

**К 90-ЛЕТИЮ
ВЛАДИМИРА ГРИГОРЬЕВИЧА ШАВРОВА**

УДК 537.638.5

**МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
ДЛЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО МАГНИТНОГО ОХЛАЖДЕНИЯ**

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

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

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

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

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

Поступила в редакцию 03.06.2022 г.

После доработки 31.10.2022 г.

Принята к публикации 11.11.2022 г.

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

DOI: 10.31857/S003384942304006X, EDN: PFNKBG

ВВЕДЕНИЕ

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

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

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

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

1. ПРЯМОЙ И ОБРАТНЫЙ МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ

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

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

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

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

2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА

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

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

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

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

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

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

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

$$= S_H(T_H) - S_0(T_0), \quad (3)$$

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

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

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

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

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

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

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

3. ЧИСТЫЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ

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

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

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

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

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

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

4. МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

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

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

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

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

Таблица 1. Магнитокалорические материалы, перспективные для низкотемпературного магнитного охлаждения

Материал	Температура магнитного ФП, К	$T_{\max}$, К	ΔS_{iso} , Дж/(кг К)	ΔT_{ad} , К	ΔQ , Дж/кг	$\mu_0 H$, Тл	Литература
Редкоземельные металлы							
Gd	$T_{\text{C}} = 292$	296	−10.4	12	3078 (2700)**	5	[43, 41, 53, 37]
Ho	$T_{\text{C}} = 20$ $T_{\text{N}} = 134$	20	−13.6	4.6**	272	6	[32, 33]
		90	−9.1	4**	819	6	
		132	−9.9	4.1**	1307	6	
Er	$T_{\text{N}} = 19$ $T_{\text{N}} = 85$	35	−15.6	4**	546	6	[32, 33]
		85	−7.2	3.2**	612	6	
Tm	$T_{\text{C}} = 32$ $T_{\text{N}} = 56$	50	2.3*	−0.5**	115	3	[32, 35]
		58	−12.9*	3**	748	7	
Nd	$T_{\text{N}1} = 8$ $T_{\text{N}2} = 19$	4	—	−0.1**	—	7	[36]
		10	−10*	2.5**	100	7	
		20	—	1.6**	—	7	
Интерметаллические соединения							
ErCo ₂	$T_{\text{C}} = 33$	35	−36	7.4	1260	5	[4, 6]
HoCo ₂	$T_{\text{C}} = 82$	84	−20	8.8 4.6**	1680	5	[4, 53, 6]
DyCo ₂	$T_{\text{C}} = 138$	141	−12.7	6.3	1791	5	[4, 6]
TbCo ₂	$T_{\text{C}} = 231$	235	−6.5	3.6	1527	5	[4, 6]
ErNi ₂	$T_{\text{C}} = 6.5$	6.5	−24.3	6.2**	157	5	[61, 62, 91]
HoNi ₂	$T_{\text{C}} = 13.5$	13.2	−26.1	8.7**	344.52	5	[61, 62, 91]
DyNi ₂	$T_{\text{C}} = 21.8$	19.1	−23	7.1**	439.3	5	[54, 57, 62]
TbNi ₂	$T_{\text{C}} = 37.1$	36	−14.5	4.6**	522 (575)**	5	[54, 91]
GdNi ₂	$T_{\text{C}} = 70$	74	−12.8	4.1**	947	5	[70, 91]
ErAl ₂	$T_{\text{C}} = 13$	14	−34.3	11.2 10**	480	5	[55, 59, 11]
HoAl ₂	$T_{\text{C}} = 28$	29	−28.8	9.6**	835	5	[58, 57, 55, 11]
DyAl ₂	$T_{\text{C}} = 63$	64	−18.5	7 6.7**	1184	5	[57, 55, 59, 11]
TbAl ₂	$T_{\text{C}} = 108$	105	−14	4.4 4.9**	1470	5	[55, 11]
GdAl ₂	$T_{\text{C}} = 167$	167	−7.6	3.7 3.5**	1269	5	[56, 11]
ErMn ₂	$T_{\text{C}} = 16$	19	−25	7.4	475	5	[60, 85]
HoMn ₂	$T_{\text{C}} = 23$	26	−16	—	416	5	[60]
DyMn ₂	$T_{\text{C}} = 36$	40	−15	—	600	5	[60]
TbMn ₂	$T_{\text{C}}=45$	56	−11	—	616	5	[60]
		30	12	—	360	5	
GdMn ₂	$T_{\text{C}} = 110$	50	−3.1	—	155	5	[86]
ErCu ₂	$T_{\text{N}} = 12$	12	−14.9	—	178	5	[25, 87]
HoCu ₂	$T_{\text{N}} = 10$	10	−19.3	—	193	5	[25, 88]
DyCu ₂	$T_{\text{N}} = 31.5$	27	−10	—	270	5	[25, 89]
TbCu ₂	$T_{\text{N}} = 49.5$	50	−8	—	400	5	[25]
		24	12	—	288	5	

 * Значения энтропии оценено как $\Delta S_{\text{iso}} = \Delta T_{\text{ad}} C / T$.

** Значения МКЭ, определенные прямым методом.

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

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

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

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

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

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

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

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

5. ПЕРСПЕКТИВЫ И ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МАГНИТНОГО ОХЛАЖДЕНИЯ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

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

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

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

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

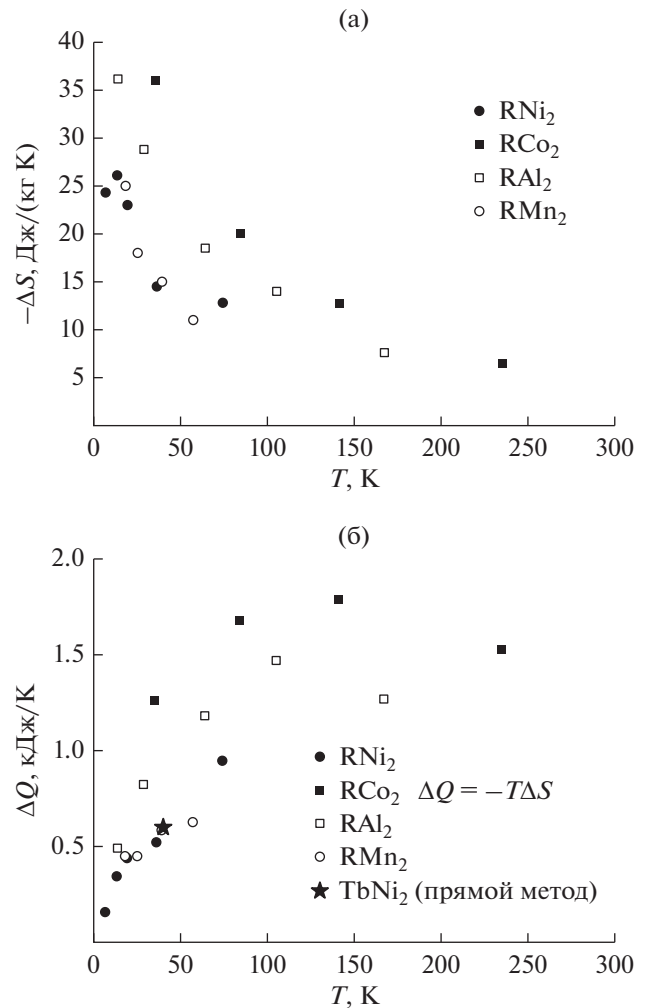


Рис. 1. Значения максимального изотермического изменения энтропии ΔS_{iso} (а) и значения изотермического тепла ΔQ (б) в зависимости от температуры для некоторых твердотельных магнитных материалов, перспективных для низкотемпературного магнитного охлаждения, при $\mu_0 H = 5$ Тл.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

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

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

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

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

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

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

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

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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

30. Nikitin S.A., Ivanova T.I., Zvonov A.I. et al. // Acta Mater. 2018. V. 161. P. 331.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.09.017>
31. Wang K., Zhang M., Liu J. et al. // J. Appl. Phys. 2019. V. 125. № 24. P. 243901.
<https://doi.org/10.1063/1.5093708>
32. Никитин С.А., Андреев А.С., Тишин А.М. и др. // ФММ. 1985. Т. 60. № 4. С. 689.
33. Никитин С.А. Андреев А.С., Тишин А.М. и др. // ФММ. 1985. Т. 59. № 1. С. 327.
34. Тейлор К., Дарби М. Физика редкоземельных соединений. М.: Мир, 1974.
35. Zimm C.B., Barclay J.A., Harkness H.H. et al. // Cryogenics. 1989. V. 29. № 9. P. 937.
[https://doi.org/10.1016/0011-2275\(89\)90210-5](https://doi.org/10.1016/0011-2275(89)90210-5)
36. Zimm C.B., Ratzmann P.M., Barclay J.A. et al. // Adv. Cryogenic Eng. Mater. 1990. V. 36. Pts. A, B. P. 763.
https://doi.org/10.1007/978-1-4613-9880-6_99
37. Koshkid'ko Y.S., Ćwik J., Ivanova T.I. et al. // J. Magn. Mater. 2017. V. 433. P. 234.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.03.027>
38. Koshkid'ko Yu.S., Dilmieva E.T., Kamantsev A.P. et al. // J. Alloys Compounds. 2022. V. 905. Article No. 164051.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164051>
39. Koshkid'ko Y.S., Dilmieva E.T., Ćwik J. et al. // J. Alloys Compounds. 2019. V. 798. P. 810.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.05.246>
40. Белов К.П., Эффекты парапроцесса в ферромагнетиках и антиферромагнетиках. М.: Физматлит, 2001.
41. Dan'kov S.Yu., Tishin A.M., Pecharsky V.K., Gschneidner Jr. K.A. // Phys. Rev. B. 1998. V. 57. № 6. P. 3478.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.3478>
42. Pecharsky V.K., Gschneidner K.A., Jr. // J. Appl. Phys. 1999. V. 86. № 1. P. 565.
<https://doi.org/10.1063/1.370767>
43. Kamantsev A.P., Koledov V.V., Mashirov A.V. et al. // Solid State Phenom. 2015. V. 233–234. P. 216.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.233-234.216>
44. Aliev A.M., Batdalov A.B., Khanov L.N. et al. // Appl. Phys. Lett. 2016. V. 109. № 20. P. 202407.
<https://doi.org/10.1063/1.4968241>
45. Gopal B.R., Chahine R., Bose T.K. // Rev. Sci. Instrum. 1997. V. 68. № 4. P. 1818.
<https://doi.org/10.1063/1.1147999>
46. Liu J.Y., Zheng Z.G., Lei L. et al. // Rev. Sci. Instrum. 2020. V. 91. № 6. P. 065102.
<https://doi.org/10.1063/1.5128949>
47. Zavareh M.G., Skourski Y., Skokov K.P. et al. // Phys. Rev. Appl. 2017. V. 8. № 1. P. 014037.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.8.014037>
48. Kihara T., Xu X., Ito W. et al. // Phys. Rev. B. 2014. V. 90. № 21. P. 214409.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.214409>
49. Cugini F., Orsi D., Brück E., Solzi M. // Appl. Phys. Lett. 2018. V. 113. № 23. P. 232405.
<https://doi.org/10.1063/1.5061929>
50. Gottschall T., Kuz'min M.D., Skokov K.P. et al. // Phys. Rev. B. 2019. V. 99. № 13. P. 134429.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.99.134429>
51. Kamantsev A.P., Koledov V.V., Mashirov A.V. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2017. V. 440. P. 70.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.12.063>
52. Khmelevskiy S., Mohn P. // J. Phys.: Cond. Matt. 2000. V. 12. № 45. P. 9453.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/12/45/308>
53. Nikitin S.A., Tishin A.M. // Cryogenics. 1991. V. 31. № 3. P. 166.
[https://doi.org/10.1016/0011-2275\(91\)90171-R](https://doi.org/10.1016/0011-2275(91)90171-R)
54. Ćwik J., Koshkid'ko Y., de Oliveira N.A. et al. // Acta Mater. 2017. V. 133. P. 230.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.05.054>
55. von Ranke P.J., de Oliveira N.A., Tovar Costa M.V. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2001. V. 226. P. 970.
[https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(00\)01162-8](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(00)01162-8)
56. Dan'kov Yu.S., Ivchenko V.V., Tishin A.M. et al. // Adv. Cryogenic Eng. Mater. 2000. V. 46. P. 397.
https://doi.org/10.1007/978-1-4615-4293-3_51
57. Matsumoto K., Asamoto K., Nishimura Y. et al. // J. Phys.: Conf. Ser. 2012. V. 400. № 5. P. 052020.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/400/5/052020>
58. Patra M., Majumdar S., Giri S. et al. // J. Phys.: Cond. Matt. 2014. V. 26. № 4. P. 046004.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/26/4/046004>
59. von Ranke P.J., Pecharsky V.K., Gschneidner K.A., Jr. // Phys. Rev. B. 1998. V. 58. № 18. P. 12110.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.12110>
60. Zuo W., Hu F., Sun J., Shen B. // J. Alloys Compounds. 2013. V. 575. P. 162.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.03.185>
61. Ćwik J., Koshkid'ko Y., Nenkov K. et al. // J. Alloys Compounds. 2018. V. 735. P. 1088.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.194>
62. Tomokiyo A., Yayama H., Wakabayashi H. et al. // Adv. Cryogenic Eng. Mater. 1986. V. 32. P. 295.
63. Zheng X.Q., Xu Z.Y., Zhang B. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2017. V. 421. P. 448.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.08.048>
64. Ivanova T.I., Nikitin S.A., Tskhadadze G.A. et al. // J. Alloys Compounds. 2014. V. 592. P. 271.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.12.171>
65. Tishin M.A. // Handbook on Magnetic Materials. 1999. V. 12. P. 395.
[https://doi.org/10.1016/S1567-2719\(99\)12008-0](https://doi.org/10.1016/S1567-2719(99)12008-0)
66. Duc N.H., Kim Anh D.T. // J. Magn. Magn. Mater. 2002. V. 242. P. 873.
[https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(01\)01328-2](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(01)01328-2)
67. Sánchez Llamazares J.L., Ibarra-Gaytán P., Sánchez-Valdés C.F. et al. // J. Rare Earths. 2020. V. 38. № 6. P. 612.
<https://doi.org/10.1016/j.jre.2019.07.011>
68. Oesterreicher H., Parker F.T. // J. Appl. Phys. 1984. V. 55. № 12. P. 4334.
<https://doi.org/10.1063/1.333046>
69. Belo J.H., Amaral J.S., Pereira A.M. et al. // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 100. № 24. P. 242407.
<https://doi.org/10.1063/1.4726110>
70. Taskaev S., Khovaylo V., Skokov K. et al. // J. Appl. Phys. 2020. V. 127. № 23. P. 233906.
<https://doi.org/10.1063/5.0006281>

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