

05,11

Магнитокалорический эффект в аморфно-кристаллических микропроводах PrDyFeCoB

© Е.В. Дворецкая¹, В.Л. Сидоров¹, О.В. Коплак¹, Д.В. Королев², В.П. Пискорский²,
Р.А. Валеев², Р.Б. Моргунов^{1,2,3,¶}

¹ Институт проблем химической физики РАН,
Черноголовка, Россия

² Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов,
Москва, Россия

³ Тамбовский государственный технический университет,
Тамбов, Россия

¶ E-mail: morgunov2005@yandex.ru

Поступила в Редакцию 1 мая 2022 г.

В окончательной редакции 1 мая 2022 г.

Принята к публикации 2 мая 2022 г.

В аморфно-кристаллических микропроводах PrDyFeCoB, полученных сверхбыстрым охлаждением расплава, обнаружен отрицательный магнитокалорический эффект при 200–250 К (с выделением тепла при включении магнитного поля), а также положительный магнитокалорический эффект в температурной области 300–340 К (с поглощением тепла при включении магнитного поля). Установлено, что в исследованном температурном диапазоне отсутствуют фазовые переходы первого рода, что свидетельствует о том, что оба обнаруженных эффекта связаны с изменением магнитной части энтропии. Переход при 200–250 К обусловлен наличием метамагнитных состояний, индуцированных магнитным полем в спин-стекольном состоянии аморфной части сплава PrDyFeCoB, и с их переходом в ферримагнитное состояние. Переход при 300–340 К является спин-переориентационным, и он происходит в кристаллических включениях, идентифицированных в аморфной матрице.

Ключевые слова: спин-переориентационный переход, спиновое стекло, магнитокалорический эффект, энтропия.

DOI: 10.21883/FTT.2022.08.52694.373

1. Введение

Магнитокалорический эффект (МКЭ) в перспективе дает простой способ достижения экологически чистого энергосберегающего охлаждения. МКЭ заключается в том, что при помещении образца в магнитное поле в нем может происходить фазовый переход, изменяющий упорядоченность магнитных моментов и соответствующую часть магнитной энтропии [1,2]. Такое преобразование при резком адиабатическом изменении магнитного поля может приводить к изменению температуры образца и может быть эффективным при условии, что магнитная часть энтропии изменяется достаточно сильно. При изотермическом медленном изменении магнитного поля температура образца остается постоянной, но меняется магнитная часть энтропии ΔS_M . Если фазовые переходы первого рода отсутствуют, МКЭ сводится к изменению магнитной части энтропии, вызванному переориентацией магнитных моментов. Наиболее сильные изменения энтропии, очевидно, возникают при переходах, в которых участвует полностью разупорядоченное состояние, такое как парамагнитное состояние или состояние спинового стекла. Спин-стекольные состояния и переходы в них в магнитоупорядоченное состояние под действием магнитного поля известны в литературе. Например,

в аморфно-кристаллических микропроводах PrDyFeCoB имеет место спин-переориентационный переход между ферримагнитным состоянием и состоянием спинового стекла [3,4].

С одной стороны, это дает основания полагать, что при таком переходе может наблюдаться значительное изменение магнитной части энтропии, потому что переход беспорядок–порядок в спиновой подсистеме дает наибольшую возможную величину ΔS_M . С другой стороны, присутствие редкоземельных ионов Dy³⁺ и Pr³⁺ с высокими значениями спинов, также работает в пользу усиления МКЭ. Если сплав переходит из полностью неупорядоченного спин-стекольного состояния в полностью упорядоченное магнитное состояние, ожидаемое максимально возможное изменение магнитной энтропии во время этого перехода ΔS_M зависит от мультиплетности $2J + 1$, где J — полный угловой момент и определяется формулой [1]:

$$\Delta S_M = R \ln(2J + 1), \quad (1)$$

где R — универсальная газовая постоянная.

У трехвалентных редкоземельных ионов второй половины группы лантаноидов (тяжелые элементы Dy³⁺ и Pr³⁺), основным является мультиплет с $J = |L + S|$, и это обеспечивает высокие значения J в ионах Pr³⁺

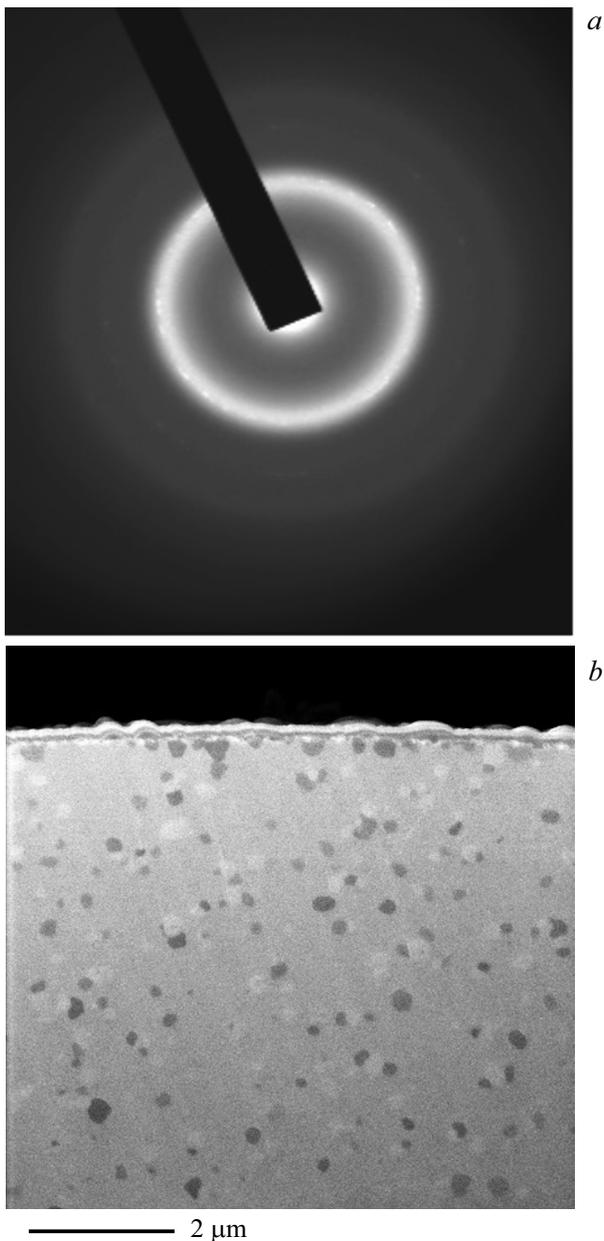


Рис. 1. *a* — электронная дифракция микропроводов по данным HR-ТЕМ; *b* — микровключения в аморфной матрице, выявленные при исследовании торца микропровода в SEM.

с оболочкой $4f^2$ ($S = 1$, $L = 5$, $J = 4$; терм (3H_4)) и в ионах Dy^{3+} с оболочкой $4f^9$ ($S = 5/2$, $L = 5$, $J = 15/2$; терм ($^6H_{15/2}$)). В редкоземельных сплавах, содержащих ионы Gd^{3+} , были обнаружены рекордные значения МКЭ [5,6]. Преимуществом использования сплава PrDyFeCoB может стать сильная зависимость температуры спин-переориентационного перехода от приложенного магнитного поля [3,4] (рис. 1).

Помимо этих простых технических соображений в пользу сплава PrDyFeCoB имеется несколько причин для поиска в нем новых фундаментальных эффектов, связанных с магнитокалорическими свойствами.

Во-первых, почти все исследованные материалы проявляющие МКЭ вблизи комнатной температуры, демонстрируют положительный МКЭ, связанный с переходом в точку Кюри. Насколько известно авторам, лишь метамагнетики FeRh [7] и $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Sn$ [8] показали значительный отрицательный магнитокалорический эффект, т.е. уменьшение температуры материала при включении магнитного поля. Поскольку, согласно теории спиновых стекол [9,10], полная спиновая разупорядоченность в них имеет место лишь в отсутствие магнитного поля, а при его увеличении возникают веерные, сперомагнитные и метамагнитные структуры, которые в сильных полях переходят в ферро- или ферримагнитное состояние, можно ожидать, что сплав PrDyFeCoB способен демонстрировать отрицательный МКЭ, проходя по мере нарастания поля от спин-стекольного к ферримагнитному состоянию.

Во-вторых, принципиальной особенностью сплава PrDyFeCoB является очень высокая одноионная анизотропия ионов Dy^{3+} и Pr^{3+} , которая превышает энергию обменного взаимодействия, и в состоянии спинового стекла приводит к тому, что хаотичные вариации направлений локальных осей анизотропии придают сплаву свойства спинового стекла. Это значительно отличает тип спинового стекла PrDyFeCoB от традиционно рассматриваемых сплавов, где требуется аморфное состояние атомной структуры, обеспечивающее вариации межатомных расстояний и обменного взаимодействия между спинами. В сплаве PrDyFeCoB для возникновения спин-стекольных состояний атомная структура материала не обязательно должна соответствовать аморфному состоянию. Этот уникальный вид спинового стекла был открыт в работах Альмейды [11] и Таулеса [12] и подтвердился в наших работах при исследовании микропроводов PrDyFeCoB. Не крамерсовы ионы Dy^{3+} и Pr^{3+} обладают значительной анизотропией, в направлениях, перпендикулярных легкой оси одноионной анизотропии. Такие ионы называют изинговскими.

В-третьих, в кристаллическом состоянии тетрагональная фаза $(PrDy)_2(FeCo)_{14}B$ имеет очень высокую коэрцитивную силу 2–2.5 Т при комнатной температуре [13–15], что также является следствием высокой одноионной анизотропии Dy^{3+} и Pr^{3+} . Поскольку фундаментальной причиной одноионной магнитной анизотропии является высокое значение спин-орбитального взаимодействия в ионах Dy^{3+} и Pr^{3+} , можно ожидать, что при исследовании МКЭ орбитальный момент будет давать дополнительный вклад в магнитную часть анизотропии и в ее изменение в магнитном поле в кристаллитах, имеющих обычно в аморфной фазе.

Наконец, дополнительная степень свободы в регулировании МКЭ в сплаве PrDyFeCoB связана с возможностью замещения ионов Dy^{3+} и Pr^{3+} на другие редкоземельные ионы и наличием двух подрешеток PrDy и FeCo с отрицательным антиферромагнитным взаимодействием между ними. Все это способно привести к необычным проявлениям МКЭ в сплаве PrDyFeCoB.

Цель работы заключалась в создании экспериментальных условий для изотермического измерения магнитной части энтропии ΔS_M и ее изменений в магнитном поле 0–5 кОе в диапазоне температур перехода спиновое стекло-ферритмагнетик 190–340 К в аморфном спинстекольном состоянии сплава PrDyFeCoB, имеющем место в микропроводах, полученных сверхбыстрым охлаждением расплава. Кроме того, одной из целей было определение вклада кристаллических ферромагнитных включений в МКЭ.

2. Экспериментальные методы и образцы

Микропровода были получены методом экстракции висящей капли расплава (ЭВКР) PrDyFeCoB. Расплав создавали при разогреве торца спеченного магнита электронным пучком. Капля расплава захватывалась быстро вращающимся водно-охлаждаемым латунным цилиндром, который вытягивал ее в длинную нить, охлаждаемую при термическом контакте с цилиндром со скоростью около $\sim 10^6$ К/с. При высоких скоростях вращения цилиндра ~ 40 –50 м/с образуются микропровода с долей аморфной фазы до 86 at.%. В микропроводах присутствуют также кристаллические ферритмагнитные фазы 1–4–1, 2–1. Получившиеся микропровода имели диаметр 60–100 μm и длину 5–10 mm. Магнитный момент микропроводов измеряли с помощью магнитометра MPMS XL Quantum Design при температурах вблизи ранее обнаруженных фазовых переходов второго рода 60–350 К и в магнитных полях $H = 0$ –5 кОе. Внешнее магнитное поле было направлено вдоль микропровода, потому что в такой ориентации возникает наибольший скачок магнитного момента при спинпереориентационном переходе [3,4]. Кривые $M(H)$ были получены при медленном изотермическом нарастании магнитного поля, так что каждая из них измерялась при фиксированной температуре криостата. Серия таких кривых была получена при разных температурах с шагом 5 К для дальнейшего вычисления магнитной части энтропии. Для подтверждения существования обнаруженного МКЭ использовалась дифференциальная сканирующая калориметрия.

Кроме того, температурные зависимости продольного магнитного момента $M(T)$ получали в двух режимах: 1) FC (охлаждение в поле), которое соответствует измерению магнитного момента при нагреве образца в слабом магнитном поле 100 Ое после его охлаждения в сильном поле 5 кОе, 2) ZFC (охлаждение в нулевом поле), которое соответствует измерению магнитного момента образца при нагреве образца в слабом магнитном поле 100 Ое после его охлаждения в нулевом поле. Остаточная намагниченность M_{rem} измерялась в нулевом поле.

Изображения микропроводов в сканирующем электронном микроскопе (SEM) были получены с помощью

комплекса сверхвысокого разрешения TescanClara при ускоряющем напряжении 15 kV на поперечном срезе, подготовленном ионным травлением и полировкой в комплексе TechnoorgLinda SEMPrep2. Анализ структуры микропроводов проводили с помощью электронной дифракции в просвечивающем электронном микроскопе сверхвысокого разрешения HRTEM JEOL.

Дифференциальная сканирующая калориметрия в магнитном поле проводилась с помощью комплекса LKH-500. В каждом опыте у ячейки с образцом и без образца, заполненной полиэтилсилоксановым маслом (ПЭС-4), была собственная начальная температура (базовая пунктирная линия на графиках), относительно которой проводилась оценка температурного скачка микропровода.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

3.1. Химический и фазовый состав микропроводов

Согласно данным электронной просвечивающей микроскопии HRTEM микропровода содержали аморфную фазу, доля которой варьировалась в пределах 50–80 at.% от образца к образцу (рис. 1, *a*), а также микровключения (рис. 1, *b*). Поскольку, на электронограмме наблюдаются сплошные кольца, указывающие на присутствие значительного структурного беспорядка, образцы представляют собой аморфный материал с нанокристаллическими включениями. На рис. 1, *b* дифрактограмма кроме сплошных колец содержит точечные рефлексы, которые вызваны присутствием включений.

На рис. 2 приведены SEM-изображение торца микропровода 1 (рис. 2, *a*) и рис. 2, *b–e* результат энергодисперсионного химического анализа (EDX) в виде распределений химических элементов Fe, Co, Pr, Dy, полученных на торце микропровода 1 (рис. 2, *b–e*).

Увеличение яркости соответствует увеличению концентрации каждого элемента. На рис. 2, *b* хорошо видны светлые области размером 0.5–1 μm , которые соответствуют локальному обогащению железом, хотя изменения концентрации кобальта в этих областях не наблюдается (рис. 2, *c*). На рис. 2, *d* видно, что в этих же областях наблюдается затемнение, которое соответствует уменьшению концентрации Pr. При этом имеет место обогащение этих областей Dy (рис. 2, *e*). Поскольку во включениях имеет место увеличенная концентрация Dy и Fe, вероятнее всего мы наблюдаем включения типа DyFe или DyFeB (B не определяется методом EDX).

Таким образом, микропровода представляли собой аморфную матрицу PrDyFeCoB, содержащую кристаллические включения DyFe или DyFeB.

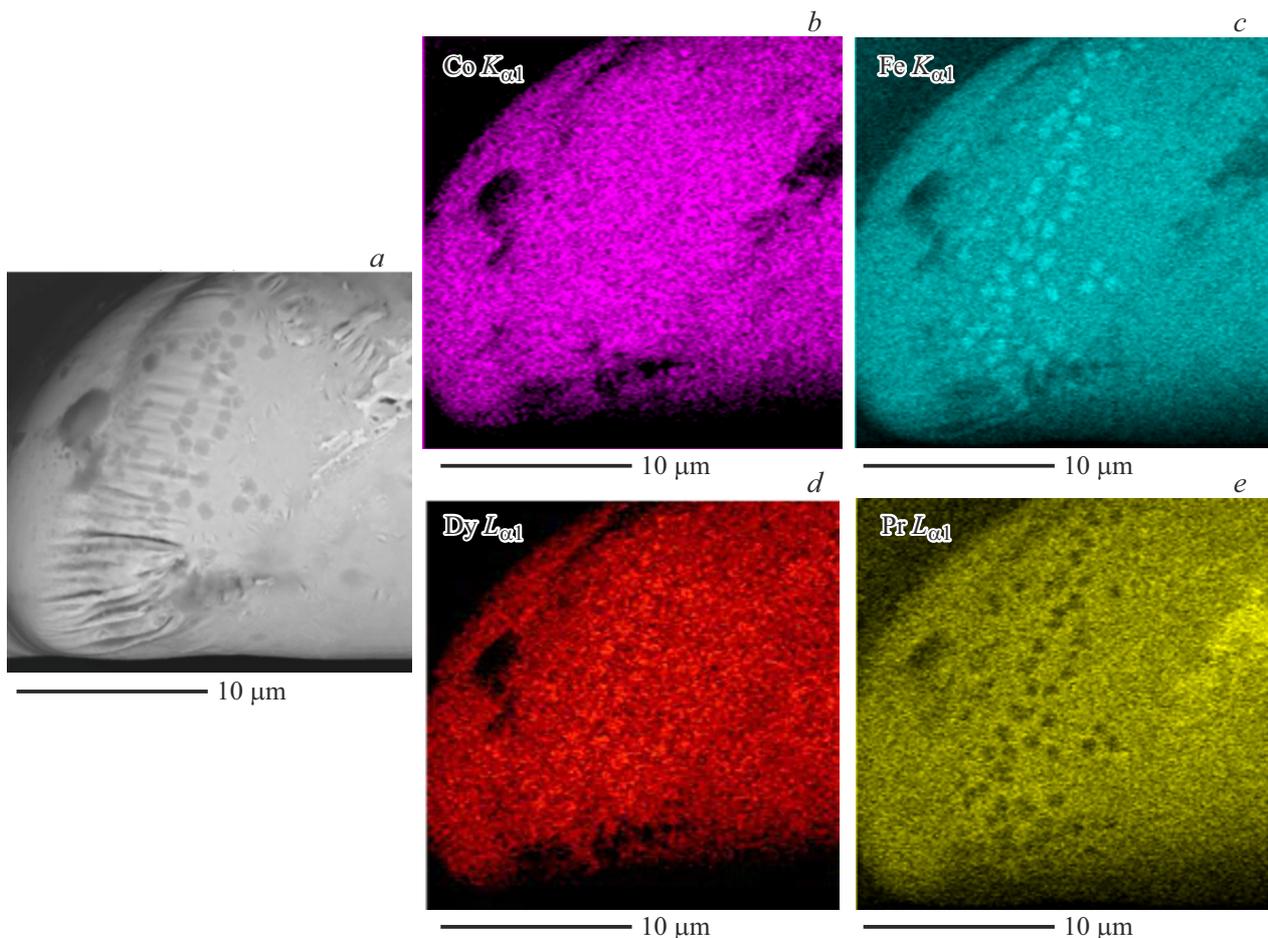


Рис. 2. *a* — SEM-изображение торца микропровода *1*, *b–e* — распределения химических элементов на торце микропровода *1*, определенные методом EDX. Увеличение яркости соответствует увеличению концентрации элемента.

3.2. Спин-переориентационный переход Альмейды–Таулеса в аморфной части микропровода

В наших работах [3,4] сообщалось о спин-переориентационном переходе в аморфной части микропроводов PrDyFeCoB (рис. 3), при этом было установлено, что приближение намагниченности к насыщению и динамика магнитной релаксации удовлетворяет предсказаниям теории спинового стекла Изинга [16].

На рис. 3, *a* представлены температурные зависимости магнитного момента микропровода, полученные при разных значениях внешнего поля 0–10 кОе, направленного вдоль оси микропровода. При этом сначала микропровода были охлаждены в нулевом поле до температуры 60 К, а затем включалось магнитное поле и производилось измерение температурной зависимости в процессе нагрева образца. Видно, что температурные зависимости $M(1/T)$ в высокотемпературной области значительно отклоняются от зависимости Кюри–Вейсса и демонстрируют скачкообразное изменение магнитного момента микропровода при разных критических температурах T_c (показаны стрелками для 0 и 10 кОе). Критическая

температура T_c уменьшается с ростом магнитного поля, как это описано для спин-переориентационного перехода в спин-стекляных редкоземельных сплавах [16–18]. Закономерности этого спин-переориентационного перехода впервые были описаны в работе де Альмейда и Таулеса (deAlmeida–Thouless) [18]. Авторы применили теорию протекания Шеррингтона–Кирпатрика [17] для описания намагниченности локальных участков изинговского спинового стекла DyFeB, предсказав критическое поле, при котором будет наблюдаться слияние островков намагниченности (перколяционный предел) и возникновение ферромагнитного состояния из первоначально спин-стекляного состояния. Из теории следует формула, которая связывает критическое магнитное поле H магнитного фазового перехода между гейзенберговским спиновым стеклом и ферромагнетиком с температурой T :

$$H^2 = A(1 - T/T_c)^3. \quad (2)$$

Эта функция разделяет области существования спин-стекляного (SG) и ферромагнитного (FM) состояний в координатах $H-T$. На рис. 3, *b* (кривая 1)

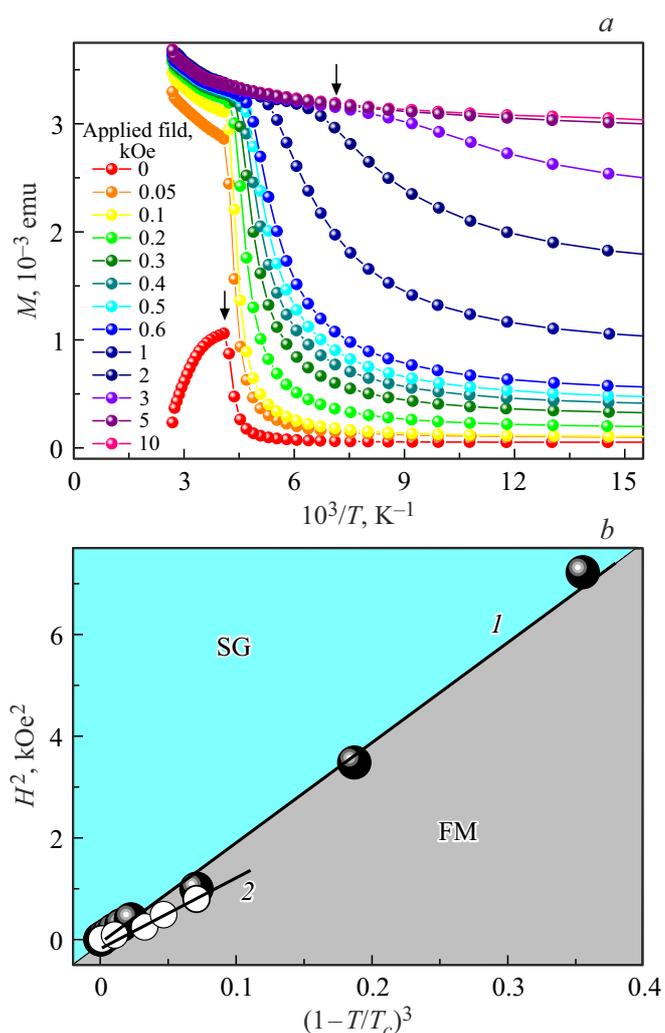


Рис. 3. *a* — зависимости магнитного момента микропровода от обратной температуры в магнитном поле, направленном вдоль оси микропровода. Вертикальными стрелками показаны критические температуры T_c для сравнения. *b* — зависимости нормированной температуры перехода $(1 - T/T_c)^3$ от квадрата магнитного поля H^2 , приложенного вдоль оси микропровода при нагреве образца от 2 К в поле, направленном вдоль оси микропровода в микропроводах DyPrFeCoV (1) в данной работе и (2) в работе [17] в спиновом стекле Dy₁₆Cu₁₂Fe₇₂. Сплошной линией показаны теоретические зависимости, предсказываемые теорией Альмейды–Талуеса [18].

для микропроводов DyPrFeCoV показана зависимость критического поля H^2 от нормированной температуры $(1 - T/T_c)^3$, которая близка к линейной, как это должно быть, если выполняется соотношение (2). На рис. 3, *b* (кривая 2) показаны данные работы [17] в спиновом стекле Dy₁₆Cu₁₂Fe₇₂ для сравнения. Сплошными линиями показаны линейные аппроксимации. Таким образом, спин-переориентационный переход в аморфной части микропроводов хорошо описывается теорией спинового стекла. Такой переход второго рода может быть основой для магнитокалорического эффекта.

3.3. Температура блокировки в микропроводах с нанокристаллическими включениями

Наличие микровключений в микропроводах приводит к другим свойствам, характерным в большей мере для ферромагнитных наночастиц, чем для аморфной матрицы. В частности, наблюдается различие в температурных зависимостях, записанных в измерительном поле 50 Oe после охлаждения образца в сильном поле 5 kOe (1) и без поля (2) (рис. 4, *a*). Эти зависимости обычно называют FieldCooling, FC (1) и ZeroFieldCooling, ZFC (2). Они пересекаются при температуре $T_b = 300$ К, которую можно интерпретировать, как температуру блокировки намагниченности кристаллических ферромагнитных нановключений в микропроводе. Если увеличить измерительное поле до 500 Oe, температура блокировки уменьшается до $T_b = 195$ К (рис. 4, *b*).

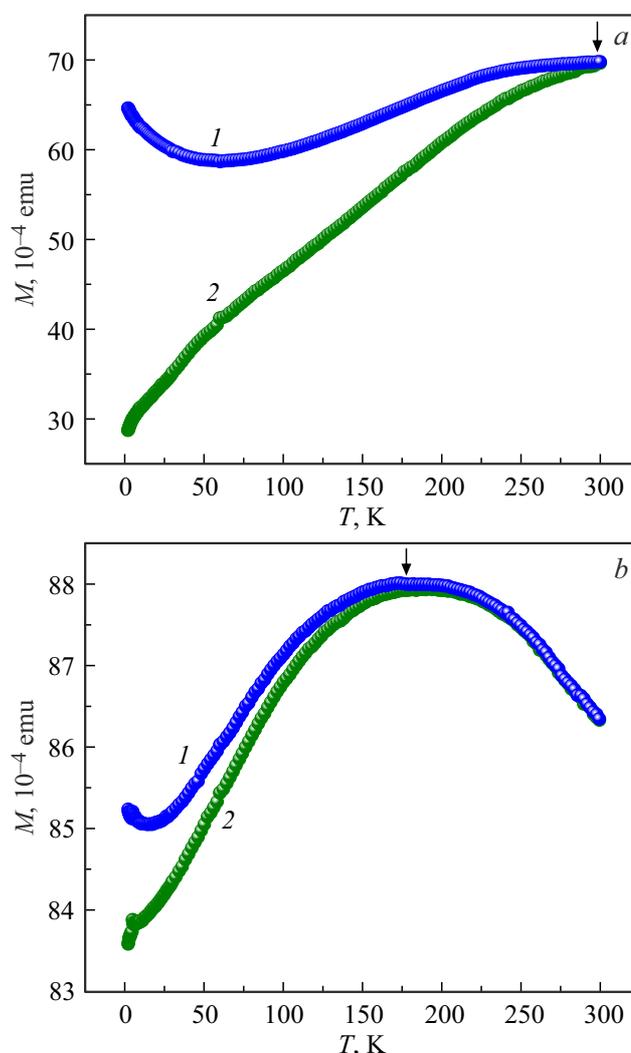


Рис. 4. Температурные зависимости магнитного момента микропровода измеренные в магнитном поле 50 Oe (*a*) и 500 Oe (*b*) после охлаждения (1) в магнитном поле 5 kOe (FC) и (2) без подмагничивающего поля (ZFC). Стрелками показаны температуры блокировки в поле 50 Oe (*a*) и 500 Oe (*b*).

Уменьшение температуры блокировки с ростом измерительного магнитного поля в подобных опытах объясняется наклоном потенциального рельефа, образованного профилем магнитной анизотропии, складывающейся с зеемановской энергией наночастицы. Эффективная высота барьера, разделяющего противоположные направления намагниченности наночастицы, уменьшается с ростом зеемановской энергии [19]. При этом температура блокировки зависит от поля согласно формуле

$$T_b(H) = KV(1 - H/H_b)^2/k_B \ln(\tau_m/\tau_0), \quad (3)$$

где τ_m — время измерения, τ_0 — время между попытками преодоления барьера, K — константа анизотропии, V — объем наночастицы, H_b — критическое поле преодоления потенциального барьера. Последняя величина может быть определена применением соотношения (2) при 50 Ое и 500 Ое:

$$T_{b1}/T_{b2} = (1 - H_1/H_b)^2/(1 - H_2/H_b)^2. \quad (4)$$

Из выражения (4) с величинами $T_{b1} = 300$ К, $T_{b2} = 195$ К, $H_1 = 50$ Ое, $H_2 = 500$ Ое следует $H_b = 900$ Ое. Невысокое значение критического поля преодоления барьера выгодно для проявления МКЭ в низких полях.

Таким образом, помимо аморфной матрицы кристаллические нановключения могут также давать вклад в магнитокалорический эффект, поскольку их температуры блокировки находятся в области температур 200–300 К при величине полей, используемых в наших опытах.

3.4. Изотермическое измерение магнитной части энтропии

Для вычисления магнитной части энтропии нами были получены полевые зависимости намагниченности в изотермическом режиме, когда поле увеличивалось достаточно медленно (33 Ое/мин), чтобы образец находился в термическом равновесии с камерой магнетометра и не изменял свою температуру. Из обширной серии записанных нами изотермических кривых на рис. 5, *a* приведены несколько примеров при разных температурах.

Основой для расчета изменения полной энтропии является уравнение Максвелла, связывающее изменения энтропии и магнитного момента [16]:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H. \quad (5)$$

Уравнение Максвелла (5) относится к полной энтропии S , которая включает фононную, электронную и магнитную части. Для переходов второго рода, рассматриваемых в нашей работе, уравнение Максвелла может быть преобразовано в уравнение Клаузиуса–Клапейрона:

$$\Delta S/\Delta M = -dH/dT. \quad (6)$$

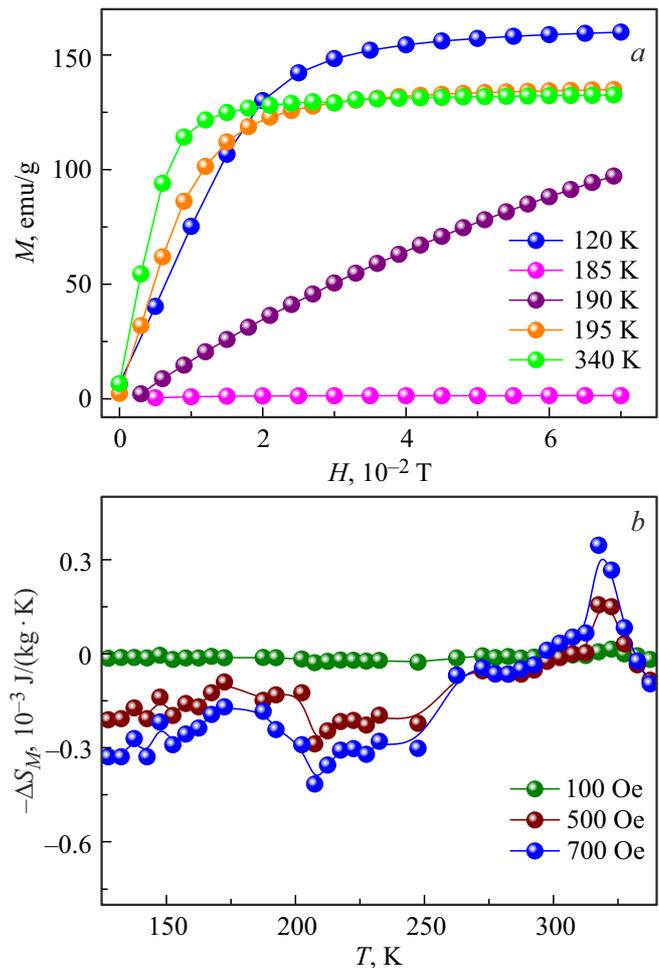


Рис. 5. *a* — изотермические зависимости намагниченности микропровода в диапазоне температур 120–300 К. *b* — температурная зависимость изменения магнитной части энтропии.

Уравнение (6) строго справедливо для расчета изменения одной только магнитной части энтропии ΔS_M , если температурный гистерезис отсутствует, что было установлено нами в отдельных экспериментах. Серии изотермических кривых намагничивания были использованы для расчета магнитной части энтропии S_M и ее изменения $\Delta S_M(H, T)$, вызванного спин-переориентационными переходами (рис. 5, *b*). Выражение для расчета магнитной части энтропии можно получить из (6) [16]:

$$\Delta S_M(T, H) = \int_0^H \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T}\right)_H dH. \quad (7)$$

Поскольку в реальных экспериментах температура и магнитное поле изменяются дискретно, выражение (7) обычно переписывают в виде дискретной формулы

$$\Delta S_M(T, H_0) = \sum_i \frac{M_{i+1}(T_{i+1}, H) - M_i(T_i, H)}{T_{i+1} - T_i}. \quad (8)$$

$M_i(T_i, H)$ — магнитный момент при температуре T_i , $M_{i+1}(T_{i+1}, H)$ — магнитный момент при тем-

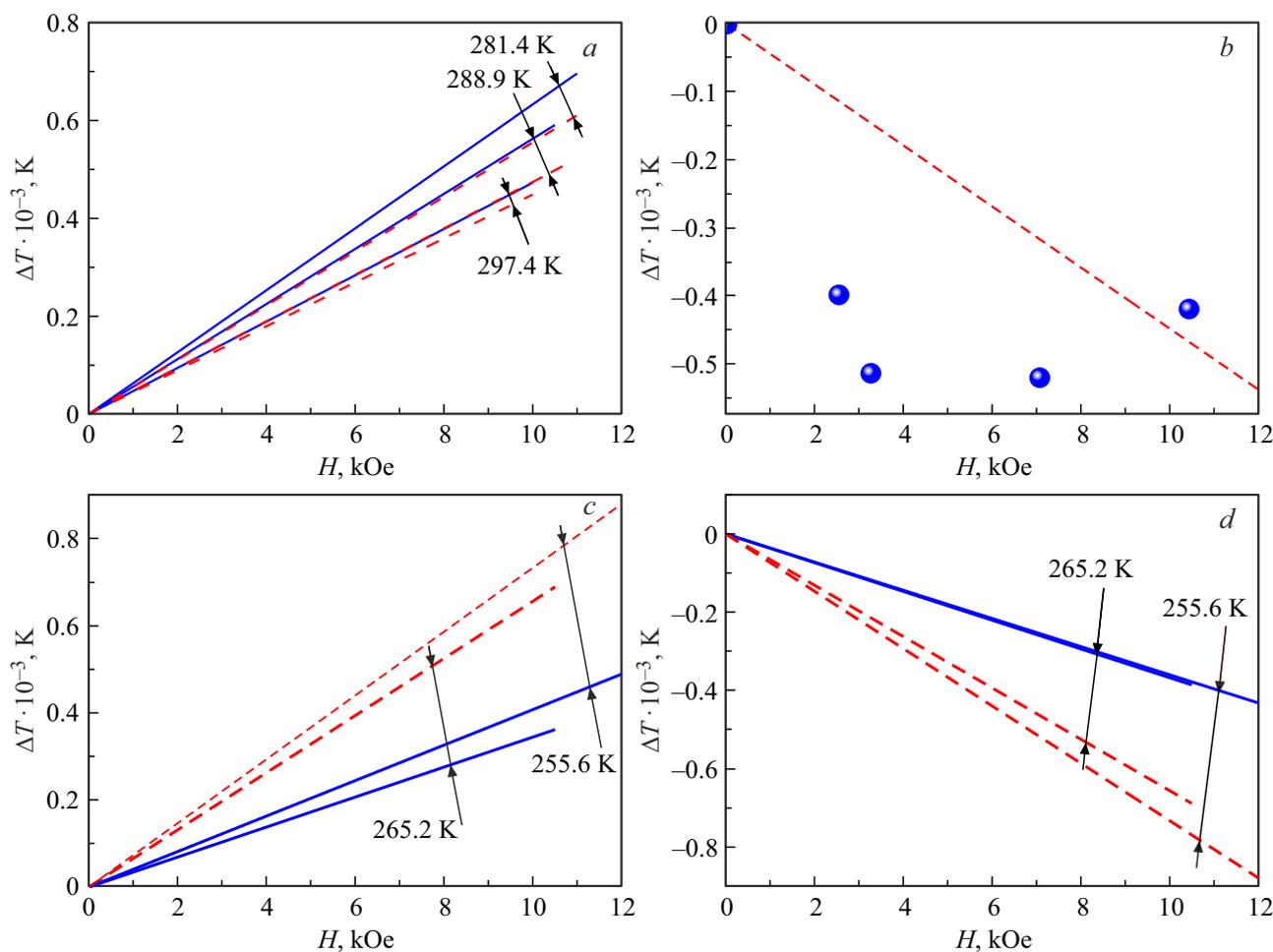


Рис. 6. Зависимости прироста температуры от поля для микропроводов в камере ПЭС-4 (черные) и для камеры ПЭС-4 без образцов (красные/пунктир): *a* — нагрев образца при внесении в магнитное поле, *b* — охлаждение образца при выключении поля (для температуры 297.4 К), *c* — охлаждение образца при внесении в магнитное поле, *d* — нагрев образца при выключении поля.

пературе T_{i+1} . Полученная таким способом зависимость $-\Delta S_M(H, T)$ показана на рис. 5, *b*. Из нее видно, что в области 200–250 К имеет место отрицательный МКЭ, в то время, как в области 300–340 К наблюдается положительный МКЭ.

Полученные данные позволяют рассчитать основные магнитокалорические параметры микропроводов для положительного МКЭ при 700 Ое: максимальное изменение магнитной части энтропии $-\Delta S_m \sim 0.35 \text{ mJ/kg} \cdot \text{K}$, и относительная мощность охлаждения $RCP = 0.007 \text{ J/g}$. Последняя характеристика рассчитывалась по формуле [16]:

$$RCP = -\Delta S_m \Delta T_{1/2}, \quad (9)$$

где $\Delta T_{1/2} = 10 \text{ K}$ полуширина максимума на зависимости $-\Delta S_M(T)$ (рис. 5). Для отрицательного МКЭ, соответствующего минимуму на рис. 5, *b*, получены следующие параметры: $-\Delta S_m \sim -0.4 \text{ mJ/kg} \cdot \text{K}$, $RCP \sim 0.04 \text{ J/g}$.

Хотя полученные значения не являются рекордными и не могут конкурировать с максимальными значениями, полученными в литературе для сплавов Gd, они вполне приемлемы для технических применений.

3.5. Изотермическое измерение магнитной части энтропии

Приведенные выше результаты расчета магнитной части энтропии являются, в известной степени, косвенным, хотя и широко распространенным методом исследования МКЭ. В данном разделе рассмотрен МКЭ, обнаруживаемый с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). В ходе эксперимента напряженность поля резко увеличивалась от нуля до выбранного максимального значения, что приводило к изменениям в температуре образца. Таким образом были построены зависимости величины изменения температуры образца от максимальных значений напряженности магнитного поля $\Delta T(H)$ (рис. 6). Проводился и обратный эксперимент, когда магнитное поле полностью выключалось от максимального значения. В этом случае изменение температуры образца ΔT меняло знак.

При проведении измерений вблизи 300 К, был обнаружен положительный МКЭ, что выражалось в повышении температуры образца при резком увеличении напряженности создаваемого магнитного поля (рис. 6).

Магнитокалорические параметры редкоземельных сплавов (температура Кюри T_c , максимальное изменение магнитной составляющей энтропии $-\Delta S_{\max}$, RCP) по данным [13–25]

Соединение	T_c , К	$-\Delta S_{\max}$, J/kg · К		RCP , J/kg		Ссылка
		20 kOe	50 kOe	20 kOe	50 kOe	
DyCo ₂ B ₂	10	5.4	12.1	88	282	[13]
DyCo ₃ B ₂	22	7.4	12.6	154	397	[13]
PrNdFe ₁₇	310	2.8	6	56	120	[14]
Pr _{1.3} Nd _{0.7} Fe ₁₇ (ЭВКР)	307	2	4.3	110	487	[15]
Pr _{1.5} Nd _{0.5} Fe ₁₇ (ЭВКР)	302	1.2	3.0	66	345	[15]
ErNi (ЭВКР)	10	12.5	24	133	432	[22]
ErNi	10	15	29	300	510	[22]
Pr ₂ Fe ₁₇	292	–	6.4	–	160	[23]
Pr ₂ Fe ₁₇	285	2.8	5.5	70	138	[24]
Pr _{1.75} Dy _{0.25} Fe ₁₇	299	4.6	7.3	115	183	[24]
PrCo ₂	42	6.9	10.7	52	192	[25]
Pr _{0.8} Dy _{0.2} Co ₂	66	1.5	3.2	13	71	[25]
Pr _{0.6} Dy _{0.4} Co ₂	83	1.3	2.2	10	31	[25]
Pr _{0.4} Dy _{0.6} Co ₂	100	3.0	5.2	26	115	[25]
Pr _{0.2} Dy _{0.8} Co ₂	122	5.5	8.9	41	188	[25]
DyCo ₂	151	6.8	10.4	60	291	[25]

Об этом можно судить по превышению наклона линейной зависимости $\Delta T(H)$ для ячейки с образцом над наклоном референсной зависимости $\Delta T(H)$, записанной для ячейки без образца (пунктирная линия) (рис. 6, а). Если магнитное поле выключали, то происходил обратный эффект — температура образца снижалась. Максимальный эффект достигался при 297.4 К (рис. 6, б).

Измерения в области 250 К показали наличие отрицательного МКЭ, проявившегося в понижении температуры образца с увеличением магнитного поля. Полевые зависимости прибавки температуры $\Delta T(H)$ имеют теперь уменьшенный наклон по сравнению с референсной ячейкой без образца (рис. 6, с). В случае выключения магнитного поля ситуация обратная — происходит нагрев образца (рис. 6, д).

4. Обсуждение

В области редкоземельных сплавов $Re-TM-B$ (Re — редкоземельные металлы, TM — переходные металлы, B — бор) по магнитокалорическому эффекту проведено немалое количество исследований на объемных образцах [13–25]. Исследования микромагнитов проявляющих МКЭ, представлены в литературе не так широко. Кратко проанализируем параметры, достигнутые в литературе, сравнивая с параметрами МКЭ в настоящей работе. Приготовленные по технологии экстракции капли расплава волокна сплавы Pr_{1.3}Nd_{0.7}Fe₁₇ и Pr_{1.5}Nd_{0.5}Fe₁₇ обладают ромбоэдрической кристаллической решеткой типа Th₂Zn₁₇ [18], дают максимальные изменения магнитной составляющей энтропии 4.31 J/kg · К, на порядок большие, чем в наших экспериментах. Авторы отмечают, что относительно слабое

взаимодействие подрешеток железа и редкоземельных металлов в сплавах R₂Fe₁₇ значительно снижает изменение энтропии вблизи температуры Кюри. Благодаря температуре Кюри $T_c = 307$ К, близкой к комнатной температуре, а также высокому значению $RCP = 487$ J/g, сплав Pr_{1.3}Nd_{0.7}Fe₁₇ потенциально способен обеспечивать эффективное охлаждение при комнатных температурах. Отметим, что величина RCP в Pr_{1.3}Nd_{0.7}Fe₁₇ сравнима по величине с данными наших экспериментов, что объясняется значительной шириной пика энтропии в исследуемых нами сплавах. Магнитокалорические параметры редкоземельных сплавов (температура Кюри T_c , максимальное изменение магнитной составляющей энтропии $-\Delta S_{\max}$, RCP) по данным [13–25] собраны в таблице.

Из представленных данных следует, что температуры фазовых переходов, исследуемых в нашей и других работах, приближены к комнатной температуре. Например, сплавы (Pr_{2-x}Nd_x)Fe₁₇ тоже характеризуются температурами фазовых переходов, близкими к эксплуатационной температуре 300 К, и обладают большими изменениями магнитной части энтропии и параметрами RCP , чем в настоящей работе. Использование быстрой закалки, свойственной методу ЭВКР, для получения сплава ErNi [22] несколько снижает получаемые значения RCP из-за образования аморфной фазы. В случае сплавов железа (Pr_{2-x}Dy_x)Fe₁₇ [24] и кобальта (Pr_{1-x}Dy_x)Co₂ [25] замещение празеодима диспрозием способно расширить температурный диапазон магнитного энтропийного всплеска, повысив тем самым параметр RCP . Увеличение магнитокалорического эффекта в микропроводах DyPrFeCoB может быть в дальнейшем достигнуто с помощью оптимизации химического и фазового состава.

5. Выводы

1. В аморфно-кристаллических микропроводах PrDyCoFeV обнаружен отрицательный магнитокалорический эффект, который заключается в уменьшении магнитной части энтропии при адиабатическом росте магнитного поля в области температур 200–240 К. В этой области наблюдается спин-переориентационный переход Альмейды–Таулеса между состоянием спинового стекла и ферромагнитным состоянием аморфной части микропровода.

2. При более высоких температурах 300–340 К обнаружен положительный магнитокалорический эффект, который заключается в увеличении магнитной части энтропии при изотермическом нарастании магнитного поля. Этот эффект связан со спин-переориентационным переходом в кристаллических включениях. Наличие включений DyFeV размером 0.5–1 μm и включений Pr размером 5 μm в аморфной матрице идентифицировано электронной микроскопией.

3. Близость обнаруженных магнитокалорических эффектов к комнатной температуре и высокая одно-ионная анизотропия редкоземельных ионов в сплаве позволяют надеяться на возможные практические применения обнаруженных эффектов. Микронные размеры микропроводов являются важным условием улучшения теплообмена при использовании массива микропроводов в качестве рабочего тела холодильника.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках тематической карты Института проблем химической физики АААА-А19-119092390079-8.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] А.К. Звездин, В.М. Матвеев, А.А. Мухин, А.И. Попов. Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах. Наука, М. (1985). 295 с.
- [2] Ch. Hai-Ying, Z. Yan, Y. Yun-Bo, Ch. Xue-Gang, L. Shun-Quan, W. Chang-Sheng, Y. Ying-Chang, Y. Jin-Bo. *Chin. Phys. Lett.* **28**, 7, 077501 (2011). <https://doi.org/10.1088/0256-307X/28/7/077501>
- [3] R.B. Morgunov, O.V. Koplak, V.P. Piskorskii, D.V. Korolev, R.A. Valeev, A.D. Talantsev. *J. Magn. Magn. Mater.* **497**, 166004 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.166004>
- [4] О.В. Коплак, Е.В. Дворецкая, Д.В. Королев, Р.А. Валеев, В.П. Пискорский, А.С. Денисова, Р.Б. Моргунов. *ФТТ* **62**, 8, 1187 (2020).
- [5] O.V. Koplak, R.B. Morgunov, I.I. Khodos. *Mater. Lett.* **301**, 130291 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.130291>
- [6] O.V. Koplak, R.B. Morgunov. *Mater. Sci. Eng. B.* **263**, 114845 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114845>
- [7] E.N. Kablov, O.G. Ospennikova, D.E. Kablov, V.P. Piskorskii, R.A. Valeev, D.V. Korolev, I.I. Rezchikova, E.I. Kunitsyna, A.D. Talantsev, A.I. Dmitriev, R.B. Morgunov. *J. Exp. Theor. Phys.* **121**, 3, 429 (2015). <https://doi.org/10.1134/S1063776115090071>
- [8] E.N. Kablov, O.G. Ospennikova, V.P. Piskorskii, D.V. Korolev, E.I. Kunitsyna, A.D. Talantsev, R.B. Morgunov. *Phys. Solid State* **58**, 7, 1320 (2016). <https://doi.org/10.1134/S1063783416070180>
- [9] E.N. Kablov, O.G. Ospennikova, E.I. Kunitsyna, V.P. Piskorskii, D.V. Korolev, R.B. Morgunov. *Arch. Met. Mater.* **62**, 3, 1923 (2017). <https://doi.org/10.1515/amm-2017-0290>
- [10] E.N. Kablov, O.G. Ospennikova, V.P. Piskorskii, D.V. Korolev, E.I. Kunitsyna, A.I. Dmitriev, R.B. Morgunov. *Low Temp. Phys.* **42**, 1, 45 (2016). <https://doi.org/10.1063/1.4940226>
- [11] K. Imai, E. Masago, T. Saito, K. Shinagawa, T. Tsushima. *J. Magn. Magn. Mater.* **177–181**, 99 (1998). [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(97\)00936-0](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(97)00936-0)
- [12] M. Stier, A. Neumann, A. Philippi-Kobs, H. P. Oepen, M. Thorwart. *J. Magn. Magn. Mater.* **447**, 96 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.09.068>
- [13] Ling-Wei Li. *Chin. Phys. B* **25**, 3, 037502 (2016). <https://doi.org/10.1088/1674-1056/25/3/037502>
- [14] D. Nguyen, H. Nguyen, A. Nguyen, Y. Nguyen, T. Pham, V. Koledov, A. Kamantsev, A. Mashirov, T. Tran, H. Kieu, S. Yu. *EPJ Web Conf.* **185**, 05002 (2018). <https://doi.org/10.1051/epjconf/201818505002>
- [15] B. Dahal, P. Kharel, T. Ott, W. Zhang, S. Valloppilly, R. Skomski, D. Sellmyer. *AIP Adv.* **9**, 035211 (2019); <https://doi.org/10.1063/1.5080105>
- [16] F. Qin, H. Peng. *Rare Earths: New Research. Chapter 8. Magnetocaloric Effect of Amorphous Materials Based on Heavy Rare Earth Elements.* Nova Science, N.Y. (2020). 25 c.
- [17] P.J. von Ranke, N.A. de Oliveira, B.P. Alho, E.J.R. Plaza, V.S.R. de Sousa, L. Caron, M.S. Reis. *J. Phys. Condens. Matter* **21**, 056004 (2009). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/5/056004>
- [18] L. Li. *Chin. Phys. B* **25**, 037502 (2016). <https://doi.org/10.1088/1674-1056/25/3/037502>
- [19] R. Nirmala, A.V. Morozkin, S.K. Malik. *Pramana J. Phys.* **84**, 6, 977 (2015). <https://doi.org/10.1007/s12043-015-1000-1>
- [20] D.L. Rocco, J.S. Amaral, J.V. Leitão, V.S. Amaral, M.S. Reis, S. Das, R.P. Fernandes, J.P. Araújo, A.M. Pereira, P.B. Tavares, N.V. Martins, A.A. Coelho. *J. Phys. D.* **42**, 055002 (2009). <https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/5/055002>
- [21] K.A. Gschneidner, V.K. Pecharsky, A.O. Tsokol. *Rep. Prog. Phys.* **68**, 1479 (2005). <https://doi.org/10.1088/0034-4885/68/6/R04>
- [22] Aparna Sankar, J. AroutChelvane, A.V. Morozkin, A.K. Nigam, S. Quezado, S.K. Malik, R. Nirmala. *AIP Adv.* **8**, 056208 (2018). <https://doi.org/10.1063/1.5007696>
- [23] K. Mandal, A. Yan, P. Kersch, A. Handstein, O. Gutfleisch, K-H. Müller. *J. Phys. D.* **37**, 2628 (2004). <https://doi.org/10.1088/0022-3727/37/19/002>
- [24] K. Zehani, R. Guetari, N. Mliki, L. Bessais. *J. Phys. Procedia* **75**, 1435 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2015.12.163>
- [25] P.L. Dong, L. Ma, J.C. Xiong, T.Y. Chen, S.F. Lu, L. Li. *Mater. Res. Express* **6**, 126102 (2019). <https://doi.org/10.1088/2053-1591/AB455C>

Редактор Т.Н. Василевская