисунок 5.14б**), 3D Изинга ($\beta = 0.325, \gamma = 1.24$) (**рисунок 5.14в**), Гейзенберга ($\beta = 0.365, \gamma = 1.368$) (**рисунок 5.14г**), а также для экспериментально определенных коэффициентов: ($\beta = 0.58, \gamma = 1.43$) для температуры 30 К при переходе из FM в Helix (**рисунок 5.14д**), ($\beta = 0.35, \gamma = 1.34$) для перехода Helix – Fan при

температуре 75 К (**рисунок 5.14е**), ($\beta = 0.43$, $\gamma = 1.3$) для перехода Helix – Spin-slip при температуре 120 К (**рисунок 5.14ё**). На вставке к **рисунку 5.14ё** показано спрямление при температуре 120 К. Черными сплошными линиями показано спрямление кривых при температуре фазового перехода.







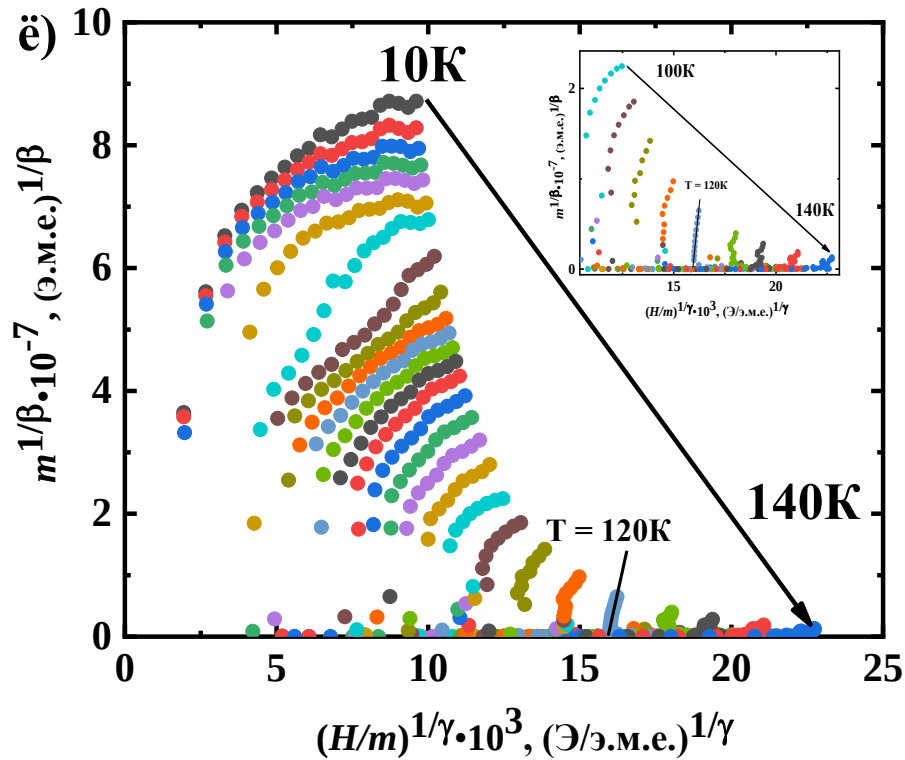


Рисунок 5.14. Кривые Аррота в диапазоне температур 10-140 К с шагом 5 К для пленки Но. Критические коэффициенты соответствуют моделям среднего поля ($\beta = 0.5$, $\gamma = 1$) (а), трикритической модели среднего поля ($\beta = 0.25$, $\gamma = 1$) (б), Изинга ($\beta = 0.325$, $\gamma = 1.24$) (в), Гейзенберга ($\beta = 0.365$, $\gamma = 1.368$) (г) и экспериментальным коэффициентам: ($\beta = 0.58$, $\gamma = 1.43$) для температуры 30 К при переходе из FM в Helix (д), ($\beta = 0.35$, $\gamma = 1.34$) для перехода Helix – Fan при температуре 75 К (е), ($\beta = 0.43$, $\gamma = 1.3$) для перехода Helix – Spin-slip при температуре 120 К (ё). На вставке (ё) показано спрямление при температуре 120 К. Черными сплошными линиями показано спрямление кривых при температуре фазового перехода.

В случае коллинеарного ферромагнетика при значениях параметров $\beta = 0.5$ и $\gamma = 1$ на **рисунке 5.14а** происходило бы спрямление линий в координатах $M^2(H/M)$ в модели среднего поля [179-181]. Невозможность применения модели среднего поля для описания поведения спинов в диапазоне температур 10-140 К, вероятно, связана с тем, что теория среднего поля не способна

описать геликоидальное (Helix) или веерное (Fan) спиновое упорядочение в системе. В **таблице 5.2** собраны коэффициенты, получившиеся подгонкой зависимостей при контрольных температурах так, чтобы они становились прямыми линиями.

Таблица 5.2. Критические коэффициенты и температуры переходов, полученные экспериментально методом Арротта, а также возможные соответствующие модели.

Используемая модель	Критические коэффициенты β, γ	Выбранная модель	Температура фазового перехода, К
Экспериментальные коэффициенты	$\beta = 0.58$ $\gamma = 1.43$	Среднее поле	30
Экспериментальные коэффициенты	$\beta = 0.35$ $\gamma = 1.34$	3D-XY	75
Экспериментальные коэффициенты	$\beta = 0.43$ $\gamma = 1.30$	Гейзенберг	120

Исходя из полученных зависимостей на **рисунке 5.14**, можно сделать вывод о том, что модели теории среднего поля и трикритической модели при анализе кривых Арротта являются неподходящими, поскольку критические коэффициенты для данных моделей не приводят к спрямлению кривых ни при какой температуре фазового перехода. Использование моделей Изинга и Гейзенберга позволяют идентифицировать переход из Helix в Fan спиновых состояний.

Если установленные в результате анализа Арротта коэффициенты из **таблицы 5.2** сравнить с теоретическими коэффициентами из Табл. 5.1, окажется, что переход между ферромагнитным и геликоидальным состояниями при 30 К с коэффициентами $\beta = 0.58$ и $\gamma = 1.43$ отвечает теории «среднего поля», хотя γ несколько завышен. При 75 К при переходе между

геликоидом и веером коэффициенты $\beta = 0.35$ и $\gamma = 1.34$ точно соответствуют 3D-XY модели. Наконец, при 120 К, когда происходит переход из геликоидального состояния в структуру spin-slip, величины коэффициентов составляют $\beta = 0.43$ и $\gamma = 1.3$, что близко к модели Гейзенберга для трехмерного упорядочения спинов. При этом в последнем случае спрямление кривой в координатах $m^{1/\beta} ((H/m)^{1/\gamma})$, хотя и достигается, соответствующая прямая не проходит через начало координат, что может объясняться невозможностью отбрасывания членов ряда в формуле (5.7) с порядком выше третьего. В этом же может заключаться причина завышенного значения коэффициента γ при переходах при 30 К и 120 К. Модели с доминирующим обменом в плоскости XY возникают вследствие доминирования обменных взаимодействий в плоскости, перпендикулярной оси с гексагональной структуры [182]. Отметим, что в общем случае критические индексы взаимосвязаны друг с другом, и, в зависимости от размерности, соотношения, связывающие их, могут быть различными [181]. В рамках данной работы нам не удастся одновременно определить размерность и все критические индексы, установив эти соотношения. Однако, обнаруженное сходство пар индексов β и γ с индексами в известных системах [174-176] позволяет предполагать аналогичные классы универсальности для спиновых конфигураций в исследованных пленках гольмия.

5.5. Выводы к главе 5

Наблюдаемая магнитная релаксация в пленках гольмия является следствием конкуренции двух процессов: переключения намагниченности из ферромагнитного спинового состояния и переключения намагниченности с образованием промежуточного геликоидального состояния. Переключение намагниченности без перехода в геликоидальное состояние наблюдается при температурах ниже 18 К, тогда как при температурах выше 18 К возрастает вероятность возникновения промежуточного геликоидального состояния, а также расширяется диапазон магнитных полей, в котором оно реализуется.

Магнитная вязкость находится в линейной корреляции с магнитной восприимчивостью при изотермических условиях. Однако при повышении температуры такая корреляция сохраняется только для перехода из геликоидального в ферромагнитное состояние и отсутствует для обратного перехода. В переменном магнитном поле магнитная вязкость S и магнитная восприимчивость χ чувствительны к переходу между спиновыми конфигурациями в диапазоне температур 18–20 К, что позволяет использовать данные параметры в качестве индикаторов наличия геликоидального состояния и промежуточных метастабильных фаз, возникающих в процессе перемагничивания. Нуклеация промежуточной геликоидальной фазы приводит к задержке переключения намагниченности, что указывает на рост энергетических барьеров перемагничивания, вызванный присутствием промежуточной фазы.

В пленках гольмия, приближенных по свойствам к объемному материалу, были получены диаграммы Аррота и определены соответствующие критические индексы, позволяющие судить о магнитных классах универсальности. Переходы 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.

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 ~ 293 К, увеличивая магнитную энтропию в этой области.

4. В гетероструктурах гадолиния растягивающие механические напряжения (~ 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 Но 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.

Благодарности

В заключение хочу отметить большую роль, которую сыграл в моем научном пути и деятельности мой научный руководитель, доктор физико-математических наук, профессор Р.Б. Моргунов и выразить благодарность ему за постоянное внимание к работе, поддержку и помощь на всех этапах ее выполнения. Я искренне признателен Таланцеву Артему Дмитриевичу и Куницыной Екатерине Игоревне за помощь с измерениями и интерпретацией результатов измерений методом СКВИД-магнитометрии, за плодотворные дискуссии и помощь в проведении научного исследования. Так же я выражаю свою благодарность Бахметьеву Максиму Владимировичу и Дворецкой Елизавете Витальевне за важные замечания, ценные советы, помощь в исследованиях микроскопии, обсуждения полученных результатов и поддержку на всех этапах выполнения работы. Так же хочу выразить отдельную благодарность профессору Stephane Mangin за предоставленные образцы.

Список литературы

1. Moya X., Kar-Narayan S., Mathur N. D. Caloric materials near ferroic phase transitions //Nature materials. – 2014. – Vol. 13. – № 5. – P. 439-450.
2. Gough J. A description of a property of caoutchouc on indian rubber; with some reflections on the case of the elasticity of this substance //Memoirs of the Literary and Philosophical Society of Manchester. – 1805. – Vol. 1. – P. 288-295.
3. Joule J. P. On some thermo-dynamic properties of solids //Philosophical Transactions of the Royal Society of London. – 1859. – Vol. 149. – P. 91-131.
4. Thomson W. On the thermoelastic and thermomagnetic properties of matter, Part I //Quart. J. Math. – 1855.
5. Thomson W. On the thermoelastic, thermomagnetic, and pyroelectric properties of matter, Part II // Lond. Edinb. Dublin Phil. Mag. J. Sci. – 1878. – Vol. 5. – № 28. – P. 4-27.
6. Smith A. Who discovered the magnetocaloric effect? //The European Physical Journal H. – 2013. – Vol. 38. – № 4. – P. 507-517.
7. Warburg E. Magnetische untersuchungen //Annalen der Physik. – 1881. – Vol. 249. – № 5. – P. 141- 164.
8. Weiss P., Piccard A. Le phénomène magnétocalorique //J. Phys. Théor. Appl. – 1917. – Vol. 7. – № 1– P. 103-109.
9. Weiss P., Forrer R. Aimantation et phénomène magnétocalorique du nickel //Ann. Phys. – 1926. – Vol. 5. – P. 153-213.
10. Kobeko P., Kurtschatov J. Dielektrische eigenschaften der seignettesalzkristalle //Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei. – 1930. – Vol. 66. – № 3. – P. 192-205.
11. Giaque W. F., MacDougall D. P. Attainment of Temperatures Below 1° Absolute by Demagnetization of $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ //Phys. Rev. – 1933. – Vol. 43. – № 9. – P. 768.
12. Collins S. C., Zimmerman F. J. Cyclic adiabatic demagnetization //Phys. Rev. –

1953. – Vol. 90. – № 5. – P. 991.
13. Heer C. V., Barnes C. B., Daunt J. G. The design and operation of a magnetic refrigerator for maintaining temperatures below 1 K // *Rev. Sci. Instrum.* – 1954. – Vol. 25. – № 11. – P. 1088-1098.
 14. Brown G. V. Magnetic heat pumping near room temperature // *Journal of Applied Physics.* – 1976. – Vol. 47. – № 8. – P. 3673-3680.
 15. Rodriguez C., Brown L. C. The thermal effect due to stress-induced martensite formation in B-CuAlNi single crystals // *Metallurgical and Materials Transactions A.* – 1980. – Vol. 11. – № 1. – P. 147-150.
 16. Nikitin S. A. et al. The magnetocaloric effect in Fe₄₉Rh₅₁ compound // *Physics Letters A.* – 1990. – Vol. 148. – № 6. – P. 363-366.
 17. Mischenko A. S. et al. Giant electrocaloric effect in thin-film PbZr_{0.95}Ti_{0.05}O₃ // *Science.* – 2006. – Vol. 311. – № 5765. – P. 1270-1271.
 18. Neese B. et al. Large electrocaloric effect in ferroelectric polymers near room temperature // *Science.* – 2008. – Vol. 321. – № 5890. – P. 821-823.
 19. Pecharsky V. K., Gschneidner Jr K. A. Giant magnetocaloric effect in Gd₅(Si₂Ge₂) // *Physical Review Letters.* – 1997. – Vol. 78. – № 23. – P. 4494.
 20. de Oliveira N. A. Entropy change upon magnetic field and pressure variations // *Applied Physics Letters.* – 2007. – Vol. 90. – № 5. – P. 052501.
 21. Bonnot E. et al. Elastocaloric effect associated with the martensitic transition in shape-memory alloys // *Physical Review Letters.* – 2008. – Vol. 100. – № 12. – P. 125901.
 22. Mañosa L. et al. Giant solid-state barocaloric effect in the Ni-Mn-In magnetic shape-memory alloy // *Nature Materials.* – 2010. – Vol. 9. – № 6. – P. 478-481.
 23. Fähler S. et al. Caloric effects in ferroic materials: new concepts for cooling // *Advanced Engineering Materials.* – 2012. – Vol. 14. – № 1-2. – P. 10-19.
 24. Kurti N., Simon F. Experiments at very low temperatures obtained by the magnetic method. I. The production of the low temperatures // *Proceedings of the Royal Society.* – 1935. – Vol. 149. – P. 152-176.

25. Gschneidner Jr. K. A., Pecharsky V. K., Tsokol A. O. Recent developments in magnetocaloric materials // Reports on Progress in Physics. – 2005. – Vol. 68. – № 6. – P. 1479.
26. Ranke P. J., Gama S., Coelho A. A., de Campos A., Magnus A., Carvalho G., Gandra F. C. G., de Oliveira N. A. Magnetic properties // Physical Review B. – 2006. – Vol. 73. – № 1. – P. 014415.
27. Tegusa O. et al. Magnetic phenomena // Physica B: Condensed Matter. – 2002. – Vol. 319. – P. 174.
28. Вонсовский, С.В. Магнетизм / С.В. Вонсовский. – Москва : Наука, 1971. – 1032 с.
29. Yu B. F., Gao Q., Zhang B., Meng X. Z., Chen Z. Review on research of room temperature magnetic refrigeration // International Journal of Refrigeration. – 2003. – Vol. 26. – P. 622-636.
30. Gschneidner Jr., K. A., Pecharsky V. K. Magnetocaloric materials // Annual Review of Materials Science. – 2000. – Vol. 30. – P. 387-429.
31. Gschneidner K. A. Jr. Recent developments in magnetic refrigeration // Materials Science Forum. – 1999. – Vol. 69-76. – P. 315-317.
32. Gómez J. R. et al. Magnetocaloric effect: A review of the thermodynamic cycles in magnetic refrigeration // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2013. – Vol. 17. – P. 74-82.
33. Ucar H. Overview of amorphous and nanocrystalline magnetocaloric materials operating near room temperature // Journal of the Minerals, Metals and Materials Society. – 2012. – Vol. 64. – P. 782-788.
34. Базаров, И.П. Термодинамика / И.П. Базаров. – Москва : Высшая школа, 1991. – 376 с.
35. Carnot S. Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance // Annales scientifiques de l'École Normale Supérieure. – 1872. – Vol. 1. – P. 393-457.
36. Wood M. E., Potter W. H. General analysis of magnetic refrigeration and its

- optimization using a new concept: maximization of refrigerant capacity // Cryogenics. – 1985. – Vol. 25. – № 12. – P. 667-683.
- 37.Бозорт Р. Ферромагнетизм: Пер. с англ./Под ред. Е.И. Кондорского и Б.Г. Лифшица. – Москва: Издательство иностранной литературы, 1956. – 785 с.
- 38.Gómez J. R. et al. Magnetocaloric effect: A review of the thermodynamic cycles in magnetic refrigeration // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2013. – Vol. 17. – P. 74-82.
- 39.Kitanovski A., Tusek J., Poredos A. Magnetocaloric Energy Conversion. // Cham: Springer, – 2015. – 456 с.
- 40.Aprea C. et al. The energy performances of a rotary permanent magnet magnetic refrigerator // International Journal of Refrigeration. – 2016. – Vol. 61. – P. 1-11.
- 41.Waske A. et al. Magnetocaloric materials for refrigeration near room temperature // MRS Bulletin. – 2018. – Vol. 43. – № 4. – P. 269-273.
- 42.Smith A. et al. Materials challenges for high performance magnetocaloric refrigeration devices // Advanced Energy Materials. – 2012. – Vol. 2. – № 11. – P. 1288-1318.
- 43.Franco V. et al. The magnetocaloric effect and magnetic refrigeration near room temperature: materials and models // Materials Research. – 2012. – Vol. 42. – № 1. – P. 305.
- 44.Lyubina J. Magnetocaloric materials for energy efficient cooling // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2017. – Vol. 50. – № 5. – P. 053002.
- 45.Brück E. Developments in magnetocaloric refrigeration // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2005. – Vol. 38. – № 23. – P. R381.
- 46.Manosa L., Planes A. Materials with giant mechanocaloric effects: Cooling by strength // Advanced Materials. – 2018. – Vol. 30. – № 49. – P. 1703648.
- 47.Zimm C. B. Description and Performance of a Near-Room Temperature Magnetic Refrigerator // Advances in Cryogenic Engineering. – 1998. – Vol.

43. – P. 1759-1766.
48. Digidigi K. Review on Magnetic refrigeration // Review on Design of Magnetic Refrigeration. – 2019.
49. Lorusso G., Natividad E., Evangelisti M., Roubeau O. Growth of a dense gadolinium metal–organic framework on oxide-free silicon for cryogenic local refrigeration // Materials Horizons. – 2019. – Vol. 6. – P. 144-154.
50. Egolf P. W., Shamsudhin N., Pané S., Vuarnoz D., Pokki J., Pawlowski A.-G. Hyperthermia with rotating magnetic nanowires inducing heat into tumor by fluid friction // Journal of Applied Physics. – 2016. – Vol. 120. – P. 064304.
51. Tishin A. M., Spichkin Y. I., Zverev V. I., Egolf P. W. A review and new perspectives for the magnetocaloric effect: New materials and local heating and cooling inside the human body // International Journal of Refrigeration. – 2016. – Vol. 68. – P. 177-186.
52. Svalov A. V., Arkhipov A. V., Andreev S. V. Modified field dependence of the magnetocaloric effect in Gd powder obtained by ball milling // Materials Letters. – 2021. – Vol. 284. – P. 128921.
53. Lambert C. H., El Hadri M. S., Hamedoun M., Benyoussef A., Mounkachi O., Mangin S. Tunable magneto-caloric effect in $\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x$ heterostructures thin film // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2017. – Vol. 443. – P. 1-3.
54. Maat S., Thiele J.-U., Fullerton E. E. Temperature and field hysteresis of the antiferromagnetic-to-ferromagnetic phase transition in epitaxial FeRh films // Physical Review B. – 2005. – Vol. 72. – P. 214432.
55. Tadout M., Lambert C.-H., El Hadri M., Benyoussef A. Magnetic Properties and Magnetocaloric Effect in $\text{Gd}_{100-x}\text{Co}_x$ Thin Films // Crystals. – 2019. – Vol. 9. – P. 278.
56. Zverev V. I., Tishin A. M., Min Z., Mudryk Ya., Gschneidner K. A. Jr., Pecharsky V. K. Magnetic and magnetothermal properties, and the magnetic phase diagram of single-crystal holmium along the easy magnetization

- direction // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2015. – Vol. 27. – P. 146002.
57. Rodrigues L. J., Mello V. D., Anselmo D. H. A. L., Vasconcelos M. S. Magnetic structures in ultra-thin Holmium films: Influence of external magnetic field // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2015. – Vol. 377. – P. 24-28.
58. Cowley R. A., Gehring P. M., Gibbs D., Goff J. P., Lake B., Majkrzak C. F., Vigliante A., Ward R. C. C., Wells M. R. The magnetic phase transition of a lattice-matched holmium thin film // Journal of Physics: Condensed Matter. – 1998. – Vol. 10. – P. 6803-6812.
59. Kumar V. S., Chukka R., Chen Z., Yang P., Chen L. Strain dependent magnetocaloric effect in La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ thin-films // AIP Advances. – 2013. – Vol. 3. – P. 052127.
60. Mosca D. H., Vidal F., Etgens V. H. Strain Engineering of the Magnetocaloric Effect in MnAs Epilayers // Physical Review Letters. – 2008. – Vol. 101. – P. 125503.
61. Тимохов Д. Ф., Тимохов Ф. П. Влияние кристаллографической ориентации кремния на формирование кремниевых нанокластеров в процессе анодного электрохимического травления // Физика и техника полупроводников. – 2009. – Т. 43. – С. 95-99.
62. Анохин А. С., Разумная А. Г., Юзюк Ю. И., Головки Ю. И., Мухортов В. М. Фазовые переходы в пленках титаната бария-стронция на подложках MgO различной ориентации // Физика твердого тела. – 2016. – Т. 58. – С. 1956-1963.
63. Doblas D., Moreno-Ramírez L. M., Franco V., Conde A., Svalov A. V., Kurlyandskaya G. V. Nanostructuring as a procedure to control the field dependence of the magnetocaloric effect // Materials & Design. – 2017. – Vol. 114. – P. 214-219.
64. Miller C. W., Williams D. V., Bingham N. S., Srikanth H. Magnetocaloric

- effect in Gd/W thin film heterostructures // Journal of Applied Physics. – 2010. – Vol. 107. – P. 09A903.
65. Ke Yubin, Wu Hong-Hui, Lan Si, Jiang Hanqiu, Ren Yang, Liu Sinan, Jiang Chengbao. Tuning magnetostriction of Fe–Ga alloys via stress engineering // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – Vol. 822. – P. 153687.
66. Scheunert G., Ward C., Hendren W. R., Lapicki A. A., Hardeman R., Mooney M., Bowman R. M. Influence of strain and polycrystalline ordering on magnetic properties of high moment rare earth metals and alloys // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2014. – Vol. 47. – P. 415005.
67. Roshna S. H., Prellier W., Padhan P. Strain modulated magnetocaloric effect in (111) oriented $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3\text{--SrRuO}_3$ superlattices // Nanoscale. – 2020. – Vol. 12.
68. Ferrara M. C., Altamura D., Schioppa M., Tapfer L., Nichelatti E., Pilloni L., Montecchi M. Growth, characterization and optical properties of nanocrystalline gadolinia thin films prepared by sol–gel dip coating // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2008. – Vol. 41. – P. 225408.
69. Bradburg E.M. Magnetostrictive Delay Line // Electrical Communication. – 2007. – Vol. 28.
70. Dapino M. J., Smith R. C., Flatau A. B. An active and structural strain model for magnetostrictive transducers // In: Proceedings of SPIE, Smart Structures and Materials. – 1998. – Vol. 3329. – P. 198-209.
71. Evans P. G., Dapino M. J. Measurement and modeling of magnetic hysteresis under field and stress application in iron-gallium alloys // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2013. – Vol. 330. – P. 37-48.
72. Buschow K. H. J. Handbook of Magnetic Materials. – Vol. 14. – North Holland, 2002. – 434 p.
73. Голямина И. П. Магнитострикционные излучатели из ферритов, в кн.: Физика и техника мощного ультразвука, кн. 1 – Источники мощного ультразвука. – 2001.

74. Thuanboon S., Swieng. Magnetic, Magnetostrictive, and Elastic Behaviors of Fe-Binary Alloys. / Utah: ProQuest LLC., 2008.
75. Агранат, Б.А. Основы физики и техники ультразвука / Б.А. Агранат. – Москва : Высшая школа, 1987. – 352 с.
76. Hall R.C. Single Crystal Anisotropy and Magnetostriction Constants of Several Ferromagnetic Materials Including Alloys of NiFe, SiFe, AlFe, CoNi, and CoFe // J. Appl. Phys. – 1959. – Vol. 30. – № 6. – P. 816–819.
77. Baranov S.A., Larin V.S., Torcunov A.V., Antonenco A.N. Specific natural ferromagnetic resonance in amorphous microwires covered by glass insulation // Journal de Physique IV. – 1998. – Vol. 8. – P. 265–268.
78. He Y., Jiang C., Wu W., Wang B., Duan H., Wang H., Zhang T., Wang J., Liu J., Zhang Z., Stamenov P., Coey J.M.D., Xu H. Giant heterogeneous magnetostriction in Fe-Ga alloys: Effect of trace element doping // Acta Materialia. – 2016. – Vol. 109. – P. 177–186.
79. Белов, К.П. Магнитострикционные явления и их технические приложения / К.П. Белов. – Москва : Наука, 1987. – 187 с.
80. Agayan V. Thermodynamic model for ideal magnetostriction // Physica Scripta. – 1996. – P. 514–521.
81. Yuan C., Li J., Zhang W., Bao X., Gao X. Sharp Goss orientation and large magnetostriction in the rolled columnar-grained Fe–Ga alloys // J. Magn. Magn. Mater. – 2015. – Vol. 374. – P. 459–462.
82. He Y., Han Y., Stamenov P., Kundys B., Coey J.M.D., Jiang C., Huibin X. Investigating non-Joulian magnetostriction // Nature. – 2018. – Vol. 556. – P. E5–E7.
83. Chopra H.D., Wutting M. Non-Joulian magnetostriction // Nature. – 2015. – Vol. 521. – P. 340–343.
84. Villari E. Ueber die Aenderungen des Magnetismus durch Druck und Zug // Annalen der Physik und Chemie. – 1865. – Vol. 202. – № 7. – P. 87–122.
85. Sablik M.J., Jiles D.C. Coupled magnetoelastic theory of magnetostriction

- and magnetomechanical effects // J. Appl. Phys. – 1993. – Vol. 73. – № 10. – P. 6501–6503.
86. Manosa L., Planes A., Acet M. Advanced materials for solid-state refrigeration // J. Mater. Chem. A. – 2013. – Vol. 1, – № 16. – P. 4925–4936.
 87. Liu J., Gottschall T., Skokov K.P., Moore J.D., Gutfleisch O. Giant magnetocaloric effect driven by structural transitions // Nature Mater. – 2012. – Vol. 11. – № 7. – P. 620–626.
 88. Rhodes B.L., Legvold S., Spedding F.H. Magnetic properties of holmium and thulium metals // Phys. Rev. – 1958. – Vol. 109. – P. 1547–1550.
 89. Sales F.H.S., Dantas A.L., Carriço A.S. – AIP Advances. – 2012. – Vol. 2. – № 3. – P. 032158.
 90. Koehler W.C., Cable J.W., Child H.R., Wilkinson M.K., Wollan E.O. Magnetic structures of holmium. II. The magnetization process // Phys. Rev. – 1967. – Vol. 158. – P. 450–461.
 91. Gibbs D., Morton D.E., D’Amico K.L., Bohr J., Grier B.H. Magnetic X-Ray Scattering Studies of Holmium Using Synchrotron Radiation // Phys. Rev. Lett. – 1985. – Vol. 55. – P. 234–237.
 92. Cowley R.A., Bates S. The magnetic structure of holmium: I // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1988. – Vol. 21. – P. 4113–4124.
 93. Ali N., Willis F., Steinitz M.O., Kahrizi M., Tindall D.A. Observation of transitions to spin-slip structures in single-crystal holmium // Phys. Rev. B. – 1989. – Vol. 40. – P. 11414–11416.
 94. Bohr J., Gibbs D., Moncton D.E., D’Amico K.L. Spin slips and lattice modulation in holmium: a magnetic X-ray scattering study // Physica A. – 1986. – Vol. 140. – P. 349–358.
 95. Ohsumi H. Magnetoelastic effect in holmium studied by X-ray diffraction // J. Phys. Soc. Japan. – 2002. – Vol. 71. – P. 1732–1739.
 96. Schüßler-Langeheine C., Weschke E., Grigoriev A.Y., Ott H., Meier R., Vyalikh D.V., Mazumdar C., Sutter C., Abernathy D., Grübel G., Kaindl G.

- Resonant magnetic X-ray scattering from ultrathin Ho–metal films down to a few atomic layers // *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.* – 2001. – Vol. 114–116. – P. 953–957.
97. Leiner V., Labergerie D., Siebrecht R., Sutter C., Zabel H. Investigation of the magnetism in thin single Ho(00.1) films via neutron reflectivity measurements // *Phys. B: Condens. Matter.* – 2000. – Vol. 283. – P. 167–170.
 98. Koplak O., Morgunov R., Medapalli R., Fullerton E.E., Mangin S. Strong magnetocaloric effect induced by spin reorientation transitions in epitaxial Ho thin films // *Phys. Rev. B.* – 2020. – Vol. 102. – P. 134426.
 99. Gebhardt J.R., Ali N. Magnetic phase diagrams of holmium determined from magnetoresistance measurements // *J. Appl. Phys.* – 1998. – Vol. 83. – P. 6299–6301.
 100. 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.
 101. Néel L. Théorie du traînage magnétique des ferromagnétiques // *Ann. Geophys.* – 1949. – Vol. 5. – P. 99–136.
 102. Strandburg D.L., Legvold S., Spedding F.H. Electrical and Magnetic Properties of Holmium Single Crystals // *Phys. Rev.* – 1962. – Vol. 127. – P. 2046–2051.
 103. Aubry E., Liu T., Dekens A., Perry F., Mangin S., Hauet T., Billard A. Synthesis of iron oxide films by reactive magnetron sputtering assisted by plasma emission monitoring // *Mater. Chem. Phys.* – 2019. – Vol. 223. – P. 360–365.
 104. 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.
 105. Strom-Olsen J. // *Mater. Sci. Eng. A: Struct. Mater. Prop.* – 1994. – Vol. 178. – № 1–2. – P. 239.

106. 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.
107. Томото Г., Механические свойства и текстура металлических волокон, полученных методом прядения нити из расплава. // Нихон киндзоку гаккай найхо. – 1981г., Т. 20, с. 176-178.
108. Бадинтер, Е. Я. Литой микропровод и его свойства / Е. Я. Бадинтер. – Кишинев : Штиинца, 1973. – 318 с.
109. Шпирнов, В.А. Тонкие нити / В.А. Шпирнов. – Москва : Моск. рабочий, 1980. – 152 с.
110. Winblatt P., Gjostein N.A. // Surf. Sci. – 1968. – Vol. 12. – P. 109.
111. Митин Б.С., Васильев В.А. Успехи в разработке аморфных порошковых материалов // В кн.: Проблемы порошковой металлургии. Л.: Наука, 1982. – С. 59–62.
112. Kanaya K., Okayama S. Penetration and energy-loss theory of electrons in solid targets // J. Phys. D: Appl. Phys. – 1972. – Vol. 5. – P. 43–58.
113. Egami T., Waseda Y. Atomic size effect on the formability of metallic glasses // J. Non-Cryst. Solids. – 1984. – Vol. 64. – P. 113–134.
114. Qin F.X., Bingham N.S., Wang H., Peng H.X., Sun J.F., Franco V., Yu S.C., Srikanth H., Phan M.H. // Acta Mater. – 2013. – Vol. 61. – № 4. – P. 1284.
115. Xu Z., Wang F., Lin G. // J. Supercond. Novel Magn. – 2020. – Vol. 34. – № 1. – P. 243.
116. Liu J., Qu G., Wang X., Chen H., Zhang Y., Cao G., Liu R., Jiang S., Shen H., Sun J. // J. Alloys Compd. – 2020. – Vol. 845. – P. 156190.
117. Bingham N.S., Wang H., Qin F., Peng H.X., Sun J.F. // Appl. Phys. Lett. – 2012. – Vol. 101. – № 10. – P. 102407.
118. Bertelli T.P., Passamani E.C., Larica C., Nascimento V.P., Takeuchi A.Y., Pessoa M.S. // J. Appl. Phys. – 2015. – Vol. 117. – № 20. – P. 203904.

119. Banerjee B.K. // Phys. Lett. – 1964. – Vol. 12. – № 1. – P. 16.
120. Ba D.N., Zheng Y., Becerra L., Marangolo M., Almanza M., LoBue M. // Phys. Rev. Appl. – 2021. – Vol. 15. – № 6. – P. 064045.
121. Zverev V.I., Gimaev R.R., Tishin A.M., Mudryk Ya., Gschneidner K.A. Jr., Pecharsky V.K. // J. Magn. Magn. Mater. – 2011. – Vol. 323. – № 20. – P. 2453.
122. Bahl C.R.H., Nielsen K.K. // J. Appl. Phys. – 2009. – Vol. 105. – № 1. – P. 013916.
123. Shen H., Luo L., Xing D., Jiang S., Liu J., Huang Y., Guo S., Sun H., Liu Y., Sun J., Phan M. // Phys. Status Solidi (A) – 2019. – Vol. 216. – № 16. – P. 1900090.
124. Williams I.S., Gopal E.S.R., Street R. // Phys. Stat. Sol. (a) – 1981. – Vol. 67. – № 1. – P. 83.
125. Zelenáková A., Hrubovčák P., Berkutova A. // Sci. Rep. – 2022. – Vol. 12. – № 1. – P. 2282.
126. Бодряков В.Ю., Зверев В.М., Никитин А. // ЖЭТФ. – 1998. – Т. 114. – № 6. – С. 2111.
127. 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.
128. Franco V., Conde A. // Int. J. Refrig. – 2010. – Vol. 33. – № 3. – P. 465–473.
129. Jiang J., Ying H., Feng T., Sun R., Li X., Wang F. // Curr. Appl. Phys. – 2018. – Vol. 18. – № 12. – P. 1605–1608.
130. Dan'kov S.Yu., Tishin A.M., Pecharsky V.K., Gschneidner K.A. // Phys. Rev. B – 1998. – Vol. 57. – № 6. – P. 3478.
131. Cable J.W., Koehler W.C. // J. Appl. Phys. – 1982. – Vol. 53. – № 3. – P. 1904–1906.

132. Klimker H., Rosen M. // *Phys. Rev. B* – 1973. – Vol. 7. – № 5. – P. 2054–2061.
133. Bodryakov V.Y., Zverev V.M., Nikitin S.A. // *J. Exp. Theor. Phys.* – 1998. – Vol. 87. – № 6. – P. 1148–1153.
134. Трухан С.Н., Мартыанов О.Н. Магнитные свойства вещества. Новосибирск: Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 2012. – 75 с.
135. 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.
136. Yeung I., Roshko R.M., Williams G. // *Phys. Rev. B* – 1986. – Vol. 34. – № 5. – P. 3456.
137. Chikadzumi S., Graham C.D. Jr., Eds. *Physics of Ferromagnetism*. Oxford: Clarendon – 1997. – 668 p.
138. Franco V., Conde A., Romero-Enrique J.M., Spichkin Y.I., Zverev V.I., Tishin A.M. // *J. Appl. Phys.* – 2009. – Vol. 106. – № 10. – P. 103911.
139. Zeng H., Zhang J., Kuang C., Yue M. // *Appl. Nanoscience* – 2011. – Vol. 1. – № 1. – P. 51.
140. Ferdinand A., Probst A.-C., Michels A., Birringer R., Kaul S.N. // *J. Phys.: Condens. Matter* – 2014. – Vol. 26. – № 5. – P. 056003.
141. Kuz'min M.D. // *Phys. Rev. B* – 2008. – Vol. 77. – № 18. – P. 184431.
142. Kanaya K., Okayama S. Penetration and energy-loss theory of electrons in solid targets // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 1972. – Vol. 5. – P. 43–58.
143. Tereshina E., Khmelevskiy S., Politova G., Kaminskaya T., Drulis H., Tereshina I.S. Magnetic ordering temperature of nanocrystalline Gd: enhancement of magnetic interactions via hydrogenation-induced “negative” pressure // *Sci. Rep.* – 2016. – Vol. 6. – P. 22553.

144. Wagner F. Texture Determination by Using X ray Diffraction // In: Rincon J.M., Romero M., Eds. Characterization Techniques of Glasses and Ceramics. Berlin, Heidelberg: Springer, – 1999.
145. Pang W., Berger A., Hopster H. Magnetization behavior of thick epitaxial Gd(0001) films on W(110) // Phys. Rev. B – 1994. – Vol. 50. – P. 6457.
146. Berger A., Pang W., Hopster H. Magnetic reorientation transition of Gd(0001)/W(110) films // Phys. Rev. – 1995. – Vol. 52. – P. 1078.
147. Brück E. Developments in magnetocaloric refrigeration // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2005. – Vol. 38. – P. R381.
148. Oesterreicher H., Parker F.T. // J. Appl. Phys. – 1984. – Vol. 55. – № 12. – P. 4334–4338.
149. 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.
150. Essajai R., Ennassiri N., Balli M., Zidane M., Salmani E., Mounkachi O., Rouchdi M., Abbassi A., Ez-Zahraouy H., Mzerd A. // Physica Scripta – 2021. – Vol. 96. – № 1.
151. Kukushkin S.A., Osipov A.V. // J. Appl. Phys. – 2013. – Vol. 113. – № 2. – P. 024909.
152. Maskaeva L.N., Pozdin A.V., Markov V.F., Voronin V.I. // Semiconductors – 2020. – Vol. 54. – № 12. – P. 1567–1576.
153. Fewster P.F., Andrew N.L. Strain analysis by X-ray diffraction // Thin Solid Films – 1998. – Vol. 319. – P. 1–8.
154. Kirby B.J., Lau J.W., Williams D.V., Bauer C.A., Miller C.W. Impact of interfacial magnetism on magnetocaloric properties of thin film heterostructures // J. Appl. Phys. – 2011. – Vol. 109. – P. 063905.
155. Miller C.W., Williams D.V., Bingham N.S., Srikanth H. Magnetocaloric effect in Gd/W thin film heterostructures // J. Appl. Phys. – 2010. – Vol. 107.

– P. 09A903.

156. Jiang J.S., Chien C.L. Magnetization and finite-size effects in Gd/W multilayers // J. Appl. Phys. – 1996. – Vol. 79. – P. 5615.
157. Majkrzak C.F., Cable J.W., Kwo J., Hong M., McWhan D.B. Polarized neutron diffraction studies of Gd–Y synthetic superlattices // J. Appl. Phys. – 1987. – Vol. 61. – P. 4055–4057.
158. Bouhani H., Endichi A., Kumar D., Copie O., Zaari H. Engineering the magnetocaloric properties of PrVO₃ epitaxial oxide thin films by strain effects // Appl. Phys. Lett. – 2020. – Vol. 117. – P. 072402.
159. Taskaev S., Skokov K., Karpenkov D., Khovaylo V., Ulyanov M. Influence of severe plastic deformation on magnetocaloric effect of dysprosium // J. Magn. Magn. Mater. – 2019. – Vol. 479. – P. 307–311.
160. Kakeshita T., Xiao F., Fukuda T. Large elastic strain and elastocaloric effect caused by lattice softening in an iron-palladium alloy // Phil. Trans. R. Soc. A – 2016. – Vol. 374. – P. 20150312.
161. Belo J.H., Pires A.L., Araújo J.P., Pereira A.M. Magnetocaloric materials: From micro- to nanoscale // J. Mater. Res. – 2019. – Vol. 34. – P. 134–157.
162. Lu B., Liu J. // Sci. Bull. – 2015. – Vol. 60. – № 19. – P. 1638–1643.
163. Morgunov R.B., Kashin S.N. Mechanically controlled magneto-caloric effect in Gd microwires // Mater. Lett. – 2025. – Vol. 401. – P. 139241.
164. Oliver W.C., Pharr G.M. // J. Mater. Res. – 2004. – Vol. 19, № 1. – P. 3.
165. Tabor D. The Hardness of Metals. Oxford: Clarendon Press, 1951. – 175 p.
166. Sharma P., Kimura H., Inoue A., Arenholz E., Guo J.-H. // Phys. Rev. B – 2006. – Vol. 73. – № 5. – P. 052401.
167. Sousa J.B., Amado M.M., Pinto R.P., Pinheiro M.F., Moreira J.M., Braga M.E., Ausloos M., Clippe P., Hukin D., Carton G., Walker P. Spin Reorientation Transition in Gadolinium // In: Devreese J.T., Lemmens L.F., Van Doren V.E., Van Royen J., Eds. Recent Developments in Condensed Matter Physics. Boston: Springer, 1981.

168. Sousa J.B., Amado M.M., Pinto R.P., Moreira J.M., Braga M.E., Ausloos M., Clippe P. // J. Phys. F: Met. Phys. – 1979. – Vol. 9. – № 4. – P. L77–L81.
169. Jiles D.C., Palmer S.B. // J. Phys. F: Met. Phys. – 1980. – Vol. 10. – № 12. – P. 2857–2866.
170. Samudrala G.K., Tsoi G.M., Weir S.T., Vohra Y.K. // High Press. Res. – 2014. – Vol. 34. – № 4. – P. 385–391.
171. Xiong L., Liu J., Bai L., Li X., Lin C., Lin J.-F. // J. Appl. Phys. – 2014. – Vol. 116. – № 24. – P. 243503.
172. 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 // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2024. – Vol. 57. – № 41. – P. 415002.
173. Farrell D., Cheng Y., McCallum R.W., Sachan M., Majetich S.A. // J. Phys. Chem. B – 2005. – Vol. 109. – № 28. – P. 13409–13419.
174. Kaul S.N. // J. Magn. Magn. Mater. – 1985. – Vol. 53, № 1–2. – P. 5–53.
175. Moutis N., Panagiotopoulos I., Pissas M., Niarchos D. // Phys. Rev. B – 1999. – Vol. 59. – № 2. – P. 1129.
176. Wang Y., Liu W., Zhao J., Fan J., Pi L., Zhang L., Zhang Y. // New J. Phys. – 2020. – Vol. 22. – № 1.
177. 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.
178. 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.
179. Фишер, М Природа критического состояния / М Фишер. – Москва : Мир, 1968. – 221 с.

180. Фишер, М Природа критического состояния / М Фишер. – Москва : Мир, 1968. – 221 с.
181. Rosenstein B., Hoi-Lai Yu, Kovner A. // Phys. Lett. B – 1993. – Vol. 314. – № 3–4. – P. 381–386.
182. Bramwell S.T., Holdsworth P.C.W. // J. Appl. Phys. – 1993. – Vol. 73. – № 10. – P. 6096–6098.