05,07

Критические индексы фазовых переходов и магнитная энтропия в микропроводах PrDyFeCoB

© Е.В. Дворецкая[1,2], С.Н. Кашин[1], Р.А. Валеев[2], А.О. Колмаков[1], М.В. Потапов[2], В.П. Пискорский[2], Р.Б. Моргунов[1,2,3]

[1] Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия
[2] Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов научно-исследовательского центра „Курчатовский институт“, Москва, Россия
[3] Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия

E-mail: Dvoretskaya95@yandex.ru

Поступила в Редакцию 4 августа 2025 г.
В окончательной редакции 5 августа 2025 г.
Принята к публикации 5 августа 2025 г.

Микропровода на основе сплава PrDyFeCoB в поле 0−2 T отличаются наличием, как положительного, так и отрицательного магнитокалорического эффекта (МКЭ) в диапазонах температур 300−340 и 200−240 K, соответственно. Низкотемпературный отрицательный МКЭ вызван переходом между ферромагнитным и спин-стекольным состояниями сплава, а высокотемпературный МКЭ возникает при спин-переориентационном переходе в результате конкуренции анизотропии формы и объемной анизотропии. Максимальная относительная мощность охлаждения, составила RCP = 0.007 J/g в поле 2 T. Значения полученных критических коэффициентов свидетельствуют о том, что при температуре перехода в спин-стекольное состояние, спиновое упорядочение носит двумерный характер, описываемый моделью Изинга.

Ключевые слова: поликристаллические микропровода, редкоземельные сплавы, магнитная энтропия, магнито-упругая анизотропия, температура Кюри, магнитокалорический эффект, критические индексы.

DOI: 10.61011/FTT.2025.08.61327.222-25

1. Введение

Магнитокалорический эффект заключается в том, что во время фазового спинового перехода, например, в точке Кюри, ферромагнетик обменивается теплом с окружающей средой в изотермическом режиме, либо изменяется его температура в адиабатическом режиме изменения магнитного поля [1,2]. Это явление может быть использовано для создания холодильных машин нового поколения, которые не требуют ядовитого газа, экологичны, а их КПД значительно выше, чем у газовых машин. В другом предельном случае при постепенном изотермическом увеличении или снижении величины внешнего магнитного поля, температура образца сохраняется неизменной, и он находится в равновесии с термостатом. При этом магнитная составляющая энтропии (ΔS_M) изменяется, поскольку имеет место обмен теплом с окружающей средой. Наибольшее влияние на величину изменения энтропии оказывают процессы, затрагивающие полностью беспорядочные состояния системы, такие как парамагнитные или спин-стекольные состояния. Спин-стекольные фазы наблюдаются в аморфно-кристаллических микропроводах PrDyFeCoB при переходе из ферримагнитного состояния [3]. Разориентация спинов и изменение обменного взаимодействия между ними может быть причиной магникалорического эффекта в сплаве PrDyFeCoB. Аналогичный эффект наблюдался в метамагнитных сплавах FeRh [4] и $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Sn$ [5]. Значительное число научных работ посвящено изучению магнитокалорического эффекта в объемных образцах сплавов RE-TM-B (RE — редкоземельные элементы, TM — переходные металлы, B — бор) [6–12]. Исследования микромагнитов проявляющих магнитокалорические свойства встречается в литературе реже. В микропроводах $Pr_{1.3}Nd_{0.7}Fe_{17}$ и $Pr_{1.5}Nd_{0.5}Fe_{17}$, обладающих ромбоэдрической структурой типа 2−17, максимальное изменение магнитной составляющей энтропии составляет $4.31\,\mathrm{J/kg\cdot K}$ [13]. Температуру Кюри $T_C = 307$ K, близкую к комнатной, а также высокое значение параметра относительной мощности охлаждения RCP = 487 J/g демонстрирует сплав $Pr_{1.3}Nd_{0.7}Fe_{17}$ [7].

Одним из направлений увеличения эффективности магнитного охлаждения является создание внутренних механических напряжений, влияющих на магнитострикционную анизотропию и температурный интервал Кюри. Установлено, что изменение ориентации подложки пленок Gd, приводящее к возникновению механических напряжений на границе раздела, оказывает существенное воздействие на величину магнитокалорического эффекта [14]. Можно предположить, что микропровода, изготовленные путем быстрого затвердевания расплава,

характеризуются высокими уровнями внутренних механических напряжений, что способствует увеличению МКЭ. Помимо прочего, микропровода привлекательны как рабочая среда магнитных холодильных машин потому, что большая площадь поверхности массива микропроводов обеспечивает интенсивный теплообмен с окружающей средой [15–17]. Термодинамический подход к вычислению магнитной части анизотропии заключается в учете намагниченности M и скорости ее изменения с температурой. Если бы производная $\partial M/\partial T$ зависела только от степени упорядоченности спинов, МКЭ был бы одинаков во всех материалах и зависел бы только от величины спина и плотности спинов атомов. Однако процесс перемагничивания управляется обменными взаимодействиями и полем анизотропии. Поэтому для величины МКЭ, выраженном в виде изменения энтропии, существенно, как именно упорядочены спины и каким обменным взаимодействием они связаны. Обменное взаимодействие в твердых телах описывается существующими моделями Гейзенберга, Изинга и их многочисленными модификациями для разной размерности. Поэтому феноменологическое определение критических индексов магнитоупорядоченных состояний и их переходов в разупорядоченные состояния спинов важны для понимания физических основ МКЭ.

Цель работы заключалась в сравнительном анализе критических индексов спиновых состояний и магнитокалорического эффекта в поликристаллических микропроводах сплава PrDyFeCoB, а также в анализе изменения магнитной части энтропии и величины относительной мощности охлаждения.

2. Образцы и методика экспериментов

Микропровода PrDyCoFeB изготовлены методом экстракции висящей капели расплава (ЭВКР), основанном на быстром извлечении жидкого металла из подвешенной капли путем ее контакта с острым краем быстро вращающегося водо-охлаждаемого латунного диска. Под действием центробежных сил капля вытягивалась в тонкие микропровода, быстро затвердевающие благодаря интенсивному охлаждению ($\sim 10^6$ K/s) [3,18] (рис. 1). Полученные микропровода (рис. 1) имели длину 5–60 mm и диаметр 30–300 μm.

Измерение магнитного момента микропроводов в СКВИД-магнитометре MPMS XL Quantum Design. Эксперимент проводился в диапазоне температур от 2 до 350 K. Направление главной оси микропровода во всех экспериментах совпадало с направлением внешнего магнитного поля, поскольку именно такая конфигурация образца обеспечивает максимальное изменение магнитного момента во время спин-переориентационного перехода, описанного в литературе [3]. Полевая зависимость намагниченности M измерялась путем постепенного

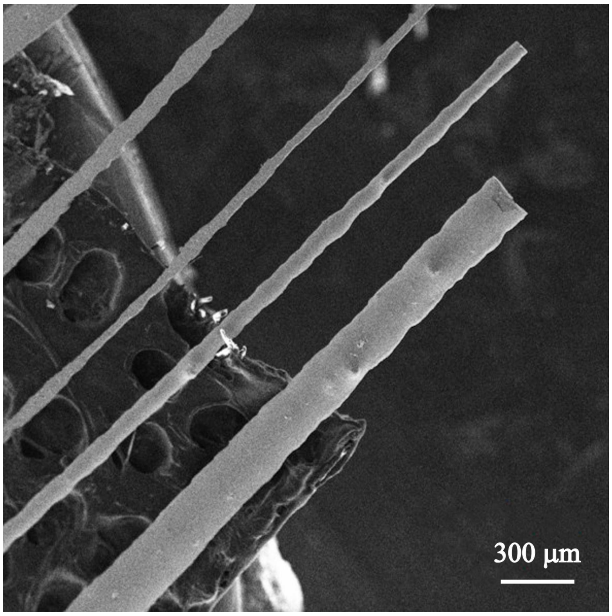

Рис. 1. SEM-изображения микропроводов PrDyCoFeB на подложке, полученные в сканирующем электронном микроскопе.

увеличения внешнего магнитного поля при постоянной температуре криостата.

Зависимость продольного магнитного момента от температуры регистрировались двумя методами: 1) FC („Field-Cooling“, охлаждение в присутствии внешнего магнитного поля); 2) ZFC („Zero Field Cooling“, охлаждение в отсутствие внешнего магнитного поля). При использовании метода FC образец сначала охлаждался в сильном внешнем магнитном поле (0.5 T), а затем нагревался в гораздо меньшем магнитном поле (0.01 T), не разрушающем состояние, созданное термо-магнитной предысторией. При этом производилось измерение магнитного момента. При использовании метода ZFC образец предварительно охлаждали в отсутствие внешнего магнитного поля, а затем также подвергали нагреванию, измеряя магнитный момент в слабом внешнем магнитном поле (0.01 T).

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 2 представлен спектр рентгеновской дифракции микропроводов PrDyCoFeB (рис. 2). Микропровода обладают поликристаллической структурой с основной магнитной фазой 2-14-1, в которой варьируется доля празеодима y и доля железа x в соответствии с формулой $(Pr_yDy_{1-y})_2(Fe_xCo_{1-x})_{14}B$ [19], а также присутствует слабомагнитная фаза Лавеса $Dy(Fe_xCo_{1-x})_2$.

На рис. 3 представлена полевая зависимость магнитного момента $m(H)$ микропровода, полученная при изотермическом изменении внешнего магнитного поля

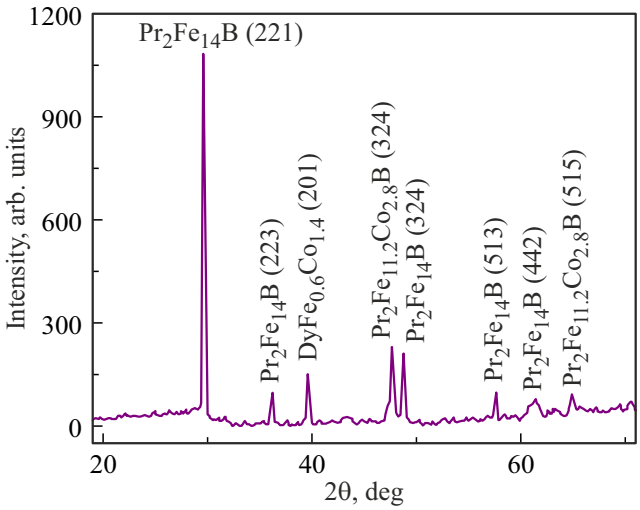

Рис. 2. XRD спектры микропроводов PrDyCoFeB.

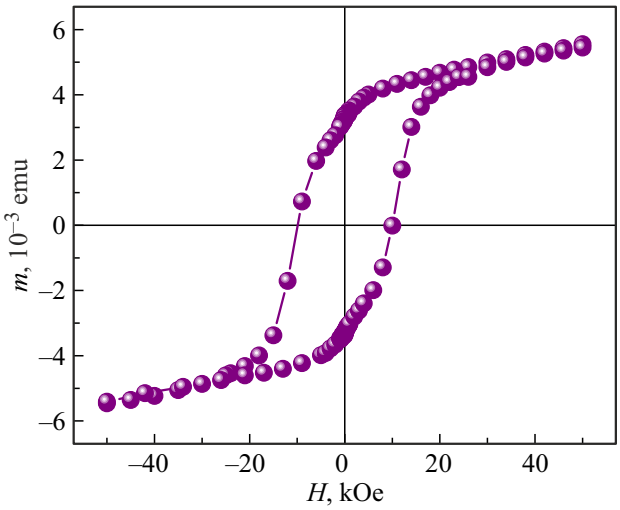

Рис. 3. Полевая зависимость магнитного момента m микропровода PrDyCoFeB при температуре $T = 300$ K.

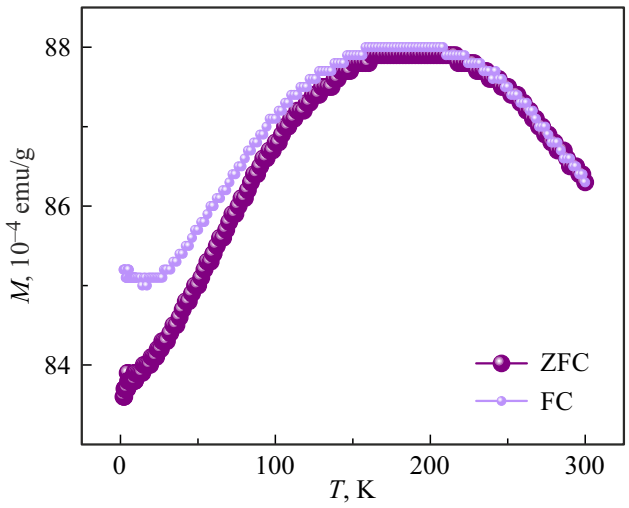

Рис. 4. Температурные зависимости намагниченности M микропровода PrDyCoFeB, записанные в поле 0.5 kOe в режимах ZFC (Zero Field Cooling) и FC (Field Cooling).

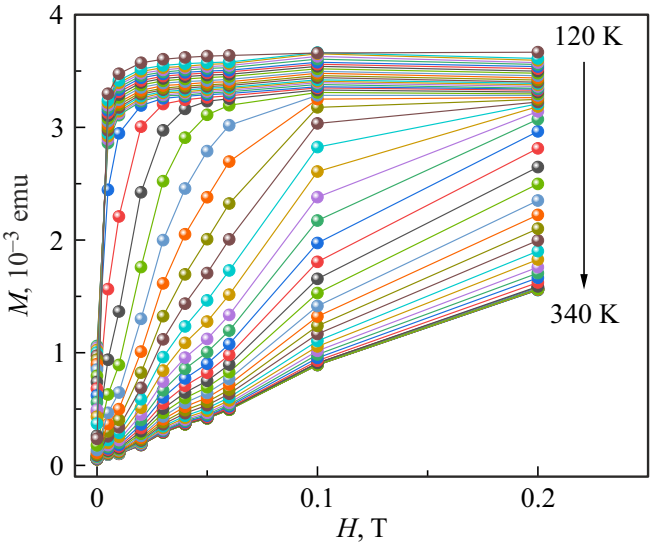

Рис. 5. Изотермические зависимости намагниченности M микропровода PrDyCoFeB от внешнего магнитного поля, приложенного вдоль оси микропровода, при различных температурах.

из области положительных значений в отрицательные и обратно за ~ 1 h. Этот режим развертки поля обеспечивает релаксацию намагниченности и изотермическое намагничивание образца. Микропровода PrDyCoFeB обладают характерной ферромагнитной петлей гистерезиса с большим значением коэрцитивной силы $H_C \sim 10$ kOe (рис. 3).

На рис. 4 представлены температурные зависимости намагниченности $M(T)$ микропровода записанные в режимах FC и ZFC. Для микропровода PrDyCoFeB зависимости FC и ZFC различаются в диапазоне температур от 2 до 195 K (рис. 4). При температуре 195 K и выше наблюдается совпадение кривых FC и ZFC, поэтому $T_B = 195$ K можно интерпретировать как температуру блокировки намагниченности в микропроводе PrDyCoFeB, что указывает на присутствие в микропроводе ферромагнитных нанозерен, включенных в основную матрицу.

Для получения магнитной части энтропии были получены серии полевых зависимостей намагниченности $M(H)$, записанные при постоянных температурах и медленной скорости развертки внешнего магнитного поля ~ 0.0033 T/min. На рис. 5 представлены примеры зависимостей намагниченности $M(H)$ микропровода PrDyCoFeB в диапазоне температур 120–340 K, поскольку данный диапазон охватывает температуру блокировки намагниченности T_B и спин-переориентационный переход в микропроводе PrDyCoFeB, обнаруженный ранее в [3].

Расчет изменений полной энтропии S системы основан на уравнении Максвелла, которое устанавливает зависимость между изменениями энтропии и магнитного

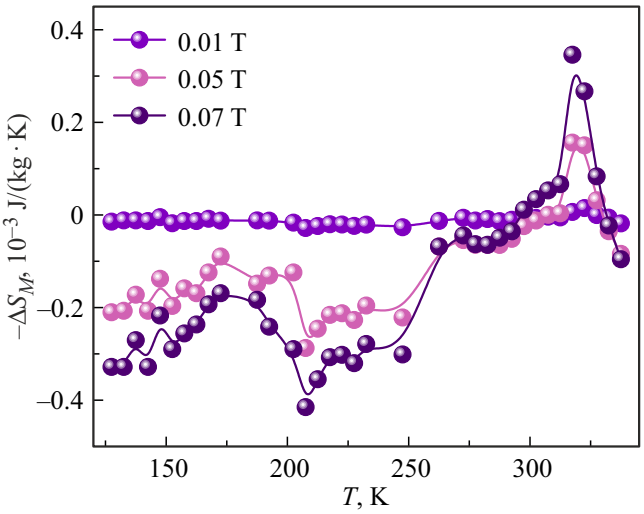

Рис. 6. Температурная зависимость изменения магнитной части энтропии микропровода PrDyCoFeB в различных магнитных полях.

момента [20,21]:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H. \quad (1)$$

Из соотношения Максвелла можно определить величину магнитокалорического эффекта, определяемого вкладом удельной магнитной энтропии ΔS_M [20,21]:

$$\Delta S_M(T, H) = \int_0^H \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T}\right)_H dH. \quad (2)$$

Для упрощения обработки эмпирических данных уравнение (2) можно привести к дискретному виду, поскольку во время эксперимента изменение температуры T и внешнего магнитного поля H носят дискретный характер:

$$\Delta S_M(T, H) = \sum_i \frac{M_{i+1}(T_{i+1}, H) - M_i(T_i, H)}{T_{i+1} - T_i} \Delta H, \quad (3)$$

где $M_i(T_i, H)$ — намагниченность при температуре T_i, $M_{i+1}(T_{i+1}, H)$ — намагниченность при температуре T_{i+1}. На рис. 6 представлены температурные зависимости изменения магнитной части энтропии микропровода PrDyCoFeB в различных внешних магнитных полях.

В микропроводе PrDyCoFeB (рис. 6) наблюдаются минимум (область температур 200–250 K) и максимум (область температур 300–340 K) энтропии, что свидетельствует о наличии отрицательного и положительного магнитокалорического эффекта, соответственно. Причиной появления положительного магнитокалорического эффекта (поглощение тепла) может являться спин-переориентационный переход в кристаллических включениях тетрагональной фазы. Появление отрицательного магнитокалорического эффекта (выделение тепла) может быть обусловлено спин-переориентационным переходом Альмейды–Таулеса между состоянием спинового стекла и ферримагнитным состоянием, который наблюдается в той же области температур [3].

Магнитокалорические свойства микропроводов PrDyCoFeB и Gd

Микропровод PrDyCoFeB (при $H = 0.07$ T)		
При $T = 207$ K	$-\Delta S_m \sim -0.4$ mJ/kg · K	RCP ~ 0.04 J/g
При $T = 317$ K	$-\Delta S_m \sim 0.35$ mJ/kg · K	RCP ~ 0.007 J/g
Микропровод Gd (при $H = 9$ T) [22]		
При $T = 292$ K	$-\Delta S_m \sim 16.9$ J/kg · K	RCP ~ 0.66 J/g
При $T = 312$ K	$-\Delta S_m \sim 15.4$ J/kg · K	RCP ~ 0.28 J/g

Площадь пика $-\Delta S_M(T)$ пропорциональна относительной мощности охлаждения RCP (Relative Cooling Power):

$$\mathrm{RCP} = -\Delta S_m \Delta T_{1/2}, \quad (4)$$

где $\Delta T_{1/2}$ — полуширина максимума на зависимости $-\Delta S_M(T)$. В таблице представлены расчетные значения RCP для микропроводов PrDyCoFeB, а также для микропроводов Gd, полученные ранее в [22].

Значения RCP в микропроводах Gd на два порядка превосходит RCP в микропроводах PrDyCoFeB. Это различие может быть связано с различными типами обменного взаимодействия, упорядочивающего спины в микропроводах Gd и PrDyCoFeB.

Для определения геометрии обменного взаимодействия и спиновой структуры обычно применяют метод Аррота, который основан на теории молекулярного поля Вейсса [23,24]. Этот анализ основан на уравнении Арротта–Ноакса:

$$(H/M)^{1/\gamma} = \frac{(T - T_c)}{T_c} + \left(\frac{M}{Mr}\right)^{1/\beta}, \quad (5)$$

где γ и β — критические параметры, характеризующие характер упорядочения спинов в ферромагнетике. Построение полевых зависимостей намагниченности в координатах $M^{1/\beta}(H/M^{1/\gamma})$ позволяет определить параметры γ и β, и по их значениям делать заключения о двумерном, трехмерном или более сложном упорядочении спинов. Для этого из серии полевых зависимостей намагниченности находят ту зависимость, которая спрямляется в упомянутых координатах, подгоняя значения γ и β, необходимые для ее спрямления. Данный метод помимо информации об упорядочении спинов позволяет определять и температуру перехода, при которой происходит спрямление в координатах $M^{1/\beta}(H/M^{1/\gamma})$ с соответствующими критическими коэффициентами.

Полевые зависимости, представленные на рис. 5, были приведены к координатам $M^{1/\beta}(H/M^{1/\gamma})$ с соответствующими коэффициентами $\beta = 2$ и $\gamma = 1$ для модели среднего поля, $\beta = 0.325$ и $\gamma = 1.24$, соответствующими модели Изинга, $\beta = 0.365$ и $\gamma = 1.386$ для модели Гейзенберга. Полученные кривые Аррота представлены на рис. 7–9 соответственно.

Значения полученных критических коэффициентов свидетельствуют о том, что в микропроводах при температуре, при которой наблюдается спин-стекольное состояние, спиновое упорядочение носит двумерный характер, описываемый моделью Изинга. Значение температуры, при которой кривые Аррота спрямляются составляет ~ 236 K, что близко к значениям температуры 239 K, где наблюдалось спин-стекольное состояние в нашей работе [3].

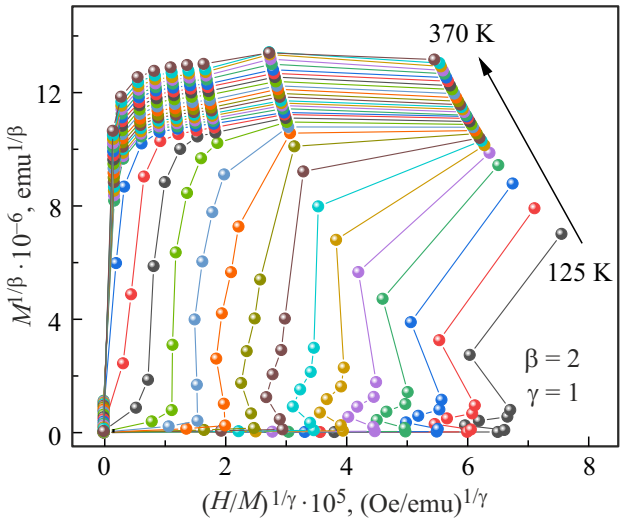

Рис. 7. Кривые Аррота в температурном диапазоне 125–370 K. Критические коэффициенты $\beta = 2$ и $\gamma = 1$ соответствуют модели среднего поля. Спрямления кривых при использовании данной модели не происходит.

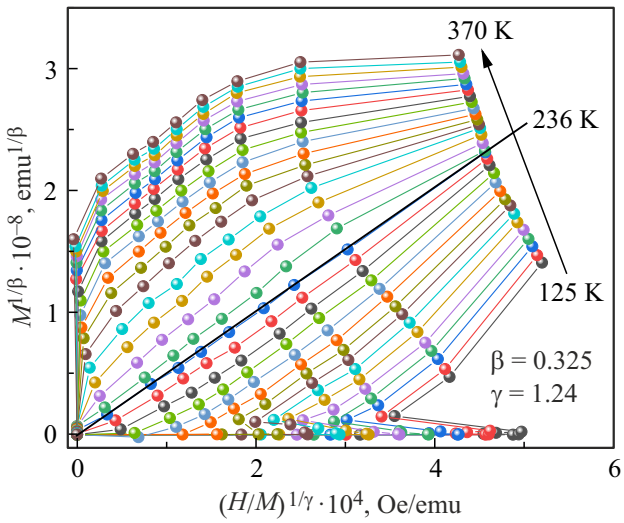

Рис. 8. Кривые Аррота в температурном диапазоне 125–370 K. Критические коэффициенты $\beta = 0.325$ и $\gamma = 1.24$ соответствуют модели Изинга. Спрямление кривых происходит при температуре $T = 236$ K.

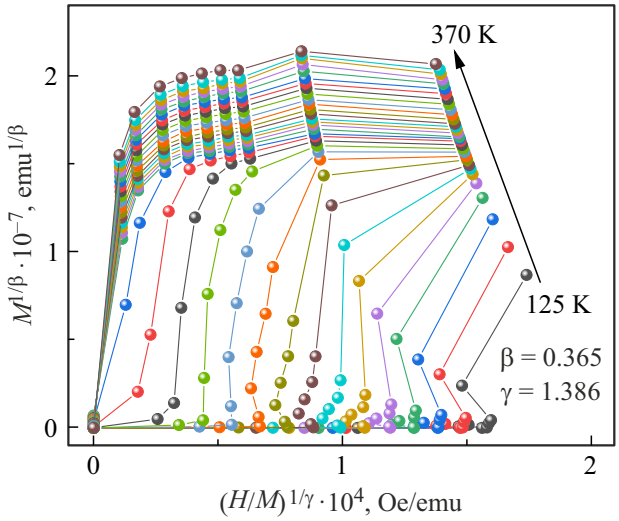

Рис. 9. Кривые Аррота в температурном диапазоне 125–370 K. Критические коэффициенты $\beta = 0.365$ и $\gamma = 1.386$ соответствуют модели Гейзенберга. Спрямления кривых при использовании данной модели не происходит.

4. Выводы

Микропровода на основе PrDyFeCoB характеризуются широкой петлей магнитного гистерезиса с коэрцитивной силой 10 kOe и наличием положительного и отрицательного магнитокалорического эффекта в области температур 300–340 и 200–240 K соответственно. Полученное в настоящей работе максимальное значение относительной мощности охлаждения в микропроводах PrDyFeCoB RCP = 0.007 J/g оказалось на два порядка величины меньше, чем в микропроводах Gd, однако магнитокалорический эффект в области комнатных температур позволяет применять микропровода PrDyFeCoB в качестве рабочего тела холодильника. Критические коэффициенты указывают на то, что спиновые корреляции в микропроводах PrDyFeCoB при температуре спин-стекольного состояния имеют двухмерное поведение, соответствующее модели Изинга.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН 124013100858-3.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] N.A. de Oliveira, P.J. von Ranke. Phys. Rep. **489**, *4–5*, 89–159 (2010).

[2] M.-H. Phan, S.-C. Yu. J. Magn. Magn. Mater. **308**, *2*, 325–340 (2007).

[3] 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) [O.V. Koplak, E.V. Dvoretskaya, D.V. Korolev, R.A. Valeev, V.P. Piskorskii, A.S. Denisova, R.B. Morgunov. Phys. Solid State **62**, 1333–1337 (2020)].

[4] Е.Н. Каблов, О.Г. Оспенникова, Д.Е. Каблов, В.П. Пискорский, Р.А. Валеев, Д.В. Королев, И.И. Резчикова, Е.И. Куницина, А.Д. Таланцев, А.И. Дмитриев, Р.Б. Моргунов. ЖЭТФ **148**, *3*, 493 (2015). [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)].

[5] Е.Н. Каблов, О.Г. Оспенникова, В.П. Пискорский, Д.В. Королев, Е.И. Куницына, А.Д. Таланцев, Р.Б. Моргунов. ФТТ **58**, *7*, 1278 (2016). [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)].

[6] 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).

[7] A. Sankar, J.A. Chelvane, A.V. Morozkin, A.K. Nigam, S. Quezado, S.K. Malik, R. Nirmala. AIP Adv. **8**, 056208 (2018).

[8] K. Zehani, R. Guetari, N. Mliki, L. Bessais. Phys. Procedia **75**, 1435 (2015).

[9] B. Dahal, P. Kharel, T. Ott, W. Zhang, S. Valloppilly, R. Skomski, D. Sellmyer. AIP Adv. **9**, 035211 (2019).

[10] Ling-Wei Li. Chin. Phys. B **25**, *3*, 037502 (2016).

[11] K. Mandal, A. Yan, P. Kerschl, A. Handstein, O. Gutfleisch, K-H. Müller. J. Phys. D: Appl. Phys. 37, 2628 (2004).

[12] P.L. Dong, L. Ma, J.C. Xiong, T.Y. Chen, S.F. Lu, L. Li. Mater. Res. Express **6**, 126102 (2019).

[13] L. Li. Chin. Phys. B **25**, 037502 (2016).

[14] I.S. Williams, E.S.R. Gopal, R. Street. Phys. Stat. Sol. (a) **67**, *1*, 83 (1981).

[15] J. Liu, G. Qu, X. Wang, H. Chen, Y. Zhang, G. Cao, R. Liu, S. Jiang, H. Shen, J. Sun. J. Alloy. Compd. **845**, 156190 (2020).

[16] F.X. Qin, N.S. Bingham, H. Wang, H.X. Peng, J.F. Sun, V. Franco, S.C. Yu, H. Srikanth, M.H. Phan. Acta Mater. **61**, *4*, 1284 (2013).

[17] Z. Xu, F. Wang, G. Lin. J. Supercond. Nov. Magn. **34**, *1*, 243 (2020).

[18] O.V. Koplak, S.N. Kashin, R.B. Morgunov. J. Magn. Magn. Mater. **564**, *2*, 170164 (2022).

[19] E. Dvoretskaya, R. Morgunov, V. Savin, A. Chernov. J. Magn. Magn. Mater. **610**, 172574 (2024).

[20] B.K. Banerjee. Phys. Lett. **12**, *1*, 16 (1964).

[21] F. Qin, H. Peng. Magnetocaloric Effect of Amorphous Materials Based on Heavy Rare Earth Elements. In: Z. Liu ed. / Rare Earths: New Research. Nova Science, NY (2013). Ch. 8. 25 p.

[22] О.В. Коплак, С.Н. Кашин, Д.В. Королев, М.В. Жидков, В.П. Пискорский, Р.А. Валеев, Р.Б. Моргунов. ФТТ **65**, *3*, 424 (2023).

[23] I. Yeung, R.M. Roshko, G. Williams. Phys. Rev. B **34**, *5*, 3456 (1986).

[24] S. Chikadzumi, C.D. Graham Jr. Physics of ferromagnetism. Clarendon, Oxford. (1997). 668 p.

Редактор Ю.Э. Китаев