

Magnetic and magnetocaloric properties of as-cast Gd_2In

S. V. Taskaev^{†,1,2,3}, V. V. Khovaylo^{2,3}, M. N. Ulyanov¹, D. S. Bataev¹, A. A. Basharova¹,

M. V. Kononova^{1,3}, D. V. Plakhotskiy¹, M. Yu. Bogush¹, D. A. Zhrebtsov²

[†]tsv@csu.ru

¹Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, 454001, Russia

²National Research South Ural State University, Chelyabinsk, 454080, Russia

³National University of Science and Technology "MISIS", Moscow, 119049, Russia

This paper presents results of experimental studies of magnetic and magnetocaloric properties of as-cast polycrystalline samples of a Gd_2In intermetallic compound, which crystallizes into a hexagonal structure of the Ni_2In type. Measurements of the field and temperature dependences of the magnetization carried out in a temperature range from 50 to 300 K and in magnetic fields up to 3 T showed that the as-cast Gd_2In samples undergo ferromagnetic ordering upon cooling below Curie temperature $T_C = 194$ K. With further cooling, a metamagnetic transition from the ferromagnetic into an antiferromagnetic phase is observed at a temperature $T_m = 95$ K, which is accompanied by pronounced anomalies in the temperature and field dependences of the magnetization. An external magnetic field stabilizes the ferromagnetic phase, shifting T_m toward low temperatures. The isothermal magnetic entropy change in the ΔS_m , calculated using the Maxwell relation, shows a peak at the Curie temperature, which, when the magnetic field changes from 0 to 3 T, reaches its maximum value $\Delta S_m = -3.25$ J/kg · K. The temperature dependence of ΔS_m clearly indicates a crossover of the magnetocaloric effect from direct to inverse one, which occurs in the vicinity of the metamagnetic transition. The experimental data obtained in our work on unannealed Gd_2In samples are in a good qualitative and quantitative agreement with the data published for the annealed Gd_2In samples. Thus, the results of this work indicate that the attainment of a homogeneous state in polycrystalline Gd_2In samples, which can affect their magnetic properties, can occur during cooling of the as-cast ingot on a cold crucible and does not require an additional heat treatment.

Keywords: magnetocaloric effect, metamagnetic transition, Curie temperature, gadolinium alloys.

УДК: 537.6

Магнитные и магнитокалорические свойства литого Gd_2In

Таскаев С. В.^{†,1,2,3}, Ховайло В. В.^{2,3}, Ульянов М. Н.¹, Батаев Д. С.¹, Башарова А. А.¹,

Кононова М. В.^{1,3}, Плахотский Д. В.¹, Богуш М. Ю.¹, Жеребцов Д. А.²

¹Челябинский государственный университет, Челябинск, 454001, Россия

²Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет),
Челябинск, 454080, Россия

³Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, 119049, Россия

В данной работе представлены результаты экспериментальных исследований магнитных и магнитокалорических свойств литых поликристаллических образцов интерметаллического соединения Gd_2In , которое кристаллизуется в гексагональную структуру типа Ni_2In . Измерения полевых и температурных зависимостей намагниченности, выполненных в температурном интервале от 50 до 300 K и в магнитных полях до 3 Тл показали, что литые образцы Gd_2In претерпевают ферромагнитное упорядочение при охлаждении ниже температуры Кюри $T_C = 194$ K. При дальнейшем охлаждении наблюдается метамгнитный переход из ферромагнитной в антиферромагнитную фазу при температуре $T_m = 95$ K, что сопровождается ярко выраженными аномалиями на температурных и полевых зависимостях намагниченности. Внешнее магнитное поле стабилизирует ферромагнитную фазу, смещая T_m в область низких температур. Изотермическое изменение магнитной энтропии ΔS_m , вычисленное при помощи соотношения

Максвелла, демонстрирует пик при температуре Кюри, который при изменении магнитного поля от 0 до 3 Тл достигает максимального значения $\Delta S_m = -3.25$ Дж/кг·К. Зависимость ΔS_m от температуры ясно указывает на кроссовер магнитокалорического эффекта от прямого до инверсного, который происходит в окрестности метамагнитного перехода. Экспериментальные данные, полученные в нашей работе на неотожженных образцах Gd_2In , находятся в хорошем качественном и количественном согласии с данными, опубликованными для отоженных образцов Gd_2In . Таким образом, результаты данной работы указывают на то, что достижение гомогенного состояния в поликристаллических образцах Gd_2In , которой может влиять на их магнитные свойства, может происходить в процессе охлаждения литого слитка на холодном поду и не требует дополнительной термообработки.

Ключевые слова: магнитокалорический эффект, метамагнитный переход, температура Кюри, сплавы гадолиния.

1. Введение

В последние годы идея использования магнитокалорического эффекта (МКЭ) в технологии ожижения природных и криогенных газов привлекает растущее внимание исследователей [1]. Этот интерес обусловлен с одной стороны низкой эффективностью традиционных методов ожижения газов при температурах ниже 150 К, а с другой стороны — существенным прогрессом в разработке сверхпроводящих магнитов, которые могут генерировать сильные магнитные поля, до 22 Тл. Принимая во внимание, что МКЭ, а именно изотермическое изменение магнитной энтропии ΔS_m , в окрестности магнитных фазовых переходов 2-го рода зависит от приложенного магнитного поля как $-\Delta S_m \sim H^{2/3}$ [2], идея применения технологии магнитного охлаждения в сильных магнитных полях сверхпроводящих соленоидов для ожижения газов имеет большую практическую значимость. С материаловедческой точки зрения, для реализации этой идеи необходимо исследовать особенности магнитокалорического эффекта в сильных магнитных полях и отработать технологию получения магнитокалорических материалов.

подавляющее большинство материалов, в которых наблюдается существенный МКЭ в криогенной области температур, представляют собой редкоземельные сплавы и соединения [3]. Большой магнитокалорический эффект в этих материалах обусловлен главным образом большим магнитным моментом этих соединений, в частности соединений на основе Gd. Так, исследования интерметаллидов Gd_3T ($T = 3d$ или $4d$ переходной металл) показали, что в Gd_3Co , Gd_3Ni и Gd_3Rh наблюдаются сравнительно небольшие величины МКЭ, что обусловлено доминированием антиферромагнитных взаимодействий в этих соединениях. Наиболее яркий МКЭ, $\Delta S_m = -30$ Дж/кг·К при изменении магнитного поля на 5 Тл, был обнаружен в соединении Gd_3Ru , которое претерпевает магнитный фазовый переход 1-го рода при температуре Кюри $T_C = 54$ К [4]. Рассматривая магнитокалорические свойства других соединений на основе Gd, необходимо упомянуть фазу Лавеса $GdNi_2$, где МКЭ исследовался в магнитных полях до 50 Тл [5], фазу Лавеса $GdAl_2$, в которой ярко проявляется взаимосвязь между структурными и магнитными свойствами [6] и интерметаллическое соединение Gd_2In , в котором наблюдается метамагнитный переход при температурах ~ 100 К [7], сопровождаемый инверсией знака МКЭ [8].

Принимая во внимание перспективы практических применений этих материалов, необходимо, наряду с магнитокалорическими свойствами, исследовать также зависимость этих свойств от метода получения и режимов термообработки экспериментальных образцов. Как правило, поликристаллические образцы редкоземельных соединений получают методом дуговой или индукционной плавки. После этого образцы отжигаются в вакууме или атмосфере аргона при высоких температурах в течение длительного времени; причем выбор параметров термообработки как правило не обосновывается. Так, в случае соединения Gd_2In температура отжига варьировалась от 973 К [8,9] до 1073 К [10], а сам отжиг занимал время от 2 до 5 дней [8,9,11]. Насколько нам известно, ни для Gd_2In , ни для других бинарных соединений гадолиния вопросы взаимосвязи режимов термообработки и магнитных свойств в литературе не освещались. Принимая во внимание, что термообработка является затратной процедурой как с точки зрения ресурсов, так и времени, в данной работе были выполнены исследования магнитных свойств неотожженных образцов Gd_2In и сравнение этих свойств с доступными в литературе данными, полученными на подвергнутых термообработке образцах этого соединения.

2. Детали эксперимента

Поликристаллический слиток Gd_2In был получен методом дуговой плавки на водоохлаждаемом медном поду в защитной атмосфере чистого аргона с использованием неплавящегося вольфрамового электрода из исходных высокочистых химических элементов Gd (чистота 99.98 ат.%) и In (чистота 99.998 ат.%). Для достижения однородности по химическому составу слиток переплавлялся трижды. После выключения дуги литой слиток остывал в камере дуговой печи. Никакой дополнительной термообработки впоследствии не проводилось.

Рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ проводился при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV с использованием $Cu_{K\alpha}$ -излучения. Элементный состав литого слитка исследовался на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре ARL QUANT'X и растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6510LA. Все магнитные измерения проводились с использованием

магнитометра Versa Lab компании Quantum Design в соответствии со стандартными процедурами измерения при температурах от 50 до 300 К и в магнитных полях до 3 Тл.

3. Результаты и обсуждение

На Рис. 1 представлена дифрактограмма Gd_2In , полученная при комнатной температуре. Кристаллическая структура исследуемого соединения является гексагональной (структурный тип Ni_2In) с параметрами решетки $a=b=0.5461$ нм, $c=0.6771$ нм и $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$, которые находятся в хорошем согласии с параметрами решетки отожженных образцов [7,10]. Судя по рентгеновским данным (Рис. 1) литой образец Gd_2In примесных фаз не содержит.

Температурные зависимости намагниченности $M(T)$ литого Gd_2In , измеренные при охлаждении в магнитных полях от 0.1 до 3 Тл с шагом 0.1 Тл представлены на Рис. 2. Видно, что в слабых магнитных полях на зависимостях $M(T)$ наблюдаются две аномалии, в окрестности 200 и 100 К, которые соответствуют установлению магнитного упорядочения и метамagnetному переходу, соответственно. При этом низкотемпературная аномалия постепенно размывается при увеличении напряженности внешнего магнитного поля и полностью исчезает в магнитных полях выше 2 Тл (Рис. 2). Определенная из зависимости $M(T)$, измеренной в магнитном поле 0.1 Тл, температура Кюри и температура метамagnetного перехода литого Gd_2In была найдена равной $T_C=194$ К и $T_m=96$ К, соответственно. Эти значения хорошо согласуются с данными, полученными для отожженных поликристаллических образцов ($T_C \approx 187$ К и $T_m \approx 100$ К) [7,9].

Говоря о природе метамagnetного перехода, который наблюдается в нашем образце при $T_m=96$ К, в настоящее время предполагается, что метамagnetная аномалия соответствует переходу из ферромагнитной в антиферромагнитную фазу. Отметим, что детальная картина упорядочения спинов в низкотемпературной антиферромагнитной и высокотемпературной ферромагнитной структуре остается невыясненной до наших дней из-за сильного поглощения нейтронов гадолинием, что не позволяет применять для Gd-содержащих соединений метод установления магнитной структуры с помощью дифракции нейтронов. Хотя ферромагнитное упорядочение спинов в высокотемпературной магнитной фазе Gd_2In не вызывает сомнений у большинства исследователей, в ряде работ было предположено [12,13], что конфигурация спинов в низкотемпературной магнитной фазе скорее всего не является коллинеарной.

Как уже отмечалось выше, и как следует из Рис. 2, температура метамagnetного перехода T_m быстро понижается при увеличении напряженности внешнего магнитного поля. Приведенная в литературе оценка чувствительности T_m ко внешнему магнитному полю в отожженном Gd_2In дает значение порядка 97 К/Тл [11]. В случае литого Gd_2In полевая зависимость намагниченности $M(H)$, измеренная при $T=50$ К (Рис. 3) демонстрирует ярко выраженное изменение характера кривой

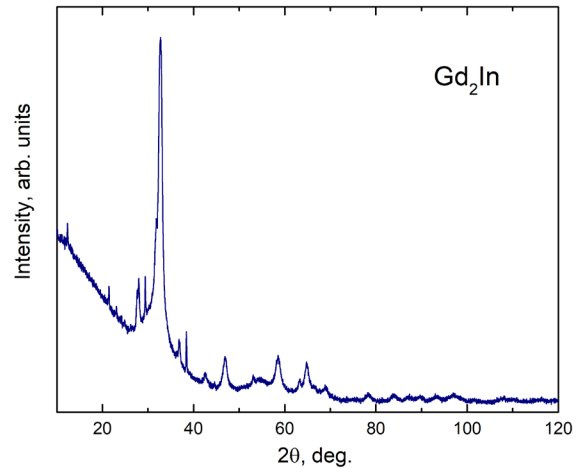


Рис. 1. Рентгенограмма образца Gd_2In , снятая при комнатной температуре.

Fig. 1. X-ray pattern taken from Gd_2In sample at room temperature.

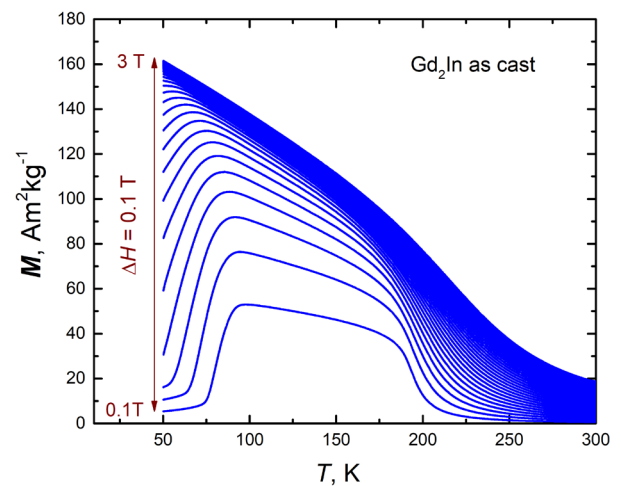


Рис. 2. Температурные зависимости литого Gd_2In , измеренные в магнитных полях от 0.1 до 3 Тл.

Fig. 2. Temperature dependences of magnetization for as-cast Gd_2In , measured in magnetic fields from 0.1 to 3 T.

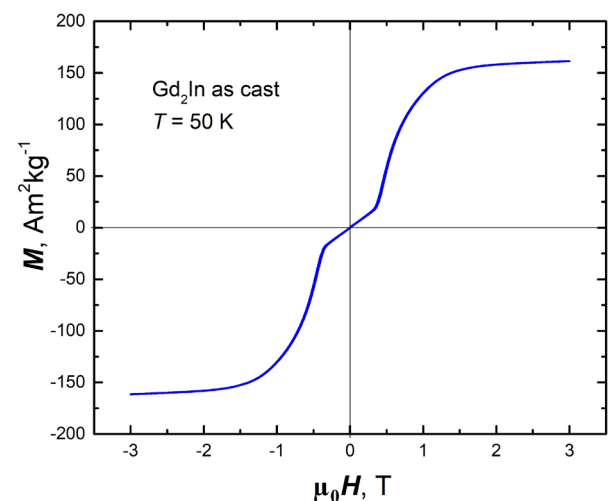


Рис. 3. Петля гистерезиса литого Gd_2In , измеренная при $T=50$ К.

Fig. 3. Hysteresis loop of the as-cast Gd_2In , measured at $T=50$ K.

от типичного для антиферромагнетиков линейного хода до быстрого роста M при достижении критической величины магнитного поля, равной 0.34 Тл (Рис. 3). Очевидно, что изменение хода кривой намагниченности при $H=0.34$ Тл соответствует магнитоиндуцированному переходу от антиферромагнитного к ферромагнитному упорядочению. Таким образом, грубая оценка чувствительности метамгнитного перехода к внешнему магнитному полю в литом Gd_2In дает величину ~ 135 К/Тл. Определенная методом экстраполяции намагниченность насыщения литого Gd_2In при $T=50$ К (Рис. 3) была найдена равной $154 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$, что хорошо согласуется с данными для отожженных образцов [8].

Изотермическое изменение магнитной энтропии ΔS_m , вычисленной из данных экспериментальных измерений намагниченности при помощи соотношения Максвелла, показано на Рис. 4. Можно отметить следующие характерные особенности температурных зависимостей ΔS_m . Во-первых, ΔS_m демонстрирует четкий пик при $T=196$ К, что практически совпадает с температурой Кюри этого образца $T_C=194$ К. Величина этого пика возрастает при росте величины изменения приложенного магнитного поля и достигает значения $\Delta S_m = -3.25 \text{ Дж/кг} \cdot \text{K}$ при изменении магнитного поля $\Delta H=3$ Тл (Рис. 4). Это значение практически совпадает с величиной изотермического изменения магнитной энтропии ($\Delta S_m = -3.5 \text{ Дж/кг} \cdot \text{K}$), которое сообщалось для отожженных образцов Gd_2In [8,11] и допированного алюминием сплава $Gd_2In_{0.8}Al_{0.2}$ [14]. При температурах ниже 100 К, где наблюдается метамгнитный переход, происходит смена знака МКЭ. Такое поведение ΔS_m определяется тем фактом, что в окрестности метамгнитного перехода высокотемпературная ферромагнитная фаза является более упорядоченной, чем низкотемпературная антиферромагнитная фаза. Подобное поведение сообщалось и для других систем, претерпевающих метамгнитные переходы из более упорядоченной в менее упорядоченную фазу, таких как соединение $FeRh$ [15], сплав Гейслера $Ni-Mn-Sn$ [16] и др.

4. Заключение

В данной работе представлены результаты экспериментальных исследований магнитных и магнитокалорических свойств литого интерметаллического соединения Gd_2In . Наиболее интересным и значимым результатом нашей работы является то, что магнитные свойства и характеристики магнитокалорического эффекта изученных в нашей работе неотожженных образцов Gd_2In ничем не уступают образцам, подвергнутым тщательной и долговременной термообработке. Представляется вероятным, что идентичность магнитных свойств отожженных и неотожженных образцов обусловлено тем фактом, что Gd_2In является упорядоченным интерметаллическим соединением, область существования которого на двойной фазовой диаграмме $Gd-In$ простирается от комнатных температур вплоть до температуры плавления 1453 К [17]. Таким образом, используемый рядом исследователей отжиг и закалка от высоких температур порядка 900–1100 К

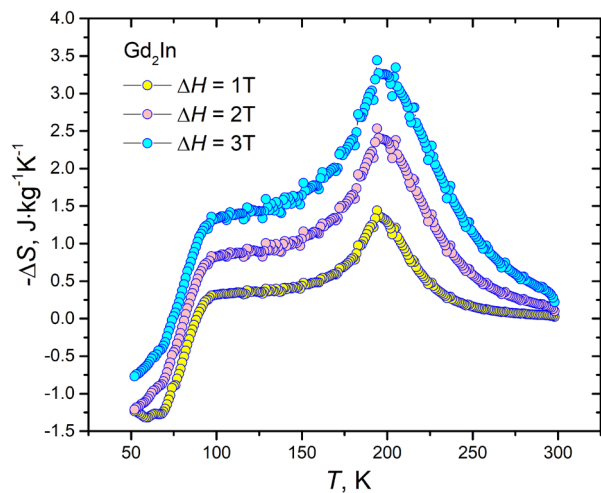


Рис. 4. (Color online) Изотермическое изменение магнитной энтропии ΔS_m в литом Gd_2In при изменении магнитного поля на 1, 2 и 3 Тл.

Fig. 4. (Color online) Isothermal magnetic entropy change ΔS_m in the as-cast Gd_2In for the magnetic field change 1, 2, and 3 T.

не приводит к существенному улучшению структурного упорядочения по сравнению с литыми образцами, которые не прошли термообработку. Более того, некоторое расширение области стабильности Gd_2In при высоких температурах [17] может приводить к формированию дефектов упаковки при закалке образцов с нестехиометрическим содержанием In . Наряду с этим, полученные нами результаты указывают на то, что в некоторых случаях представляется возможным избежать затратной процедуры термообработки редкоземельных интерметаллидов, которые в будущем могут найти практическое применение в качестве рабочего тела для работающих на МКЭ устройств для ожижения криогенных газов.

Благодарности/Acknowledgements. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант №18-42-06201). / *This work was supported by the Russian Science Foundation (Grant No. 18-42-06201).*

Литература/References

1. H. Zhang, R. Gimaev, B. Kovalev, K. Kamilov, V. Zverev, A. Tishin. *Physica B*. 558, 65 (2019). [Crossref](#)
2. H. Oesterreicher, F.T. Parker. *J. Appl. Phys.* 55, 4334 (1984). [Crossref](#)
3. A.S. Andreenko, K.P. Belov, S.A. Nikitin, A.M. Tishin. *Physics - Uspekhi*. 32, 649 (1989). [Crossref](#)
4. J.C. B. Monteiro, R. D. dos Reis, F.G. Gandra. *Appl. Phys. Lett.* 106, 194106 (2015). [Crossref](#)
5. S. Taskaev, V. Khovaylo, K. Skokov, W. Liu, E. Bykov, M. Ulyanov, D. Bataev, A. Basharova, M. Kononova, D. Plakhotskiy, M. Bogush, T. Gottschall, O. Gutfleisch. *J. Appl. Phys.* 127, 233906 (2020). [Crossref](#)
6. V. G. de Paula, L. M. da Silva, A. O. dos Santos, R. Lang, L. Otubo, A.A. Coelho, L.P. Cardoso. *Phys. Rev. B*. 93, 094427 (2016). [Crossref](#)

7. S.P. McAlister. J. Phys. F: Met. Phys. 14, 2167 (1984). [Crossref](#)
8. A. Bhattacharyya, S. Giri, S. Majumdar. J. Magn. Magn. Mater. 324, 1239 (2012). [Crossref](#)
9. V. Singh, A. Bhattacharyya, S. Majumdar, I. Dasgupta. J. Appl. Phys. 111, 053709 (2012). [Crossref](#)
10. W. Baela, A. Szytula. J. Less-Comm. Met. 138, 123 (1988). [Crossref](#)
11. Y. Yang, Y. Xie, X. Zhou, H. Zhong, Q. Jiang, S. Ma, Z. Zhong, W. Cui, Q. Wang. AIP Adv. 8, 056406 (2018). [Crossref](#)
12. C.-S. Jee, C.L. Lin, T. Mihalisin, X.-Q. Wang. J. Appl. Phys. 79, 5403 (1996). [Crossref](#)
13. P.A. Stampe, X.Z. Zhou, H.P. Kunkel, J.A. Cowen, G. Williams. J. Phys.: Condens. Matter. 9, 3763 (1997). [Crossref](#)
14. S. Tencé, B. Chevalier. J. Magn. Magn. Mater. 399, 46 (2016). [Crossref](#)
15. E. Stern-Taulats, A. Planes, P. Lloveras, M. Barrio, J.-L. Tamarit, S. Pramanick, S. Majumdar, C. Frontera, L. Mañosa. Phys. Rev. B. 89, 214105 (2014). [Crossref](#)
16. V.V. Khovaylo, K.P. Skokov, O. Gutfleisch, H. Miki, T. Takagi, T. Kanomata, V.V. Koledov, V.G. Shavrov, G. Wang, E. Palacios, J. Bartolomé, R. Burriel. Phys. Rev. B. 81, 214406 (2010). [Crossref](#)
17. A. Palenzona, S. Cirafici. Bulletin of Alloy Phase Diagrams. 10, 234 (1989). [Crossref](#)