

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 539.216.2:537.624

### СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ $Gd_2O_3$ , ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ИСКРОВОГО РАЗРЯДА

© 2023 г. А. В. Свалов<sup>а, \*</sup>, И. В. Бекетов<sup>а, b</sup>, А. Д. Максимов<sup>b</sup>, А. И. Медведев<sup>b</sup>,  
Д. С. Незнахин<sup>а</sup>, А. В. Архипов<sup>а</sup>, Г. В. Курляндская<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Уральский федеральный университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

<sup>b</sup>Институт электрофизики УрО РАН, ул. Амундсена, 106, Екатеринбург, 620016 Россия

\*e-mail: andrey.svalov@urfu.ru

Поступила в редакцию 07.05.2023 г.

После доработки 27.06.2023 г.

Принята к публикации 26.07.2023 г.

Электрофизическим методом искрового разряда получены наночастицы оксида гадолиния. Особенности их структуры, магнитные и магнитокалорические свойства сравнительно проанализированы. По данным рентгенофазового анализа синтезированные наночастицы  $Gd_2O_3$  содержат две кристаллографические фазы: кубическую и моноклинную. Изменение магнитной части энтропии  $\Delta S_M$  было определено по данным измерений магнитных изотерм на основе соотношения Максвелла. Максимальная величина  $\Delta S_M$  для амплитуды изменения магнитного поля 2 Тл составила примерно 17 Дж/(кг К) и наблюдалась при температуре 2.5 К.

**Ключевые слова:** оксид гадолиния, искровой разряд, фазовый состав, кривые намагничивания, магнитокалорический эффект, криогенные температуры

**DOI:** 10.31857/S0015323023600776, **EDN:** DOKSQF

#### ВВЕДЕНИЕ

Наночастицы оксида гадолиния продолжают привлекать внимание исследователей как материал, имеющий большой потенциал для использования в устройствах преобразования УФ- и ИК-излучений в видимый свет [1], в качестве контрастного агента для такого диагностического метода как магниторезонансная томография [2]. Сравнительно недавно интерес к данному материалу усилился в связи с возможностью использовать оксид гадолиния  $Gd_2O_3$  как рабочее тело для систем криогенного магнитного охлаждения [3–5]. В последние годы необходимость в охлаждении в области криогенных температур заметно увеличилась для сжижения гелия и водорода, а также создания криогенных сред для квантовых вычислений [6]. Ожидается, что магнитное охлаждение придет на смену традиционной технологии, основанной на расширении рабочего газа. Магнитное охлаждение базируется на магнитокалорическом эффекте (МКЭ), который заключается в изменении температуры магнитного образца при его намагничивании или размагничивании. МКЭ исследуют уже на протяжении столетия, но только современный прогресс в области материаловедения, в том числе и возможность получения ансамблей наночастиц с заданными свойствами и суспензий на их основе

приближает выход устройств магнитного охлаждения в широкую практику [7, 8].

Известно, что магнитокалорические свойства наноструктурированных материалов зависят не только от химического состава и кристаллической структуры, как у объемного материала, но и от ряда других факторов [9]. В частности, особенности МКЭ наночастиц определяются размером частиц, их концентрацией, взаимодействием между ними, наличием магнитоупорядоченного ядра и разупорядоченной оболочки и особенностями свойств поверхности, определяющими возможность получения устойчивых суспензий на их основе [10]. Кроме того, порошки обладают дополнительной гибкостью с точки зрения конструирования конкретных устройств, так как на их основе могут быть получены полимерные композиции различного типа и суспензии с использованием стабилизаторов различного типа.

Одним из основных параметров магнитокалорического эффекта является величина изменения магнитной части энтропии  $\Delta S_M$ . Первые работы по исследованию МКЭ частиц оксида гадолиния [3, 4] показали, что по данному параметру частицы  $Gd_2O_3$  не уступают бинарным и тройным интерметаллическим соединениям на основе редкоземельных элементов, которые рассматриваются

как перспективные материалы для криогенного магнитного охлаждения [11].

Проведенные ранее исследования МКЭ оксида гадолиния были осуществлены на образцах, полученных химическими методами, будь то наностержни [12], нанотрубки [3] или наночастицы, встроенные в периодическую пористую матрицу  $SiO_2$  [4, 5]. В настоящей работе наночастицы оксида гадолиния были получены электрофизическим методом искрового разряда. Этот метод широко используется для приготовления наночастиц самых разных материалов (металлов, сплавов, полупроводников, оксидов) и различных размеров вплоть до единиц нанометров [13, 14]. Технологические параметры синтеза (изменение энергии, выделяющейся в разрядном промежутке, напряжения заряда емкостного накопителя и расстояния между электродами) позволяют варьировать размер получаемых частиц, а состав рабочего газа влияет на особенности фазового состава.

Настоящая работа посвящена исследованию кристаллической структуры, магнитных и магнитокалорических свойств наночастиц оксида гадолиния  $Gd_2O_3$ , полученных методом искрового разряда.

### ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Наночастицы оксида гадолиния были получены электрофизическим методом искрового разряда. Схема экспериментальной установки показана на рис. 1. Разряд осуществляли в атмосфере азота с небольшим содержанием кислорода при давлении 0.12 МПа. В качестве электродов использовали цилиндрические прутки гадолиния (Goodfellow, 99.9%) диаметром 6 мм. Частота следования разрядных импульсов составляла 60 Гц. Компрессор установки обеспечивал циркуляцию рабочего газа с расходом 70 л/мин. Частицы порошка, образующиеся в процессе искрового разряда, вместе с потоком рабочего газа проходили через ловушку инерционного типа, в которой отделяли крупные микронные частицы, а наноразмерные частицы собирались на поверхности фильтра.

Рентгенофазовый анализ наночастиц, извлеченных из фильтра, осуществляли на дифрактометре D8 DISCOVER (излучение  $CuK_{\alpha 1,2}$ ,  $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$ ). Обработка дифрактограмм выполнена с использованием программы полнопрофильного анализа TOPAS 3 (Bruker, Германия). Величину удельной поверхности определяли методом БЭТ (Брунауэра–Эммета–Теллера) по низкотемпературной адсорбции азота [15].

Магнитные измерения проводили на базе измерительного комплекса PPMS DynaCool 9T. Измеряли как температурные зависимости намаг-

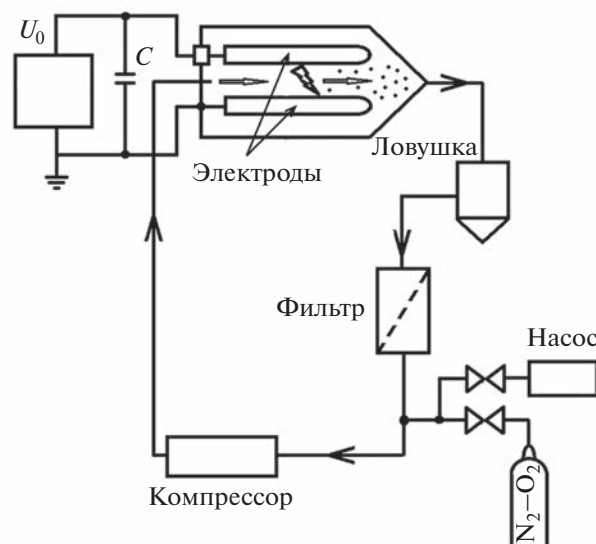


Рис. 1. Принципиальная схема установки для получения наночастиц электрофизическим методом искрового разряда. Основные части установки обозначены на схеме;  $U_0$  – генератор импульсов напряжения;  $C$  – конденсатор.

нитности  $M(T)$  по методике ZFC–FC [15], так и кривые намагничивания при разных температурах в температурном интервале от 2 до 300 К.

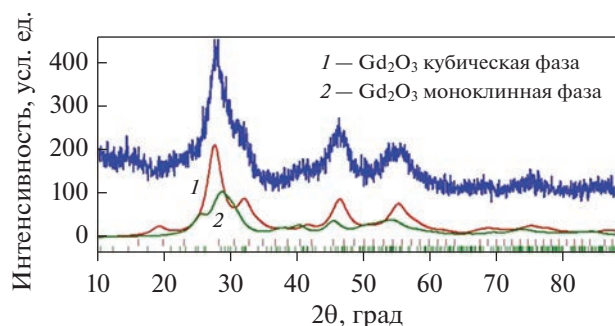
### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Средний диаметр частиц порошка, определенный по величине удельной поверхности, составил около 8 нм. Рентгенофазовый анализ показал, что порошки  $Gd_2O_3$  содержат две фазы: кубическую ( $Ia-3$ ) и моноклинную ( $C2/m$ ), причем большую часть объема образцов ( $\sim 60$  мас. %) составляет кубическая фаза (рис. 2). При этом область когерентного рассеяния (ОКР) для обеих фаз составила примерно 3 нм. Соотношение величин среднего диаметра, полученного из данных БЭТ и ОКР, свидетельствует о том, что наночастицы  $Gd_2O_3$ , скорее всего, состоят из кристаллического ядра и рентгено-аморфной оболочки.

Кривые температурной зависимости намагниченности  $M(T)$ , измеренные по методике ZFC–FC при величине поля  $\mu_0 H = 0.01$  Тл, совпадают, т.е. ZFC не отличается от FC. На них отсутствуют какие-либо особенности (рис. 3). Температурная зависимость обратной восприимчивости  $1/\chi$ , измеренная при  $\mu_0 H = 0.01$  Тл, хорошо аппроксимируется линейной зависимостью в рамках закона Кюри–Вейса:

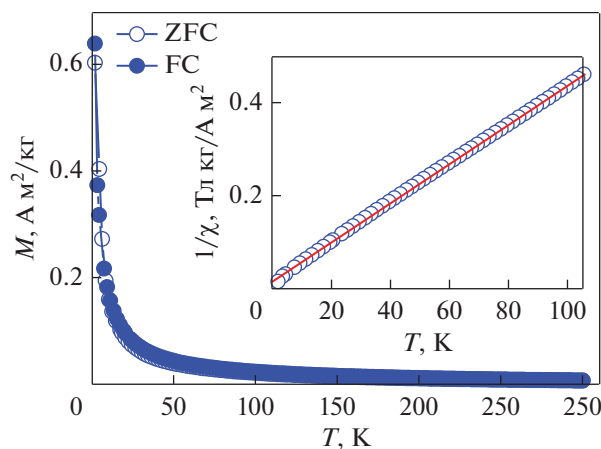
$$\chi = C_C / (T - \theta), \quad (1)$$

где  $C_C$  – константа Кюри,  $\theta$  – парамагнитная температура Кюри. Величина  $\theta \approx -3$  К, что свиде-



**Рис. 2.** Дифрактограмма порошка  $Gd_2O_3$ , полученного методом искрового разряда: синяя линия – экспериментальные данные; 1 и 2 – результаты подгонки с использованием программы TOPAS 3 для анализа профиля.

тельствует об антиферромагнитном взаимодействии между магнитными моментами ионов  $Gd^{3+}$  и хорошо согласуется с литературными данными для наночастиц оксида гадолиния [16, 17]. Отсутствие особенностей на кривых ZFC–FC означает, что температура Нееля исследованных наночастиц  $Gd_2O_3$  меньше 2 К. Для кубической фазы  $Gd_2O_3$  в объемном состоянии отсутствие магнитного упорядочения было подтверждено данными других исследователей до температур вплоть до 1.2 К, для моноклинной фазы антиферромагнитное упорядочение возникает в интервале температур 3.4–3.9 К [18]. Однако в случае наночастиц влияние размерного фактора может приводить к заметному снижению температуры возникновения магнитного упорядочения [19], поэтому температура Нееля моноклинной фазы в исследованных частицах  $Gd_2O_3$  может лежать ниже 2 К.



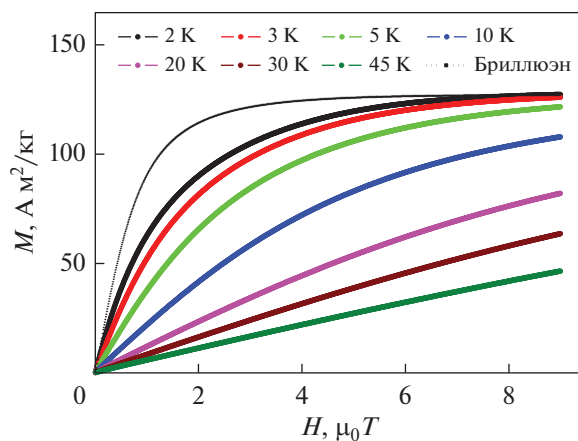
**Рис. 3.** Зависимости магнитного момента от температуры для порошка  $Gd_2O_3$ , измеренные по методике ZFC–FC при  $\mu_0 H = 0.01$  Тл. На вставке показана температурная зависимость обратной восприимчивости (точки), описываемая законом Кюри–Вейсса (линия).

Используя выражение для константы Кюри:

$$C_C = n\mu^2/3k, \quad (2)$$

где  $n$  – плотность носителей магнитных моментов,  $\mu$  – магнитный момент,  $k$  – константа Больцмана, была определена величина эффективного магнитного момента  $\mu_{\text{эфф}} = (6.7 \pm 0.2)\mu_B/Gd$ , что меньше  $\mu_{\text{эфф}} = 7.94\mu_B$  для свободного иона  $Gd^{3+}$ . Подобное уменьшение  $\mu_{\text{эфф}}$  наблюдали ранее для наночастиц и наностержней  $Gd_2O_3$  и связывали с размером объектов [12, 17]. Также недавно было показано, что при диаметре частиц  $Gd_2O_3$  в диапазоне 20–50 нм, на поверхности частиц формируется слой толщиной 2–10 нм с пониженной намагниченностью [20].

Полевые зависимости намагниченности исследованных наночастиц  $Gd_2O_3$  характеризуются отсутствием гистерезиса и остаточной намагниченности. В качестве примера на рис. 4 приведены кривые  $M(H)$  для некоторых температур. Здесь же приведена нормированная зависимость  $M(H)$  для  $T = 2$  К, построенная с помощью функции Бриллюэна  $B_J(\mu H/k_B T)$ , где  $\mu = g\mu_B J$ ,  $J$  – угловой момент иона  $Gd^{3+}$ ,  $g = 2$  – множитель Ланде. Видно, что экспериментальная кривая  $M(H)$  имеет более пологий ход, чем расчетная, описывающая намагниченность идеального парамагнетика. Такое расхождение обычно связывают с наличием в образце заметных антиферромагнитных взаимодействий дипольной или обменной природы [21]. Данный результат коррелирует с полученной выше отрицательной величиной  $\theta$ .



**Рис. 4.** Кривые намагничивания для порошка  $Gd_2O_3$ , измеренные при разных температурах, и нормированная зависимость  $M(H)$  для  $T = 2$  К, построенная с помощью функции Бриллюэна.

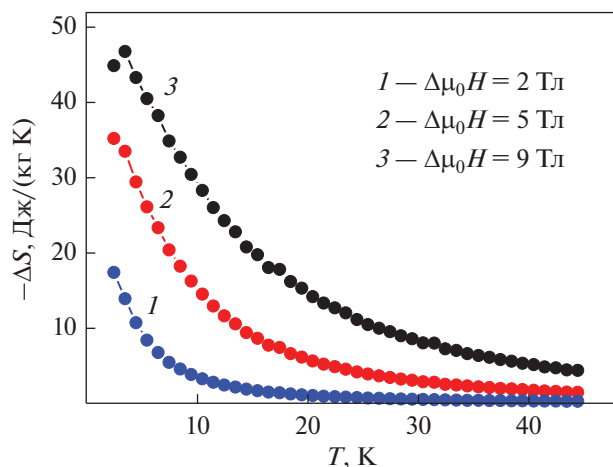


Рис. 5. Температурная зависимость изменения магнитной части энтропии наночастиц  $Gd_2O_3$ , полученных методом искрового разряда.

Изменение магнитной части энтропии  $\Delta S_M$  было определено по данным измерений магнитных изотерм на основе соотношения Максвелла:

$$\Delta S_M = - \int_{H_2}^{H_1} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH, \quad (3)$$

где  $H$  – магнитное поле,  $M$  – намагниченность,  $T$  – температура. Кривые намагничивания измеряли в поле до 9 Тл в температурном интервале от 2 до 45 К с шагом 1 К.

Температурные зависимости  $\Delta S_M(T)$  для различных амплитуд изменения поля  $\Delta\mu_0 H$  представлены на рис. 5. Зависимости  $-\Delta S_M(T)$  демонстрируют типичное парамагнитное поведение с резким увеличением величины  $-\Delta S_M$  при приближении к низким температурам. Наличие пика на зависимости  $-\Delta S_M(T)$  при  $T = 3.5$  К наблюдали только для  $\Delta\mu_0 H > 7$  Тл. Недостаток данных в области самых низких температур не исключает возможности, что данный пик является артефактом.

Величина  $\Delta S_M$ , измеренная при  $\Delta\mu_0 H = 5$  Тл, не уступает аналогичному параметру для частиц  $Gd_2O_3$ , приготовленных методом химического синтеза [4], и превосходит величину  $\Delta S_M$  для поликристаллического гадолиния вблизи температуры фазового перехода при амплитуде внешнего магнитного поля  $\Delta\mu_0 H = 2$  Тл, которое может быть создано системами на основе современных постоянных магнитов [22, 23].

Природа такой большой величины МКЭ в наночастицах  $Gd_2O_3$  в настоящее время является предметом дискуссий. В первую очередь это связывают с большой величиной магнитного момента гадолиния  $\mu_{нас} = g\mu_B J \approx 7\mu_B$ . Известно, что наибольшая величина МКЭ наблюдается вблизи

температуры фазового перехода [8]. Поэтому в работе [4] высказано предположение, что максимальные значения зависимости  $\Delta S_M(T)$  связаны с фазовым переходом из парамагнитного состояния в состояние спинового стекла, которое обусловлено разориентацией спинов на поверхности частиц. Авторы работы [5] связывают большую величину МКЭ с возможным магнитным фазовым переходом в оксиде гадолиния из парамагнитной фазы в антиферромагнитную при  $T < 2$  К. Результаты настоящих исследований находятся в согласии с данным предположением, если учесть полученную величину температуры Кюри–Вейсса  $\theta \approx -3$  К и наличие моноклинной фазы в наночастицах  $Gd_2O_3$ , в которой ранее наблюдали возникновение антиферромагнитного упорядочения при  $T \sim 3$  К [18].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наночастицы  $Gd_2O_3$  были синтезированы электрофизическим методом искрового разряда. Их средний размер, определенный из данных измерений удельной поверхности, составил примерно 8 нм. Порошки  $Gd_2O_3$  содержали две фазы: кубическую и моноклинную, причем большую часть объема образцов ( $\sim 60$  мас. %) составляла кубическая фаза.

Полученные максимальные значения изменения магнитной части энтропии  $\Delta S_M$  исследованных наночастиц  $Gd_2O_3$  не уступают величине  $\Delta S_M$  наночастиц  $Gd_2O_3$ , полученных химическими методами, а также бинарных и тройных интерметаллических соединений на основе редкоземельных элементов.

Метод искрового разряда является перспективной технологией изготовления нанопорошков оксида гадолиния как материала для систем криогенного магнитного охлаждения.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-29-00025, <https://rscf.ru/project/23-29-00025/> ФГАОУВО Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Свердловская обл.).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пустоваров В.А., Трофимова Е.С., Кузнецова Ю.А., Зацепин А.Ф. Антистоксова люминесценция нанокристаллов  $Gd_2O_3$ , легированных ионами  $Er^{3+}$  и  $Yb^{3+}$  // Письма в ЖТФ. 2018. Т. 44. Вып. 14. С. 42–49.
2. Fang J., Chandrasekharan P., Liu X.-L., Yang Y., Lv Y.-B., Yang C.-T., Ding J. Manipulating the surface coating of ultra-small  $Gd_2O_3$  nanoparticles for improved T1-weighted MR imaging // Biomaterials. 2014. V. 35. P. 1636–1642.
3. Paul R., Paramanik T., Das K., Sen P., Satpati B., Das I. Magnetocaloric effect at cryogenic temperature in gad-

- olinium oxide nanotubes // *J. Magn. Magn. Mater.* 2016. V. 417. P. 182–188.
4. Zeleňáková A., Hrubovčák P., Kapusta O., Zeleňák V., Franco V. Large magnetocaloric effect in fine Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles embedded in porous silica matrix // *Appl. Phys. Lett.* 2016. V. 109. P. 122412–5.
  5. Zeleňáková A., Hrubovčák P., Berkutova A., Šofranko O., Kučerka N., Ivankov O., Kuklin A., Girman V., Zeleňák V. Gadolinium-oxide nanoparticles for cryogenic magnetocaloric applications // *Sci. Rep.* 2022. V. 12. P. 2282–11.
  6. Yang Z.W., Qin S., Zhang J., Lu D., Zhao H., Kang C., Cui H., Long Y., Zeng Y.-J. Gadolinium oxyorthogermanate Gd<sub>2</sub>GeO<sub>5</sub>: An efficient solid refrigerant material for magnetic cryocoolers // *Mater. Today Phys.* 2022. V. 27. P. 100810–7.
  7. Taskaev S., Khovaylo V., Karpenkov D., Radulov I., Ulyanov M., Bataev D., Dyakonov A., Gunderov D., Skokov K., Gutfleisch O. Plastically deformed Gd-X (X = Y, In, Zr, Ga, B) solid solutions for magnetocaloric regenerator of parallel plate geometry // *J. Alloys Compd.* 2018. V. 754. P. 207–214.
  8. Соколовский В.В., Мирошкина О.Н., Бучельников В.Д., Марченков В.В. Магнитокалорический эффект в металлах и сплавах // *ФММ.* 2022. Т. 123. № 4. С. 339–343.
  9. 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 // *Mater. Des.* 2017. V. 114. P. 214–219.
  10. Franco V., Conde A. Magnetic refrigerants with continuous phase transitions: Amorphous and nanostructured materials // *Scr. Mater.* 2012. V. 67. P. 594–599.
  11. Li L., Yan M. Recent progresses in exploring the rare earth based intermetallic compounds for cryogenic magnetic refrigeration // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 823. P. 153810–15.
  12. Hazarika S., Morozkin A.V., Gururaj K., Nama R., Pradeep K.G., Nirmala R. Magnetic and magnetocaloric properties of rare-earth substituted Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanorods // *AIP Advances.* 2022. V. 12. P. 035208–6.
  13. Pfeiffer T.V., Feng J., Schmidt-Ott A. New developments in spark production of nanoparticles // *Adv. Powder Technol.* 2014. V. 25. P. 56–70.
  14. Kurlyandskaya G.V., Portnov D.S., Beketov I.V., Larrañaga A., Safronov A.P., Orue I., Medvedev A.I., Chle-  
nova A.A., Sanchez-Irarduya M.B., Martinez-Amesti A., Svalov A.V. Nanostructured materials for magnetic biosensing // *Biochim. Biophys. Acta.* 2017. V. 1861. P. 1494–1506.
  15. Beketov I.V., Safronov A.P., Medvedev A.I., Alonso J., Kurlyandskaya G.V., Bhagat S.M. Iron oxide nanoparticles fabricated by electric explosion of wire: focus on magnetic nanofluids // *AIP Advances.* 2012. V. 2. P. 022154–24.
  16. Hazarika S., Suchismita Behera P., Mohanta D., Nirmala R. Magnetocaloric effect of Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanorods with 5% Eu-substitution // *Appl. Surf. Sci.* 2019. V. 491. P. 779–783.
  17. Babić-Stojić B., Jokanović V., Milivojević D., Požek M., Jagličić Z., Makovec D., Arsikin K., Paunović V. Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles stabilized by hydrothermally modified dextrose for positive contrast magnetic resonance imaging // *J. Magn. Magn. Mater.* 2016. V. 403. P. 118–126.
  18. Müller A.E., Jelinek F.J., Gschneidner K.A., Gerstein B.C. Low-temperature magnetic behavior of several oxides of gadolinium // *J. Chem. Phys.* 1971. V. 55. P. 2647–2648.
  19. Svalov A.V., Vas'kovskiy V.O., Kurlyandskaya G.V. Influence of the size and structural factors on the magnetism of multilayer films based on 3d and 4f metals // *Phys. Met. Metallogr.* 2017. V. 118. P. 1263–1299.
  20. Treпка K., Tao Y. Magnetic characterization of rare-earth oxide nanoparticles // *Appl. Phys. Lett.* 2020. V. 117. P. 122410–5.
  21. Jia J.-H., Ke Y.-J., Zhang X.-X., Wang J.-F., Su L., Wu Y.-D., Xia Z.-C. Giant magnetocaloric effect in the antiferromagnet GdScO<sub>3</sub> single crystal // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 803. P. 992–997.
  22. Taskaev S., Skokov K., Karpenkov D., Khovaylo V., Ulyanov M., Bataev D., Dyakonov A., Fazlitdinova A., Gutfleisch O. The effect of plastic deformation on magnetic and magnetocaloric properties of Gd-B alloys // *J. Magn. Magn. Matter.* 2017. V. 442. P. 360–363.
  23. Каманцев А.П., Коледов В.В., Шавров В.Г., Бутвина Л.Н., Головчан А.В., Вальков В.И., Тодрис Б.М., Таскаев С.В. Магнитокалорический эффект и намагниченность гадолиния в квазистационарных и импульсных магнитных полях до 40 кЭ // *ФММ.* 2022. Т. 123. № 4. С. 448–452.