

Магнитоупругие и эластокалорические эффекты в редкоземельных металлах, сплавах и соединениях в области магнитных фазовых переходов

С. А. Никитин

*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра общей физики и физики конденсированного состояния. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.
E-mail: nikitin@phys.msu.ru*

Статья поступила 23.08.2011, подписана в печать 27.09.2011

В обзоре приводятся экспериментальные данные и их теоретическое обсуждение для объемной магнитоупругости, спонтанной магнитоупругости, изменения намагниченности под действием давления, а также для эластокалорического эффекта в редкоземельных металлах, сплавах и соединениях в области магнитных фазовых переходов. Объемная магнитоупругость парапроцесса ω исследовалась вблизи температуры Кюри Θ как функция намагниченности и определялась из изменения намагниченности с давлением. Из этих данных была получена зависимость обменных интегралов от объема элементарной ячейки. Обнаружено, что в области магнитного фазового перехода в РЗ металлах и сплавах существует гигантская объемная магнитоупругость и гигантский магнитоупругий эластокалорический эффект. Установлено, что в соединениях $R\text{Co}_2$ гигантская объемная магнитоупругость обусловлена критическим возрастанием магнитного момента $3d$ -подрешетки кобальта в магнитных полях выше критического при $T > \Theta$. Показано, что гигантская объемная магнитоупругость в соединениях $R_2\text{Fe}_{17}$ вблизи Θ возникает из-за сильной деформационной зависимости обменного взаимодействия и ширины $3d$ -электронной зоны.

Ключевые слова: редкоземельные металлы, сплавы и соединения, магнитные фазовые переходы, магнитоупругие эффекты, объемная магнитоупругость, магнитоупругий эластокалорический эффект, изменение намагниченности с давлением, зонная магнитоупругость.

УДК: 537.634.9. PACS: 75.30.Kz, 75.30.Sg, 75.80.+q, 71.20.Eh.

Введение

Магнитоупругость есть изменение размеров магнетика вследствие изменения его магнитного состояния. Если изменение магнитного состояния происходит в результате действия магнитного поля, то наблюдается индуцированная полем магнитоупругость, которую обычно называют просто магнитоупругостью. Если изменение магнитного состояния вызвано нагревом или охлаждением образца ниже температуры магнитного упорядочения, то на обычное тепловое расширение налагается дополнительное изменение размеров, обусловленное спонтанной магнитоупругостью, величина которой определяется спонтанной намагниченностью, существующей в магнитоупорядоченных веществах внутри ферро- и антиферромагнитных доменов.

Разработка материалов с высокими значениями магнитоупругости интенсивно ведется в ведущих промышленно развитых странах (США, Великобритания, Германия, Китай и др.) с целью создания магнитоупругих устройств для генерации звуковых и ультразвуковых волн в гидроакустике, для управления лазерными лучами в оптоэлектронике, для управляющих конструкций в гидравлике. О неослабевающем интересе к решению задачи создания эффективных магнитоупругих устройств свидетельствуют публикации отечественных и зарубежных исследователей [1–7]. Явление гигантской магнитоупругости в редкоземельных и урановых соединениях, обнаруженное отечественными учеными [1, 2], создает базу для разработки магнитоупругих материалов с высокими значениями магнитоупругих констант. Наибольшее внимание привлекают к себе

[4–7] интерметаллические соединения редкоземельных и других переходных металлов (железо, кобальт, марганец), в особенности соединения, обладающие кубической кристаллической решеткой типа фаз Лавеса $R_xR'_{1-x}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn})_2$. Преимуществом этих соединений является то, что гигантская магнитоупругость реализуется в них не только при криогенных температурах, но также и при комнатной температуре, при которой, как правило, магнитоупругие устройства и используются в большинстве технических устройств.

Кроме индуцированной полем магнитоупругости представляют значительный научный и прикладной интерес и другие магнитоупругие явления: спонтанная магнитоупругость, аномалии теплового расширения и модулей упругости, механоупругость, магнитоупругие волны, магнитоакустические явления и другие [8].

В настоящем обзоре приводятся данные о сравнительно мало изученных в редкоземельных металлах и сплавах магнитоупругих эффектах: объемной магнитоупругости и магнитоупругом калорическом эффекте. Главное внимание уделяется изучению этих эффектов в области магнитных фазовых превращений, которые в настоящее время являются объектом интенсивных исследований. Изучение магнитных фазовых переходов в последние годы происходит в разных направлениях. Это изучение эффектов парапроцесса [9], индуцированных полем фазовых переходов [10] и критических явлений [11].

В настоящем обзоре при анализе экспериментальных данных используется термодинамический метод, который позволяет учесть основные закономерности

для магнитоупругих эффектов. В области магнитных полей, значительно подавляющих спиновые флуктуации, и в области температур, не примыкающих очень близко к температуре перехода, термодинамическая теория фазовых переходов [12–15] позволяет описать полученные экспериментальные данные по температурной и полевой зависимостям магнитоупругих эффектов в области парапроцесса в редкоземельных металлах (РЗМ) и сплавах. Следует отметить, что благодаря сильной локализации 4f-электронов, ответственных за магнитный момент РЗ ионов, РЗМ и их сплавы являются хорошими модельными объектами для изучения магнитоупругих эффектов, которые в этих материалах достигают весьма больших величин [16].

1. Магнитоупругие эффекты в редкоземельных металлах и сплавах

1.1. Объемная магнитоупругость и изменение намагниченности при действии давления в области магнитных фазовых переходов из парамагнитного состояния в магнитоупорядоченное

Информация о магнитоупругости парапроцесса в области температур магнитного упорядочения представляет значительный интерес, так как она является основным источником сведений о зависимости обменных интегралов от межатомных расстояний. Объемная магнитоупругость ω , обусловленная парапроцессом, позволяет получить данные о зависимости интегралов обменного взаимодействия от атомного объема, а также определить параметры магнитоупругого взаимодействия, что важно для определения природы магнитных фазовых переходов, поскольку ω прямо связана с первой производной термодинамического потенциала Φ по давлению [8]:

$$\omega = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p_i} \right)_{H,T}. \quad (1)$$

Наибольший вклад в объемную магнитоупругость вносит изменение истинной намагниченности (парапроцесс) под действием магнитного поля. Линейная магнитоупругость парапроцесса λ_{Π} связана с первыми производными Φ по компонентам тензора напряжений:

$$\lambda_{\Pi i} = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p_i} \right)_{H,T}, \quad (2)$$

где p_i — одностороннее напряжение, действующее вдоль i -й оси, а $\lambda_{\Pi i}$ — магнитоупругость парапроцесса вдоль i -й оси.

Получение данных о линейной магнитоупругости парапроцесса требует прецизионных измерений полевой и температурной зависимости на достаточно больших монокристаллических образцах, что в экспериментальном отношении встречает значительные трудности. Для определения индуцированной полем объемной магнитоупругости ω наиболее эффективным является вычисление ω из экспериментальных данных по зависимости удельной намагниченности от всестороннего давления при различных значениях магнитного поля и температуры.

Использование других методов ее определения (например, дилатометрического, рентгеновского) представляется весьма сложным, поскольку предполагает прове-

дение измерений в магнитном поле. Объемная магнитоупругость связана с измерением намагниченности I под действием всестороннего давления следующим соотношением [8]:

$$\left(\frac{\partial \omega}{\partial H} \right) = - \left(\frac{\partial I}{\partial P} \right), \quad (3)$$

где $\omega = \frac{V-V_0}{V_0}$ — объемная магнитоупругость, V_0 — начальный объем образца, V — объем образца в магнитном поле H , I — намагниченность (на единицу объема).

Интегрируя по магнитному полю соотношение (3), получим

$$\omega(H) = - \int_0^H \frac{\partial I}{\partial P} dH. \quad (4)$$

Изучение влияния всестороннего давления на магнитные свойства редкоземельных металлов (РЗМ) и их сплавов долгое время ограничивалось определением смещения температур магнитных превращений, при этом измерения намагниченности проводились в слабых магнитных полях и измерялась, по существу, зависимость магнитной проницаемости от давления в области температур Кюри и Нееля [17, 18]. Вследствие громадной магнитной анизотропии РЗМ даже в области сравнительно сильных магнитных полей ~ 25 кЭ невозможно достаточно точно разделить для поликристаллических образцов [18, 19] эффекты, обусловленные влиянием давления на константы магнитной анизотропии и на намагниченность насыщения. Для решения этой задачи в цикле работ [20–27] был изучен эффект изменения удельной намагниченности σ (в дальнейшем $\Delta\sigma$ -эффект) на монокристаллических образцах РЗМ в магнитных полях, достаточных для насыщения в плоскости легкого намагничивания и вдоль легкой оси намагничивания (ОЛН).

1.2. $\Delta\sigma$ -эффект и объемная магнитоупругость в РЗМ в магнитном поле, приложенном в плоскости легкого намагничивания

Рассмотрим, например, $\Delta\sigma$ -эффект намагничивания в монокристалле тербия. Этот эффект определялся в области температур 80–300 К в магнитных полях до 14 кЭ, которые были достаточны для насыщения намагниченности вдоль кристаллографических осей a и b в плоскости легкого намагничивания, которой является базисная плоскость гексагональной кристаллической решетки тербия (рис. 1–3). В тербии при охлаждении ниже температуры перехода $\Theta_2 = 229$ К происходит переход из парамагнитного в антиферромагнитное состояние с геликоидальной магнитной структурой [16]. В области перехода наблюдаются максимальные значения $\Delta\sigma$ -эффекта. Геликоидальная антиферромагнитная структура в Tb существует при $H = 0$ в интервале температур $\Theta_1 - \Theta_2$. Ниже $\Theta_1 = 220$ К при охлаждении возникает ферромагнитное упорядочение. Существенно, что в тербии антиферромагнитная геликоидальная структура полностью разрушается в магнитных полях, превышающих критическое поле $H_{cr} \sim 200$ Э, поэтому при $H > H_{cr}$ тербий имеет ферромагнитное упорядочение во всей области температур ниже Θ_2 . Важно отметить что намагниченность вблизи $\Theta_2 = 229$ К

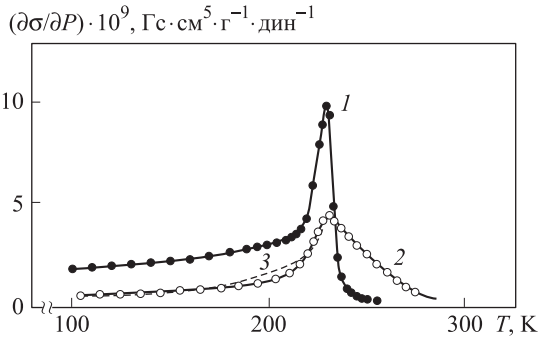


Рис. 1. Зависимость $\Delta\sigma$ -эффекта от температуры при разных величинах напряженности магнитного поля вдоль оси a : $H = 1$ кЭ (1) и 13 кЭ (2); кривая 3 вычислена по формуле (5)

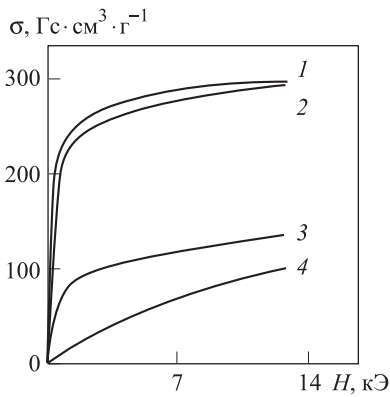


Рис. 2. Кривые намагничивания монокристалла тербия при $H \parallel a$: 1 — $T = 80$ К, $P = 10^6$ дин/см²; 2 — $T = 80$ К, $P = 8 \cdot 10^9$ дин/см²; 3 — $T = 228$ К, $P = 10^6$ дин/см²; 4 — $T = 228$ К, $P = 9.5 \cdot 10^6$ дин/см²

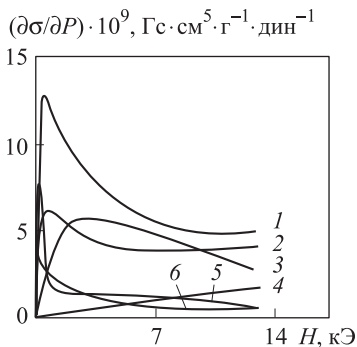


Рис. 3. Зависимость $\Delta\sigma$ -эффекта от магнитного поля $H \parallel a$: 1 — $T = 230$ К, 2 — $T = 225$ К, 3 — $T = 235$ К, 4 — $T = 250$ К, 5 — $T = 80$ К, 6 — $T = 150$ К

увеличивается за счет поля $H > H_{cr}$ в основном за счет парапроцесса.

Максимальные значения $\Delta\Sigma$ -эффекта в сплавах 3d-металлов были обнаружены ранее в инварных сплавах [8]. Согласно результатам [20, 21], $\Delta\sigma$ -эффект в Tb и Gd более чем в шесть раз превосходит величину этого эффекта в инварных сплавах (в Tb имеем $\frac{\partial\sigma}{\partial P} = -6.1 \cdot 10^{-9}$ Гс · см⁵ · г⁻¹ · дин⁻¹ при $H = 1$ кЭ), в то время как в инваре 32%Ni68%Fe $\frac{\partial\sigma}{\partial P} = 1.02 \cdot 10^{-9}$ Гс · см⁵ · г⁻¹ · дин⁻¹ при $H = 1$ кЭ.

Как видно из рис. 1 (кривые 1 и 2), вблизи температуры Θ_2 наблюдается максимальное уменьшение σ с давлением. При охлаждении ниже Θ_2 величина $\Delta\sigma$ -эффекта резко уменьшается. В то же время $\Delta\sigma$ -эффект остается заметным при низких температурах в магнитных полях $H \sim 1$ кЭ. Это объясняется тем, что в магнитных полях технического насыщения $\Delta\sigma$ -эффект вносит значительный вклад в изменение констант магнитной анизотропии под действием всестороннего давления. В области парапроцесса вблизи температуры Θ_2 удельная намагниченность тербия в магнитном поле 1 кЭ при действии всестороннего давления $P = 9.5 \cdot 10^9$ дин/см² изменяется в несколько раз (рис. 2), что объясняется резкой зависимостью температуры перехода от атомного объема.

Если построить $\Delta\sigma$ -эффект в функции магнитного поля (вдоль оси a) (рис. 3), то можно выделить на кривых зависимости $\frac{\partial\sigma}{\partial P} = f(H)$ два участка. Первый наблюдается в слабых полях $H < 7$ кЭ, где имеет место максимум $\frac{\partial\sigma}{\partial P}$, обусловленный влиянием давления на константу магнитной анизотропии. В этой области полей существует значительная объемная магнитострикция из-за зависимости константы магнитной анизотропии в базисной плоскости от атомного объема. Этот участок на кривой $\frac{\partial\sigma}{\partial P} = f(H)$ существует благодаря тому, что хотя ось a лежит в плоскости легкого намагничивания в базисной плоскости, тем не менее она не является ОЛН (в тербии ОЛН есть ось b). Второй участок (см. рис. 3) на кривой $\frac{\partial\sigma}{\partial P} = f(H)$ в полях $H > 7$ кЭ характеризуется постоянным значением $\frac{\partial\sigma}{\partial P}$ при $T < \Theta_2$ и соответствует изменению с давлением истинной намагниченности в области парапроцесса.

Температурная зависимость $\Delta\sigma$ -эффекта ферромагнетика вблизи температуры Кюри Θ в области парапроцесса определяется термодинамическим соотношением [8, 18]

$$\frac{1}{\sigma} \left(\frac{\partial\sigma}{\partial P} \right)_{H,T} = \frac{1}{\sigma_0} \left(\frac{\partial\sigma_0}{\partial P} \right)_{H,T} - \frac{T}{\Theta} \left(\frac{\partial\Theta}{\partial P} \right)_{H,T} \frac{1}{\sigma} \left(\frac{\partial\sigma}{\partial P} \right)_{H,P}, \quad (5)$$

где σ_0 — удельная намагниченность при абсолютном нуле, Θ — температура Кюри, σ — удельная намагниченность при температуре T и давлении P . Здесь предполагается, что намагниченность при фиксированном поле в полях выше технического насыщения определяется функцией, зависящей от отношения $\frac{\sigma}{\Theta}$.

Зависимость величины $\left(\frac{\partial\sigma}{\partial P} \right)_{H,T}$ от температуры, вычисленная по формуле (1) для $H = 13$ кЭ из измеренных значений удельной намагниченности и температуры Θ_2 , представлена пунктирной кривой на рис. 1; при этом для Tb были использованы экспериментальные значения $\frac{1}{\Theta_2} \frac{\partial\Theta_2}{\partial P} = -0.84 \cdot 10^{-9}$ К · см²/дин, $\Theta_2 = 233.6$ К и $\frac{1}{\sigma_0} \frac{\partial\sigma_0}{\partial P} \cong -6 \cdot 10^{-13}$ см²/дин [18].

Из рис. 1 (кривая 3) видно, что вблизи Θ_2 в магнитном поле $H = 13$ кЭ, где процессы намагничивания обусловлены парапроцессом, формула (5) определяет величину и зависимость $\Delta\sigma$ -эффекта от температуры.

Объемная магнитострикция $\omega(T, H)$ может быть вычислена по формуле (4) из экспериментальных данных по $\Delta\sigma$ -эффекту. Значения ω для монокристалла Tb представлены на рис. 4. Видно, что кривая $\omega(T)$ имеет

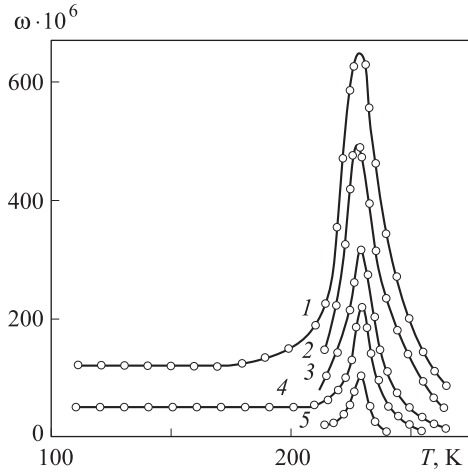


Рис. 4. Зависимость объемной магнитострикции от температуры в магнитном поле $H \parallel a$: 1 — $H = 13$ кЭ, 2 — $H = 9$ кЭ, 3 — $H = 5$ кЭ, 4 — $H = 33$ кЭ, 5 — $H = 1$ кЭ

максимум вблизи температуры Θ_2 . В магнитных полях $H > 13$ кЭ объемная магнитострикция достигает гигантских значений $\omega > 650 \cdot 10^{-6}$.

Наличие этого максимума определяется тем, что вблизи Θ_2 магнитное поле сильно изменяет намагниченность образца и энергию обменного взаимодействия. Поскольку обменный интеграл зависит от атомного объема, то в результате происходит изменение этого объема — возникает объемная магнитострикция.

1.3. $\Delta\sigma$ -эффект и объемная магнитострикция в области спин-переориентационного перехода в Gd

Максимумы на температурной зависимости $-\frac{\partial\sigma}{\partial P}$ и ω наблюдаются также и для монокристалла Gd в полях $H > 1$ кЭ (рис. 5), который является ферромагнетиком при $T < \Theta = 293$ К [16]. Эти максимумы обусловлены интенсивным парапроцессом в области магнитного фазового превращения при переходе из парамагнитного состояния в магнитоупорядоченное. В более слабых полях $H < 0.5$ кЭ обнаружен [21] максимум этих эффектов не только при температуре Кюри Θ , но и в области спин-переориентационного перехода (СПП) $T_S = 250$ К.

Как известно [16], в Gd ниже температуры Кюри Θ намагниченность ориентирована в отсутствие поля вдоль гексагональной оси c , а при $T < T_S = 250$ К спонтанная намагниченность отклоняется от оси c на некоторый угол ϑ , что приводит к СПП при $T < T_S$. Угол между вектором σ_S и осью c определяется отношением констант магнитной анизотропии K_1 и K_2 [16]

$$\sin^2 \vartheta = -\frac{K_1}{2K_2}. \tag{6}$$

Проекция σ_S на ось c и на перпендикулярную ей ось b равны

$$\sigma_c = \sigma_S \cos \vartheta, \quad \sigma_b = \sigma_S \sin \vartheta, \tag{7}$$

Отсюда после дифференцирования получим величину $\Delta\sigma$ -эффекта при его измерении в поле вдоль

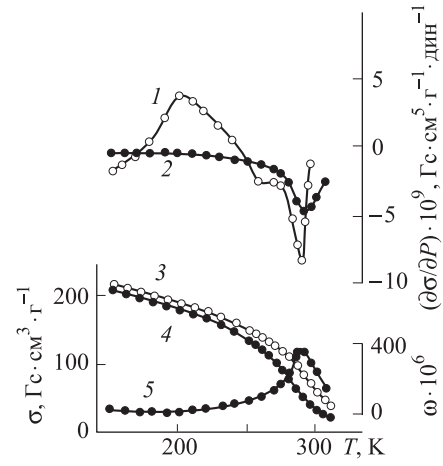


Рис. 5. Зависимость удельной намагниченности, $\Delta\sigma$ -эффекта и объемной магнитострикции монокристалла гадолиния от температуры при $H \parallel a$: 1, 2 — $\partial\sigma/\partial P$ при $H = 0.2$ и 5 кЭ; 3, 4 — σ при $H = 10$ кЭ, $P = 10^6$ и 10^{10} дин/см² соответственно; 5 — σ при $H = 10$ кЭ

осей c и b :

$$\frac{\partial\sigma_c}{\partial P} = \cos \vartheta \frac{\partial\sigma_S}{\partial P} - \sigma_S \sin \vartheta \frac{\partial\vartheta}{\partial P}, \tag{8}$$

$$\frac{\partial\sigma_b}{\partial P} = \sin \vartheta \frac{\partial\sigma_S}{\partial P} + \sigma_S \sin \vartheta \frac{\partial\vartheta}{\partial P}. \tag{9}$$

Расчеты [21] для Gd показали, что зависимость $\Delta\sigma$ -эффекта от температуры качественно описывается формулами (8) и (9). Это указывает, что $\Delta\sigma$ -эффект вблизи T_S определяется как изменением удельной намагниченности с давлением, так и изменением констант магнитной анизотропии K_1, K_2 и угла ϑ с давлением.

На рис. 4 кривая 5 изображает температурную зависимость объемной магнитострикции Gd в поле 10 кЭ ($H \parallel c$), вычисленную по формуле (4). Видно, что максимум ω приходится на температуру Кюри, причем максимальное значение ω весьма велико ($\sim 380 \cdot 10^{-6}$).

В области СПП в интервале 190–250 К наблюдается также небольшая отрицательная объемная магнитострикция ($\omega \sim 6 \cdot 10^{-6}$) вследствие зависимости констант магнитной анизотропии от давления и соответственно от атомного объема.

1.4. Определение зависимости интегралов косвенного обмена от атомного объема и межатомных расстояний

Комбинируя соотношения (2) и (5), можно получить формулу для линейной магнитострикции парапроцесса

$$\frac{\partial\lambda_i}{\partial H} = \frac{T}{\Theta} \left(\frac{\partial I}{\partial T} \right)_{p_i, H} \left(\frac{\partial \Theta}{\partial H} \right), \tag{10}$$

где Θ — температура Кюри, $\frac{\partial\Theta}{\partial p}$ — смещение Θ при действии одностороннего напряжения p_i вдоль i -й оси ($i = a, b, c$), $\left(\frac{\partial I}{\partial T} \right)_{p_i, H}$ — производная от истинной намагниченности I в области парапроцесса вблизи Θ .

Для изотропного случая эта формула использовалась К.П. Беловым [8] для определения смещения температур Кюри инварных сплавов с давлением. В работе [25] были проведены измерения магнитострикции и намагниченности тербия и его сплава с гадолинием Tb_{0.5}Gd_{0.5}, что позволило найти величины $\frac{\partial I}{\partial T}$ и $\frac{\partial\lambda_i}{\partial H}$

в области парапроцесса вблизи Θ . Сплав $Tb_{0.5}Gd_{0.5}$ является ферромагнетиком ниже температуры Кюри $\Theta = 262$ К. Тербий также является ферромагнетиком при $\Theta = 230$ К в магнитном поле $H > 200$ Э, достаточном для разрушения геликоидальной структуры, которая наблюдается в Tb в интервале температур 220–229 К [26]. Измерения магнитострикции и намагниченности Tb и сплава были проведены вдоль оси легкого намагничивания b , которая расположена в базисной плоскости гексагональной решетки.

С помощью подстановки экспериментальных значений $\frac{\partial \lambda_i}{\partial H}$ и $\frac{\partial I}{\partial T}$ в формулу (10) можно вычислить [28] величины смещения Θ при действии односторонних напряжений (табл. 1). Смещения ω при изменении параметров кристаллической решетки a , b и c определяются из системы уравнений

$$-\frac{\partial \Theta}{\partial P_a} = \frac{\partial \Theta}{\partial \lg a} S_{11} + \frac{\partial \Theta}{\partial \lg b} S_{12} + \frac{\partial \Theta}{\partial \lg c} S_{13}, \quad (11)$$

$$-\frac{\partial \Theta}{\partial P_b} = \frac{\partial \Theta}{\partial \lg a} S_{12} + \frac{\partial \Theta}{\partial \lg b} S_{11} + \frac{\partial \Theta}{\partial \lg c} S_{13}, \quad (12)$$

$$-\frac{\partial \Theta}{\partial P_c} = \frac{\partial \Theta}{\partial \lg a} S_{13} + \frac{\partial \Theta}{\partial \lg b} S_{13} + \frac{\partial \Theta}{\partial \lg c} S_{33}, \quad (13)$$

где S_0 — константы упругой податливости, мало отличающиеся в ряду РЗМ, в том числе для Tb и Gd [29, 30].

Таблица 1
Смещение температуры Кюри при действии односторонних напряжений для Tb и сплава $Tb_{0.5}Gd_{0.5}$

Состав	$\frac{\partial \Theta}{\partial p_a}$, К/кбар	$\frac{\partial \Theta}{\partial p_b}$, К/кбар	$\frac{\partial \Theta}{\partial p_c}$, К/кбар
Tb	0.33	-0.50	-1.22
$Tb_{0.5}Gd_{0.5}$	0.34	-0.06	-1.80

Вычисленные по формулам (11)–(13) значения $\frac{\partial \Theta}{\partial \lg a}$ представлены в табл. 1.

Согласно вычислениям на основе теории косвенного обмена с учетом магнитокристаллических взаимодействий [16] температура магнитного упорядочения Θ зависит как от обменного интеграла A_k , так и от магнитокристаллической энергии (параметр Θ_A):

$$\Theta = \frac{2}{3}(g_J - 1)^2 J(J + 1) \frac{A_k}{k_B} + \Theta_A, \quad (14)$$

где g_J — фактор Ланде, J — квантовое число полного механического момента РЗ атома, k_B — постоянная Больцмана.

Отсюда следует, что смещение Θ при изменении межатомных расстояний происходит в результате изменения как обменной, так и магнитокристаллической энергии:

$$\frac{\partial \Theta}{\partial \lg a_i} = \frac{2}{3}(g_J - 1)^2 J(J + 1) \frac{A_k/k_B}{\partial \lg a_i} + \frac{\partial \Theta_A}{\partial \lg a_i}, \quad (15)$$

где $a_i = a, b, c$.

Используя вычисленные на основе теории кристаллического поля [31] значения $\frac{\partial \Theta}{\partial \lg a}$, найдем изменение параметра косвенного обмена A при изменении межатомных расстояний (табл. 2).

Таблица 2
Смещение температуры Кюри при изменении параметров кристаллической решетки

Состав	$\frac{\partial \Theta}{\partial \lg a}$, К	$\frac{\partial \Theta}{\partial \lg b}$, К	$\frac{\partial \Theta}{\partial \lg c}$, К
Tb	172	544	965
$Tb_{0.5}Gd_{0.5}$	188	370	1300

При действии гидростатического давления происходит изменение объема элементарной ячейки, которое воздействует главным образом на обменный интеграл, в то время как магнитокристаллическое взаимодействие (параметр Θ_A) изменяется намного слабее. В этом случае, рассматривая изменение температуры Кюри и обменного интеграла при изменении атомного объема V (объема элементарной ячейки), можно получить на основании соотношений (3), (5) и (14) следующую формулу для производной от интеграла косвенного обмена A :

$$\frac{d \ln A}{d \ln V} = - \left(\frac{\partial \omega}{\partial H} \right)_{H,T} / \kappa \left(\frac{\partial I}{\partial T} \right)_{H,P}, \quad (16)$$

где $d \ln V = -\kappa dp$ (κ — сжимаемость).

Вычисленные с помощью экспериментальных данных [20–28] для величин $\frac{\partial I}{\partial T}$, $\frac{\partial I}{\partial P}$, $\frac{\partial \omega}{\partial H}$ и $\frac{\partial \Theta}{\partial P}$, а также для значений сжимаемости κ [30] значения $\frac{d \ln A}{d \ln V}$ для тяжелых редкоземельных металлов (РЗМ) находятся в интервале 56–51 К/атом.

Обращает на себя внимание слабое изменение величины в ряду РЗМ и их сплавов. Это можно объяснить тем, что интеграл косвенного обмена определяется параметрами электронной структуры s -электронов проводимости, которая практически сохраняется в ряду тяжелых РЗМ. Подмагничивание s -электронов со стороны локализованных $4f$ -электронов обеспечивает косвенный обмен между $4f$ -электронными оболочками соседних РЗ атомов. Эффективная масса и импульс Ферми s -электронов практически одинаковы. Кроме того, гексагональная плотноупакованная (ГПУ) кристаллическая решетка и сжимаемость слабо изменяются в ряду тяжелых РЗМ. По этим причинам изменение объема элементарной ячейки ГПУ решетки под действием давления практически одинаково изменяет интеграл косвенного обменного взаимодействия.

Проведенное выше изучение магнитострикции и $\Delta\sigma$ -эффекта в области парапроцесса показывает, что учет зависимости интегралов косвенного обмена от межатомных расстояний позволяет адекватно объяснить как величину, так и температурную зависимость магнитострикции и $\Delta\sigma$ -эффекта в области магнитного упорядочения в РЗМ и их сплавах.

1.5. Объемная магнитострикция и $\Delta\sigma$ -эффект в магнитном поле, приложенном вдоль оси трудного намагничивания

В сильно анизотропном ферромагнетике, к которым принадлежат РЗ ферромагнетики с РЗ ионами, с орбитальным моментом $L \neq 0$, магнитные фазовые переходы вблизи температуры Кюри сильно отличаются по характеру в присутствии магнитного поля в зависимости от ориентации поля по отношению к оси

легкого намагничивания. В этом случае теоретическое описание магнитных фазовых переходов должно учитывать наличие многих компонент параметра магнитного упорядочения, а не только одну компоненту, как в изотропном ферромагнетике. Экспериментальные данные по температурной и полевой зависимостям намагниченности РЗ анизотропных ферромагнетиков были интерпретированы [32–33] на основе термодинамической теории Ландау для фазовых переходов второго рода [12–14]. Влияние давления на намагниченность в области температуры Кюри в рамках этой теории было рассмотрено в работе [25].

Для ферромагнетика с осью трудного намагничивания (гексагональная ось c) и плоскостью легкого намагничивания (базисная плоскость) необходимо ввести две компоненты параметра порядка: проекции вектора намагничивания вдоль оси c (I_{\parallel}) и в базисной плоскости (I_{\perp}). Тогда термодинамический потенциал одноосного ферромагнетика в магнитном поле при наличии всестороннего давления P может быть представлен в виде [25, 32, 33]

$$\Phi = \frac{\alpha_1}{2}I_{\perp}^2 + \frac{\kappa_1}{2}I_{\perp}^2P + \frac{\alpha_2}{2}I_{\parallel}^2 + \frac{\kappa_2}{2}I_{\parallel}^2P + \frac{\beta_1}{4}I_{\perp}^4 + \frac{\gamma}{2}I_{\perp}^2I_{\parallel}^2 + \frac{\beta_2}{4}I_{\parallel}^4 - \mathbf{IH} + \frac{1}{2}gP^2, \quad (17)$$

где $\alpha_1, \kappa_1, \alpha_2, \kappa_2, \beta_1, \beta_2, \gamma$ и g — термодинамические коэффициенты, P — давление и \mathbf{H} — внешнее магнитное поле.

Стабильные фазы и области их существования могут быть получены из условий для минимума термодинамического потенциала [32, 33].

При наличии давления суммы термодинамических коэффициентов $\alpha_1 + \kappa_1P$ и $\alpha_2 + \kappa_2P$ при квадратах компонент намагниченности проходят через ноль при соответствующих температурах $\Theta^{(1)}P$ и $\Theta^{(2)}P$:

$$\alpha_1 + \kappa_1P = a_1 \left[T - \Theta^{(1)}(P) \right], \quad (18)$$

где $\Theta^{(1)}(P) = \Theta^{(1)} - \kappa_1 \frac{P}{a_1}$, и

$$\alpha_2 + \kappa_2P = a_2 \left[T - \Theta^{(2)}(P) \right], \quad (19)$$

где $\Theta^{(2)}(P) = \Theta^{(2)} - \kappa_2 \frac{P}{a_2}$.

Объем ферромагнитного образца можно вычислить из уравнения

$$\omega = \frac{\partial \Phi}{\partial P} = gP + \left(\frac{\kappa_1 I_{\perp}^2}{2} + \frac{\kappa_2 I_{\parallel}^2}{2} \right). \quad (20)$$

При $\mathbf{H} \perp c$ получим $I_{\parallel} = 0$ и $I_{\perp} \neq 0$, поэтому

$$\omega = \frac{\kappa_1 I_{\perp}^2}{2} + gP. \quad (21)$$

Если образец намагничен в поле $\mathbf{H} \perp c$ (т.е. вдоль легкой оси намагничивания), то индуцированная полем объемная магнитострикция равна

$$\omega(H) - \omega(0) = \frac{\kappa_1 (I_{\perp}^2 - I_s^2)}{2}, \quad (22)$$

где I_s — спонтанная намагниченность.

В поле $\mathbf{H} \parallel c$ (вдоль трудной оси намагничивания) для низкосимметричной фазы ($I_{\parallel} \neq 0, I_{\perp} \neq 0$) объемная магнитострикция равна

$$\omega(H) - \omega(0) = \frac{\kappa_1 I_{\perp}^2}{2} + \frac{\kappa_2 I_{\parallel}^2}{2} - \frac{\kappa_1 I_s^2}{2}. \quad (23)$$

Для высокосимметричной фазы при $\mathbf{H} \parallel c$, где в поле выше некоторого порогового поля H_{thr} имеем $I_{\perp} = 0$, мы получим

$$\omega(H) - \omega(0) = \frac{\kappa_2 I_{\parallel}^2}{2} - \frac{\kappa_1 I_s^2}{2}. \quad (24)$$

В работе [25] были получены экспериментальные данные для $\Delta\sigma$ -эффекта, который измерялся вблизи температуры Кюри для монокристалла ферромагнитного сплава $\text{Tb}_{0.1}\text{Gd}_{0.9}$, обладающего гексагональной кристаллической решеткой. В этом сплаве гексагональная ось c является осью трудного намагничивания, в то время как ось b , расположенная в базисной плоскости, является ОЛН.

С помощью соотношений (3) и (4) из данных по $\Delta\sigma$ -эффекту была вычислена объемная магнитострикция (рис. 6 и 7). Видно, что ω достигает вблизи температуры Кюри гигантских значений порядка $5 \cdot 10^{-4}$ при $\mathbf{H} \perp c$ и $3 \cdot 10^{-4}$ при $\mathbf{H} \parallel c$. Критические поля H_{thr} для перехода из низкосимметричной фазы ($I_{\parallel} \neq 0, I_{\perp} \neq 0$) в высокосимметричную фазу ($I_{\parallel} \neq 0, I_{\perp} = 0$) были получены из изотерм $\omega(H)$: при $H < H_{\text{thr}}$ имеем $\omega < 0$ и при $H > H_{\text{thr}}$ имеем $\frac{\partial \omega}{\partial H} > 0$ (рис. 7).

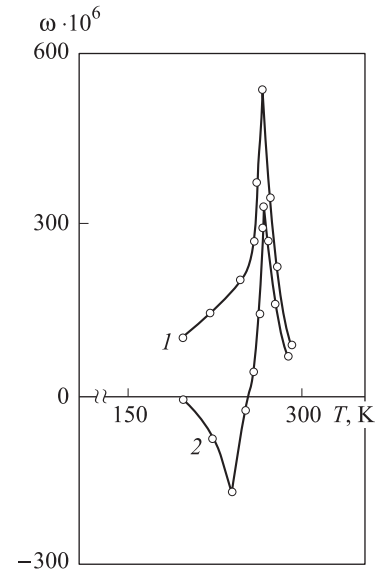


Рис. 6. Температурная зависимость объемной магнитострикции монокристалла $\text{Tb}_{0.1}\text{Gd}_{0.9}$ в магнитном поле $H = 10$ кЭ и $P = 10^{10}$ дин/см²: 1 — $\mathbf{H} \parallel b$, 2 — $\mathbf{H} \perp c$

Отрицательные участки на кривых $\omega(T)$ и $\omega(H)$ объясняются вращением магнитного момента из базисной плоскости по направлению к оси c . Положительные участки обусловлены возрастанием абсолютного значения магнитного момента. С возрастанием магнитного поля второй эффект перекрывает первый.

Используя термодинамические уравнения (22) и (24) и определенные экспериментально из данных по

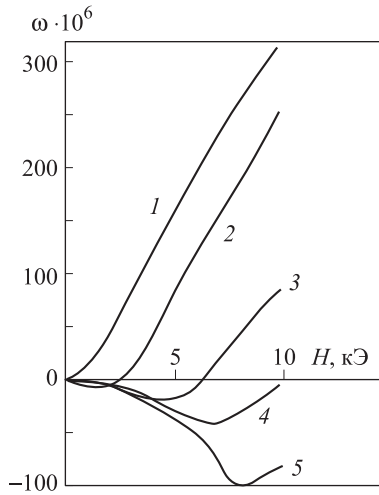


Рис. 7. Полевая зависимость объемной магнитострикции монокристалла Tb_{0,1}Gd_{0,9} в поле $H \parallel c$ при различных температурах: 272.5 (1), 267.5 (2), 262.5 (3), 255 (4) и 250 К (5)

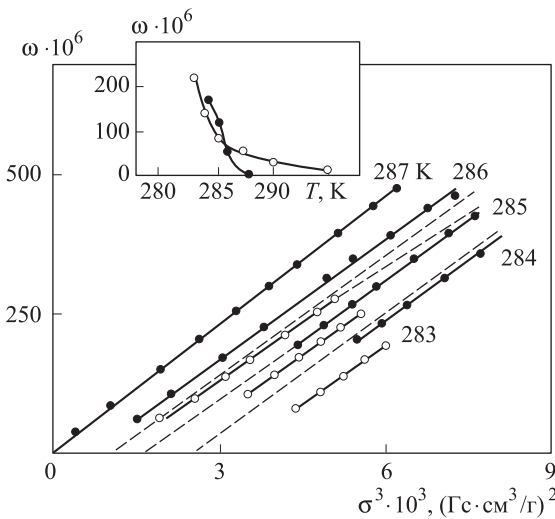


Рис. 8. Зависимость объемной магнитострикции от квадрата намагниченности в области температуры Кюри: светлые кружки — $H \parallel b$, черные кружки — $H \parallel c$; пунктирная кривая — теоретическая зависимость

$\Delta\sigma$ -эффекту термодинамические коэффициенты Ξ_1 и Ξ_2 , можно вычислить зависимость объемной магнитострикции ω от квадрата удельной намагниченности вблизи температуры Кюри в полях $\mathbf{H} \parallel b$ и $\mathbf{H} \parallel c$ (рис. 8).

В согласии с термодинамической теорией (см. формулы (23) и (24)) объемная магнитострикция парапроцесса действительно пропорциональна квадрату намагниченности. Отрезки, отсекаемые линейными участками кривых $\omega(I^2)$ на оси ординат, можно трактовать как спонтанную объемную магнитострикцию ω_s . Вблизи температуры Кюри Θ она уменьшается как

$$\omega_s \approx (\Theta - T)^{1/2}. \quad (25)$$

При $T = \Theta$ наблюдается острый максимум на кривых индуцированной полем объемной магнитострикции как при $\mathbf{H} \parallel c$, так и при $\mathbf{H} \parallel b$ (рис. 6).

Важным результатом этого исследования является экспериментально установленный закон, что объемная магнитострикция ω изменяется пропорционально квадрату намагниченности с некоторым коэффициентом, который сохраняется практически постоянным, независимо от угла ϑ между направлением поля и гексагональной осью c .

Это заключение не является очевидным для анизотропных кристаллов. В общем случае объемная магнитострикция парапроцесса может быть представлена в виде

$$\omega \sim \frac{\partial A_0}{\partial \omega} I^2 + \frac{\partial A_A(\vartheta)}{\partial \omega} I^2, \quad (26)$$

где A_0 — интеграл изотропного обменного взаимодействия (не зависит от угла ϑ) и $A_A(\vartheta)$ — интеграл анизотропного обмена (зависит от угла ϑ).

Полученные данные показывают, что $\frac{\partial A_A(\vartheta)}{\partial \omega} = 0$. Отсюда можно заключить, что обменная анизотропия не вносит заметного вклада в объемную магнитострикцию парапроцесса.

1.6. Объемная магнитострикция и $\Delta\sigma$ -эффект в области магнитного фазового перехода антиферромагнетизм–ферромагнетизм

В РЗМ и их сплавах, кроме объемной магнитострикции вблизи температуры перехода из парамагнитного состояния в магнитоупорядоченное, наблюдается также значительная индуцированная полем объемная магнитострикция, обусловленная фазовым переходом антиферромагнетизм–ферромагнетизм (АФ–ФМ), который наблюдается в ряде РЗМ, в том числе в Tb, Dy, Ho, Er, а также в их сплавах. Антиферромагнитное состояние в РЗМ может быть разрушено магнитным полем, превышающим некоторое критическое значение H_{cr} .

Рассмотрим, например, результаты изучения $\Delta\sigma$ -эффекта и объемной магнитострикции в монокристалле диспрозия [22, 23], для которого была измерена удельная намагниченность вдоль кристаллографической оси a (ОЛН) в интервале температур 80–300 К в полях до 12 кЭ при атмосферном давлении и давлении 1 ГПа.

Наиболее резкое изменение намагниченности с давлением происходит при $T = \Theta_1$, где имеет место переход геликоидальный АФ–ФМ. Магнитное поле смещает Θ_1 в сторону более высоких, а давление в сторону более низких температур. При $H = 0$ и атмосферном давлении $\Theta_1 = 85$ К, в то время как при $H = 5$ кЭ и $p = 1$ ГПа $\Theta_1 = 113$ К. Также в сторону низких температур давление смещает максимум намагниченности в точке Θ_2 , где происходит переход парамагнетизм — геликоидальный АФ (ПМ–ГАФМ) [16]. Были определены величины $\frac{\partial \Theta_1}{\partial p} = -13$ К/ГПа и $\frac{\partial \Theta_2}{\partial p} = -6$ К/ГПа.

В интервале температур $\Theta_1 - \Theta_2$ намагниченность резко возрастает при $H > H_{cr}$, что обусловлено переходом ГАФМ–ФМ под действием поля. Давление приводит к смещению кривой $H_{cr}(T)$ в сторону более низких температур, что сопровождается возрастанием H_{cr} в интервале температур $T > \Theta_1$, и к уменьшению H_{cr} в интервале $\Theta_1 - \Theta_2$.

Из данных по влиянию давления на намагниченность были рассчитаны по формуле (3) полевые зависимости объемной магнитострикции [22, 23]. Из рис. 9 видно, что в области ГАФМ объемная магнитострикция

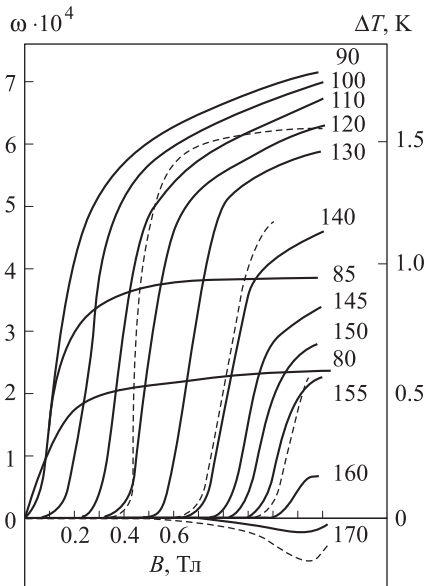


Рис. 9. Полевые зависимости объемной магнитострикции ω (сплошная кривая) и МКЭ (пунктирная кривая)

близка к нулю, а при переходе ГАФМ–ФМ резко возрастает. Скачок объема при $H = H_{cr}$ свидетельствует о том, что переход ГАФМ–ФМ в диспрозии является фазовым переходом первого рода.

Как известно [15], переходы первого рода сопровождаются скачкообразными изменениями первых производных термодинамического потенциала Φ , т.е. энтропии ΔS , объема ΔV и намагниченности ΔI . Изменением энтропии ΔS образца при переходе обусловлен магнитокалорический эффект (МКЭ), так как

$$\Delta S = \frac{C_p \Delta T}{T}, \quad (27)$$

где ΔT — изменение температуры при МКЭ, а C_p — теплоемкость. Скачки величин $\Delta \omega = \frac{\Delta V}{V}$, ΔI и ΔS связаны с производными от H_{cr} по давлению и температуре в соответствии с термодинамическими уравнениями, справедливыми для фазовых переходов первого рода (аналогичными уравнению Клапейрона):

$$\frac{dH_{cr}}{dp} = -\frac{\Delta \omega}{\Delta I}, \quad (28)$$

$$\frac{dH_{cr}}{dT} = -\frac{\Delta S}{\Delta I}, \quad (29)$$

Следовательно, должна существовать корреляция [16] между МКЭ и объемной магнитострикцией ω :

$$\Delta T = A \Delta \omega, \quad (30)$$

где

$$A = \frac{T dH_{cr}/dT}{C_p dH_{cr}/dp}. \quad (31)$$

Определенные по формулам (30) и (31) значения коэффициента A близки по величине в интервале температур 100–120 К, что указывает на то, что объемная магнитострикция вызвана фазовым переходом первого рода ГАФМ–ФМ и $H > H_{cr}$. Аналогичным образом можно выделить объемную магнитострикцию за счет перехода ГАФМ–ФМ в монокристалле тер-

бия [26]. Обращает на себя внимание гигантское значение $\omega > 6.5 \cdot 10^{-4}$, что указывает на резкую зависимость обменного взаимодействия между магнитными слоями в геликоидальной структуре от объема элементарной ячейки, который изменяется за счет резкого возрастания гексагонального параметра C (в направлении, перпендикулярном плоскости магнитных слоев) и меньшего по величине сокращения параметров решетки в базисной плоскости.

2. Магнитоупругий калорический эффект

Магнитоупругие эффекты обусловлены изменением энергии взаимодействия системы упорядоченных магнитных моментов с кристаллической решеткой. К ним относятся $\Delta \sigma$ -эффект, магнитострикция, аномалии упругих модулей и др. [8].

Особый интерес, на наш взгляд, представляет мало изученный магнитоупругий калорический эффект. В веществах, не имеющих магнитного упорядочения, давно уже известен эластокалорический эффект вследствие превращения упругой энергии сжатия в тепло при адиабатических процессах. Этот эффект был рассмотрен на основе термодинамики Лоренцем [34], который рассчитал величину эластокалорического эффекта в случае адиабатического сжатия газов, жидкостей и твердых тел. Теоретические вычисления хорошо согласуются с экспериментальными данными, из которых следует, что эластокалорический эффект при растяжении стальной проволоки диаметром в 16 мм силой 21.7 кГ составляет при комнатной температуре приблизительно величину $\Delta T \cong -0.1$ К, а при растяжении серебряной проволоки диаметром 0.1 мм при растягивающей силе 21.3 кГ $\Delta T \cong -0.106$ К.

Из второго начала термодинамики следует, что при обратимых адиабатических процессах изменение температуры равно [34]

$$\Delta T = \frac{T}{C_A} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_A dA, \quad (32)$$

где A — обобщенная сила, α — обобщенная координата, $dW = A d\alpha$ — работа по изменению термодинамического состояния тела. Используя формулу (32) и подставляя $A = -H$, $\alpha = I$, получим известное выражение для магнитокалорического эффекта

$$dT = -\frac{T}{C_{P,H}} \left(\frac{\partial I}{\partial T} \right)_H dH, \quad (33)$$

где $C_{P,H}$ — теплоемкость при постоянном давлении и поле.

Работа давления P , затраченная на изменение объема V образца, равна $dW = P dV$. Используя формулу (32) и подставляя $A = P$, $\alpha = V$, найдем выражение для эластокалорического эффекта

$$dT = \frac{T}{C_{P,H}} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,H} dP. \quad (34)$$

Отсюда видно, что при сжатии $dP > 0$ образец нагревается, если $\frac{\partial V}{\partial T} > 0$, а при $\frac{\partial V}{\partial T} < 0$ — охлаждается. При расширении $dP < 0$ имеем обратную картину.

Хотя формула (34) справедлива и для магнетика, однако в случае магнитоупорядоченных веществ следует учесть, что объем V является функцией намаг-

ниченности, что проявляется экспериментально в появлении объемной магнитострикции ω , которая дается соотношением (20). По этой причине при действии давления будет происходить не только изменение упругой энергии кристаллической решетки, но также и энергии обменного взаимодействия и энергии магнитной анизотропии, так как эти энергии зависят как от намагниченности, так и от объема элементарной ячейки. По этим причинам к обычному эластокалорическому эффекту в магнитоупорядоченных средах добавляется магнитоупругий калорический эффект, величина которого пропорциональна производной от спонтанной магнитострикции $\frac{\partial \omega_M}{\partial T}$. Следовательно, результирующий калорический эффект в магнетике, вызванный сжатием, будет равен

$$dT = \frac{T}{C_{P,H}} \left(\frac{\partial \omega_M}{\partial T} \right)_{P,H} dP + \frac{T}{C_{P,H}} V \alpha_\Phi dP. \quad (35)$$

Здесь $\frac{\partial \omega_M}{\partial T}$ — вклад спонтанной магнитострикции в тепловое расширение, а α_Φ — фоновая часть коэффициента теплового расширения.

Из формулы (35) видно, что величина dT состоит из двух вкладов: первый вклад — магнитоупругий калорический эффект, второй вклад — обычный эластокалорический эффект, который не зависит от намагниченности и определяется упругими свойствами кристаллической решетки и фононным спектром.

Как следует из формулы (20), величина объемной магнитострикции пропорциональна сумме квадратов компонент намагниченности по осям трудного и легкого намагничивания, поэтому магнитоупругий калорический эффект в общем случае является анизотропным и равняется

$$dT_{ME} = \frac{T}{C_P} V \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\kappa_1 I_\perp^2}{2} + \frac{\kappa_2 I_\parallel^2}{2} \right) dP. \quad (36)$$

Для изотропного случая ($I_\perp = I_\parallel$) имеем

$$dT_{ME} = \frac{T}{C_P} V dP = \frac{T}{C_P} V \gamma \frac{\partial I^2}{\partial T} dP, \quad (37)$$

где γ — магнитоупругая константа ($\gamma = \kappa_1 = \kappa_2$).

В случае односторонних сжатий p_i по осям $i = a, b, c$ в анизотропном кристалле будем иметь

$$dT_{ME} = \frac{T}{C_{P,H}} l_i \left(\frac{\partial \lambda_i}{\partial T} \right) dp_i, \quad (38)$$

где λ_i — спонтанная магнитострикция по оси i , а p_i — сила сжатия, действующая на грань кристалла, перпендикулярную i -й оси; l_i — размер образца в направлении i -й оси.

Для редкоземельных металлов, их сплавов и соединений, в которых наблюдаются значительная спонтанная магнитострикция и аномально высокие значения коэффициента теплового расширения, можно ожидать и высоких значений магнитоупругих калорических эффектов. Например, для Gd имеем $T \cong 297$ К, $\alpha = \partial V / \partial T \sim -0.16 \cdot 10^{-4}$, молярная теплоемкость $C_P \sim 50$ Дж · К⁻¹ · моль, $\rho \cong 8 \cdot 10^3$ кг/м³, $\mu = 157$. Подставляя эти экспериментальные данные в формулу (32)

для моля вещества, получим при сжатии, учитывая, что $\partial \omega_M / \partial T < 0$ вблизи Θ :

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T}{C_P} \frac{\mu}{\rho} \alpha dp \simeq -12 \text{ K GPa}^{-1}, \quad (39)$$

где $\alpha = \frac{\partial \omega_M}{\partial T} + \alpha_\Phi < 0$ вблизи Θ .

Следует отметить, что 1 ГПа можно создать силой ~ 100 кГ, действующей на 1 мм². При этом мы получим охлаждение на два порядка величины больше, чем в парамагнитных веществах.

Таким образом, согласно проведенным оценкам, величина магнитоупругого калорического эффекта значительно превышает в области магнитных фазовых переходов обычный эластокалорический эффект.

Экспериментальное наблюдение магнитоупругого калорического эффекта было проведено в работе [35] для эквипотенциального сплава Fe–Rh (рис. 10). Существенно, что в этом сплаве наблюдается резкий скачок коэффициента теплового расширения в области перехода от антиферромагнетизма — ферромагнетизма (AF–FM), который имеет место при повышении температуры вблизи $T_K = 316$ К. Скачок относительного удлинения $((l_F - l_{AF}) / l_{AF})$ при температуре перехода составляет величину $\sim 2.609 \cdot 10^{-3}$ [35]. Используя термодинамическое соотношение Клайперона–Клаузиуса, можно вычислить изменение энтропии при воздействии упругого растяжения p_i

$$\Delta S = - \frac{(l_F - l_{AF})}{l_{AF}} \left(\rho \frac{dT_K}{dp_i} \right)^{-1}, \quad (40)$$

а затем и изменение температуры ΔT при растяжении по формуле

$$(\Delta T)_P = -T_K \frac{\Delta S}{C_{AF}}. \quad (41)$$

Здесь p_i — напряжение растяжения, T_K — температура

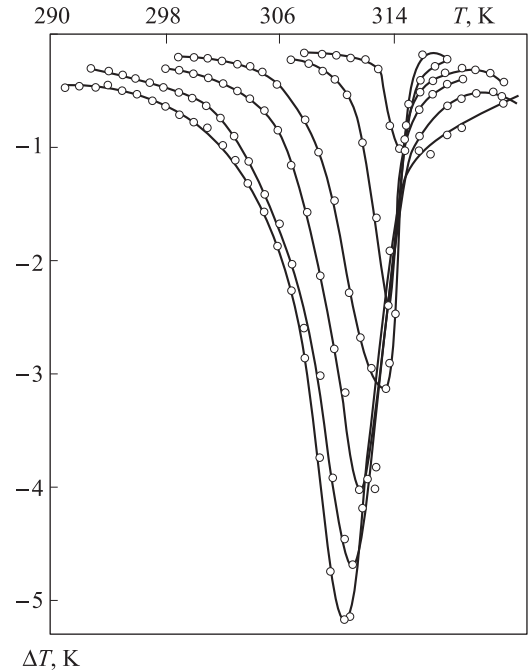


Рис. 10. Температурная зависимость МКЭ для сплава Fe₄₉Rh₅₁ при различных напряжениях растяжения от минимального (56 МН/м²) до максимального (529 МН/м²)

перехода, C_{AF} — теплоемкость в AF-фазе. С помощью экспериментальных данных для скачка теплового расширения и смещения температуры T_K с давлением была проведена оценка величины ΔT на основе формул (40) и (41), при этом получено значение $(\Delta T)_P \approx -8.7$ К при растягивающем напряжении $p_i = 0.529$ ГПа, в то время как экспериментальное значение $(\Delta T)_P \approx -5$ К, что составляет 59% от вычисленного. Расхождение можно объяснить недостаточно хорошими условиями в эксперименте по созданию адиабатического процесса.

Следует отметить, что в экваторном сплаве Fe–Rh наблюдался также гигантский отрицательный магнитокалорический эффект $(\Delta T)_P \approx -13$ К при включении магнитного поля $H \approx 20$ кЭ [36].

В настоящее время разработана схема охлаждения, основанная на использовании гигантского магнитоупругого калорического эффекта в области перехода AF–FM при действии растягивающих и сжимающих упругих напряжений [37]. Термодинамическое исследование [37] холодильных циклов, основанных на калорических эффектах в экваторном сплаве Fe–Rh вблизи магнитного перехода AF–FM при действии упругих напряжений, показало высокую эффективность эластокалорического холодильного устройства.

3. Объемная магнитострикция в соединениях редкоземельных и 3d-переходных металлов

3.1. Объемная магнитострикция соединений RCo_2

Магнетизм интерметаллических соединений RCo_2 является объектом интенсивных исследований благодаря уникальному сочетанию зонного магнетизма 3d-подрешетки кобальта и локализованного магнетизма 4f-подрешетки редкоземельных ионов [38–44]. Соединения RCo_2 с немагнитными землями (Y, Lu) являются обменно-усиленными парамагнетиками, у которых отсутствует спонтанный момент в подрешетке кобальта. Однако редкоземельная подрешетка из ионов, обладающих магнитными моментами, индуцирует момент кобальтовой подрешетки за счет обменного взаимодействия R–Co. Эффективное обменное поле H_{R-Co} определяется как спином и полным механическим моментом РЗ иона, так и плотностью электронных состояний на уровне Ферми. Величина зонного магнитного момента Co-подрешетки сильно зависит от величины H_{R-Co} . Если H_{R-Co} велико, то Co-подрешетка имеет стабильный зонный магнитный момент ($GdCo_2$, $TbCo_2$). При уменьшении H_{R-Co} возникает ситуация, когда магнитный момент M_{Co} исчезает выше температуры Кюри Θ ($ErCo_2$, $HoCo_2$), однако он может возникнуть вблизи Θ за счет внешнего магнитного поля, которое добавляется к H_{R-Co} . В этом случае наблюдаются фазовые переходы первого рода и восстановление зонного магнетизма Co-подрешетки выше T_c под действием внешнего магнитного поля. Для определения физической природы этого перехода важно определить энергетические вклады в термодинамический потенциал вблизи Θ .

В работе [45] проводилось определение магнитоупругих характеристик (продольной, поперечной и объемной магнитострикции, теплового расширения) в области магнитного фазового перехода ферромагнетизм–парамагнетизм в интерметаллическом соединении $ErCo_2$.

Соединение $ErCo_2$ обладает кубической кристаллической решеткой типа фаз Лавеса и является двухподрешеточным магнетиком. Известно, что в нем 3d-электроны делокализованы и образуют 3d-зону, в то время как 4f-электроны, наоборот, локализованы и создают эффективное обменное поле, которое действует на Co-подрешетку, приводя ее к магнитному упорядочению при $T < \Theta$.

В кубических интерметаллидах RCo_2 (в отличие от RFe_2 , где преобладает одноионная магнитострикция) помимо одноионной (анизотропной) возникает большая по величине объемная (изотропная) магнитострикция [39, 44, 45].

На рис. 11 представлена [45] температурная зависимость критического поля H_K при $T > \Theta = 38$ К. Видно, что H_K резко возрастает с температурой при $T > \Theta$. Гигантская объемная магнитострикция ω (рис. 12) вблизи Θ имеет максимум $\omega \sim 2700 \cdot 10^{-6}$. Эта магнитострикция имеет зонную природу. Зонная магнитострикция имеет гигантские значения более $\omega > 10^{-3}$ и восстанавливается [45] по величине при $T > \Theta$ в полях выше критических H_K в результате метамагнитного перехода, при котором внешнее магнитное и обменное поля индуцируют зонный магнетизм 3d-подрешетки. Зонная магнитострикция обусловлена зависимостью энергии 3d-зоны от межатомных расстояний.

В последние годы внимание многих исследователей [46–49] привлекают магнитоупорядоченные вещества, в которых наблюдается сосуществование магнитных и структурных фазовых переходов первого рода. Они

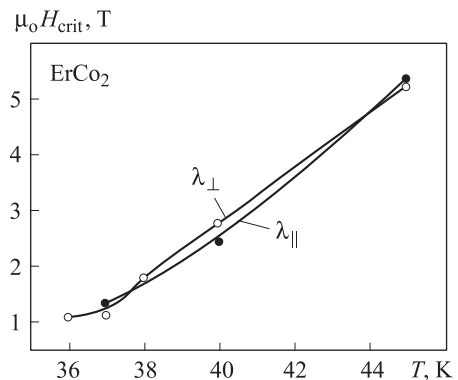


Рис. 11. Температурная зависимость критического поля поликристаллического образца $ErCo_2$

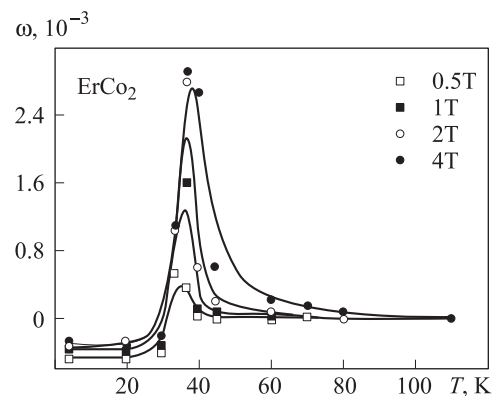


Рис. 12. Температурная зависимость объемной магнитострикции поликристаллического образца $ErCo_2$

сопровождаются, как правило, гигантскими значениями магнитокалорического эффекта, магнитострикции и магнетосопротивления [47–53]. Среди этих материалов большой интерес вызывают соединения $R\text{Co}_2$, в которых существует резкая зависимость магнитных фазовых переходов от параметров кристаллической решетки [50–53].

Трансформация кристаллической и магнитной структуры в результате магнитных фазовых переходов соединения NdCo_2 была изучена в работе [46] с помощью рентгеноструктурного и нейтронографического исследований поликристаллических образцов этого соединения. Температурная зависимость магнитострикционной константы λ_{100} была вычислена из измерения постоянной кристаллической решетки в работах [46, 53]. Показано, что λ_{100} достигает весьма больших значений: $\lambda_{100} = -3.2 \cdot 10^{-3}$.

NdCo_2 является ферромагнетиком, сочетающим зонный магнетизм подрешетки Co и локализованный магнетизм подрешетки Nd. Вблизи и ниже температуры Кюри $\Theta = 98 \text{ K}$ возникают (рис. 13) гигантская линейная и объемная магнитострикции [54].

Температурную и полевою зависимости линейной и объемной магнитострикции при $T < \Theta$ можно связать с трансформацией кристаллической решетки из кубической в тетрагональную фазы при магнитном

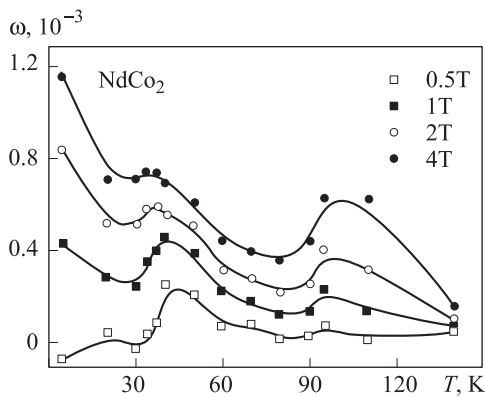


Рис. 13. Температурная зависимость объемной магнитострикции поликристаллического образца NdCo_2

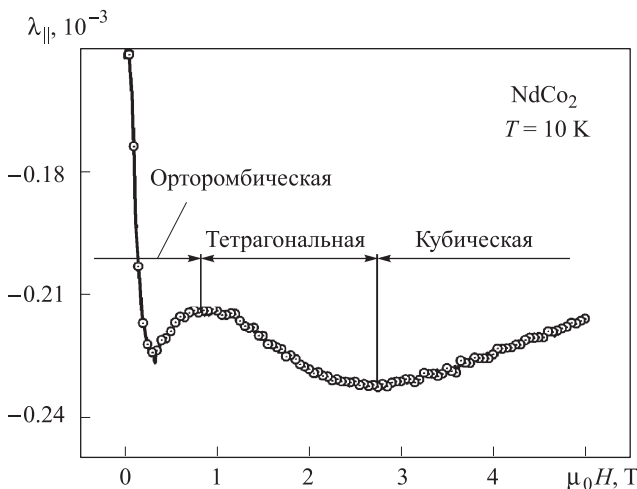


Рис. 14. Полевая зависимость продольной магнитострикции NdCo_2 , измеренной при $T = 10 \text{ K}$

упорядочении. Под действием внешнего магнитного поля при $T < \Theta$ тетрагональная фаза превращается в кубическую, что проявляется в гигантских значениях линейной и объемной магнитострикции. Поле этого перехода при понижении температуры увеличивается.

При $T < T_{SR} = 42 \text{ K}$ на температурную и полевою зависимости магнитострикции влияют переходы: орторомбическая — тетрагональная — кубическая фазы (рис. 14). Полученные данные свидетельствуют о том, что в соединении NdCo_2 существуют связанные кристаллические и магнитоструктурные фазовые переходы.

3.2. Объемная магнитострикция и зависимость обменного взаимодействия от межатомных расстояний в соединениях РЗМ с железом

Соединения РЗ металлов с железом характеризуются значительной локализацией $3d$ -электронов на ионах железа, что делает эти материалы подходящими объектами для изучения косвенных обменных взаимодействий. Как положительные, так и отрицательные обменные взаимодействия имеют место в этих соединениях [55], что приводит к появлению неколлинеарной магнитной структуры [56–58] и инвариных особенностей на кривых теплового расширения [59–62]. Как было показано ранее, резкая зависимость обменного взаимодействия и ширины $3d$ -электронной зоны от объема элементарной ячейки и межатомных расстояний приводит в соединениях $R_2\text{Fe}_{17}$ к рекордно высоким значениям $\Delta\sigma$ -эффекта (изменение намагниченности с давлением) [63–65], а также магнитострикции парапроцесса [66–68].

Рассмотрим зависимость обменных интегралов от объема элементарной ячейки для Y_2Fe_{17} . Величину $d \ln \Theta / dp$ можно рассчитать на основе термодинамических соотношений, предполагая, что намагниченность I в области парапроцесса является функцией T/Θ и H

$$\left(\frac{\partial \omega}{\partial H}\right)_T = - \left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_H = T \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_H \frac{\partial \ln \Theta}{\partial p}. \quad (42)$$

Отсюда получим, что

$$\frac{\partial \ln \Theta}{\partial p} = \frac{1}{T \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_H} \left(\frac{\partial \omega}{\partial H}\right)_T. \quad (43)$$

На рис. 15 и 16 представлены температурная и полевая зависимости объемной магнитострикции для Y_2Fe_{17} [69]. Исходя из полученных экспериментальных данных [69] для $d\omega/dH = 24.6 \text{ Э}^{-1}$, $dI/dT = -7.3 \text{ Гс/К}$ найдем, что $d \ln \Theta / dp = -12.6 \cdot 10^{-3} \text{ кбар}^{-1}$. Подобные расчеты можно произвести для других соединений системы $\text{Y}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mn}_x$.

Представляет интерес определить также относительное изменение интеграла обменного взаимодействия A с атомным объемом, которое равно

$$\alpha = \frac{\partial \ln A}{\partial \ln V} = \frac{\partial \ln \Theta}{\partial \ln V} = \frac{1}{k} \frac{\partial \ln \Theta}{\partial \ln p}, \quad (44)$$

где $k = 1.05 \cdot 10^{-3} \text{ кбар}^{-1}$ — сжимаемость. Найдено [69], что эта величина равна следующим значениям: из экспериментальных данных для объемной магнитострикции парапроцесса $\alpha = 12$ для Y_2Fe_{17} и $\alpha = 10$

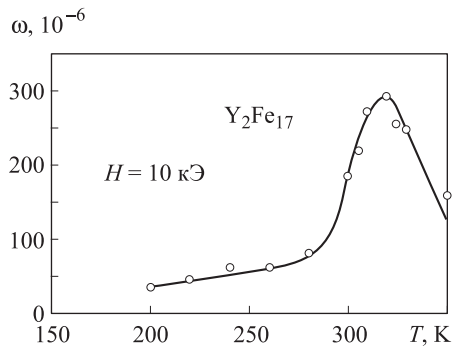


Рис. 15. Температурная зависимость объемной магнитострикции соединения Y_2Fe_{17} в поле 10 кЭ

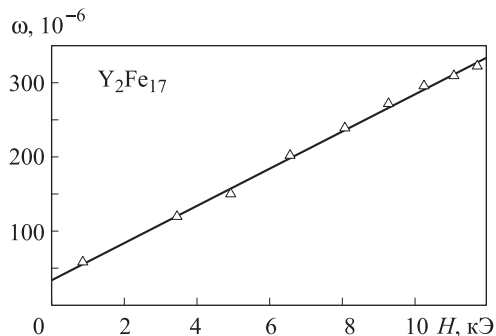


Рис. 16. Полевая зависимость объемной магнитострикции соединения Y_2Fe_{17} при температуре $T = 320$ К

для $Y_2Fe_{15}Mn_2$. Отсюда можно сделать вывод о резкой зависимости обменного интеграла от атомного объема как в Y_2Fe_{17} , так и в соединениях $Y_2Fe_{17-x}Mn_x$. В РЗ металлах величина α значительно ниже, например $\alpha = 2$ для Gd и 1.8 для Tb [68].

Для объяснения большой величины объемной магнитострикции парапроцесса в области температуры Кюри следует учесть, что в гексагональной кристаллической структуре соединений R_2Fe_{17} (структура типа Th_2Ni_{17}) можно выделить чередующиеся перпендикулярные гексагональной оси базисные плоскости, заселенные атомами железа в четырех кристаллографических позициях $4f$, $6g$, $12j$ и $12k$ [55]. Хотя суммарное значение обменного взаимодействия является положительным, обменные взаимодействия между атомами железа в позициях $4f$, образующих гантелевидные пары, оказываются отрицательными [64, 66, 67] благодаря тому, что атомные расстояния между атомами железа $4f-4f$ являются весьма короткими. Это обстоятельство является, по-видимому, основной причиной того, что магнитострикция вдоль оси c является наибольшей, поскольку ось гантелевидной пары атомов железа $4f-4f$ оказывается перпендикулярной атомным базисным плоскостям. Согласно теоретическим расчетам [64, 67, 70], в составе Y_2Fe_{17} большую роль играет одноэлектронный перескок внутри гантели из атомов $Fe(4f)$, перпендикулярной гексагону из ближайших атомов Fe в позициях $12j$. Именно этот перескок дает главный вклад в двуионную обменную магнитострикцию, которая в основном вызывает изменение объема. Это электронное взаимодействие существует как в Y_2Fe_{17} , так и в $Y_2Fe_{17-x}Mn_x$ и, по-видимому, вно-

сит значительный вклад в обменную магнитострикцию, которая достигает (рис. 15 и 16) гигантских значений $\omega \sim 300 \cdot 10^{-6}$ в поле $H \sim 10$ кЭ в области комнатных температур вблизи $\Theta \approx 320$ К. Известно [8, 70], что в инварных сплавах Fe-Ni значение ω не превышает величин $\sim 30 \cdot 10^{-6}$. Высокие значения ω в Y_2Fe_{17} области комнатных температур создают возможность практического применения магнитострикционных устройств на основе Y_2Fe_{17} в различных гидравлических устройствах.

Заключение

Анализ экспериментальных данных, проведенный в настоящем обзоре на основе термодинамической теории, показывает, что развитая здесь теоретическая модель вполне учитывает закономерности в температурной и полевой зависимости магнитоупругих эффектов в области парапроцесса. Дальнейший процесс в их изучении требует создания микроскопической теории [70] магнитоупругих взаимодействий, что позволило бы объяснить величину магнитоупругих эффектов. Как следует из приведенных экспериментальных данных, величина объемной магнитострикции в РЗМ и их сплавах достигает гигантских значений ($\omega > 0.7 \cdot 10^{-3}$), что создает возможность использования объемной магнитострикции в технических устройствах (например, в гидравлике и гидроакустике). Магнитоупругий эластокалорический эффект представляет значительный интерес для техники, так как его большая величина (~ 10 К) при реально достижимых в технике напряжениях может обеспечить создание новых холодильных устройств. В связи с вышесказанным является весьма актуальным дальнейшее исследование магнитоупругих и эластокалорических эффектов в различных классах редкоземельных соединений.

Автор выражает благодарность своим коллегам и аспирантам, вместе с которыми была получена большая часть результатов, представленных в обзоре.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 10-02-00721).

Список литературы

1. Белов К.П., Левитин Р.З., Никитин С.А., Соколов В.И. Явление аномально высокой магнитострикции в редкоземельных и урановых соединениях. Открытие № 225 по Госреестру.
2. Белов К.П., Катаев Г.И., Никитин С.А. и др. // УФН. 1983. **140**. С. 271.
3. Clark A.E. Magnetostrictive RFe₂ intermetallic compounds. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare-Earth / Ed. by K. A. Gschneider. North-Holland Publishing Company, 1979.
4. Koon N.C., Williams C.M., Das B.N. // J. Magn. Magn. Mater. 1991. **100**. P. 173.
5. Geenough R.D., Jenner A.G., Schuize M.P., Wilkinson A.J. // J. Magn. Magn. Mater. 1991. **101**. P. 75.
6. Wu G., Wany J., Li J. et al. // Appl. Phys. Lett. 1995. **67**. P. 2005.
7. Verhoeven J.D., Gibson E.D., Mc.Masters O.D., Bafer H.H. // Metall. Trans. A. 1987. **18**. P. 223.
8. Белов К.П. Магнитострикционные явления и их технические приложения. М., 1987.
9. Белов К.П. Эффекты парапроцесса в ферромагнетиках и антиферромагнетиках. М., 2001.

10. *Zvezdin A.K.* Field induced phase transitions in ferromagnets, Handbook of Magnetic Materials / Ed. by K. H. J. Buschow. Elsevier Science, 1995. **9**. P. 406.
11. *Камилов И.К.* Фазовый переходы и критические явления в конденсированных средах. Цикл работ. Махачкала: ДНЦ РАН, 2002.
12. *Ландау Л.Д.* // ЖЭТФ. 1937. **7**. С. 627.
13. *Гинзбург В.Л.* // ЖЭТФ. 1947. **17**. С. 833.
14. *Вонсовский С.В.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1947. **11**. С. 453.
15. *Белов К.П.* Магнитные превращения. М., 1959.
16. *Никитин С.А.* Магнитные свойства редкоземельных металлов и их сплавов. М., 1989.
17. *Mc Whan D., Corenzwite E., Stevens A.* // J. Appl. Phys. 1966. **37**. P. 1355.
18. *Bloch D.* // Ann. Phys. 1966. **1**. P. 93.
19. *Винокурова Л.И., Кондорский Е.И.* // ЖЭТФ. 1965. **48**. С. 429.
20. *Никитин С.А., Бездушный Р.В.* // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1988. **29**, № 6. С. 69.
21. *Никитин С.А., Бездушный Р.В.* // ФТТ. 1989. **31**. С. 306.
22. *Никитин С.А., Леонтьев П.Н.* // ФТТ. 1987. **29**. С. 2147.
23. *Никитин С.А., Леонтьев П.Н.* // ФММ. 1987. **64**. С. 81.
24. *Nikitin S.A., Bezdushnyi R.V.* // Phys. Stat. Sol. A. 1991. **124**. P. 327.
25. *Никитин С.А., Бездушный Р.В.* // ЖЭТФ. 1987. **93**. С. 1854.
26. *Nikitin S.A., Tishin A.M., Bezdushnyi R.V.* et al. // J. Magn. Magn. Mater. 1991. **92**. P. 397.
27. *Nikitin S.A., Tishin A.M., Leontiev P.I.* // J. Magn. Magn. Mater. 1991. **92**. P. 405.
28. *Никитин С.А., Накви С.М., Ким Д.* // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1985. **19**, № 6. С. 29.
29. *Palmer S., Lee E.* // Proc. R. Soc. (London). 1972. **A327**. P. 519.
30. *Барталин Х.В.* Редкоземельные металлы, сплавы и соединения. М., 1973.
31. *Bartholin H., Beile J., Bloch D.* et al. // J. Appl. Phys. 1971. **42**. P. 1679.
32. *Никитин С.А., Андреев А.С., Звездин А.К., Попков А.Ф.* // ЖЭТФ. 1979. **49**. С. 190.
33. *Никитин С.А., Андреев А.С., Звездин А.К., Попков А.Ф.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1980. **44**. С. 1343.
34. *Лоренц Г.А.* Лекции по термодинамике. М.; Ижевск, 2001.
35. *Nikitin S.A., Myalikguliev G., Annaorazov M.P.* et al. // Phys. Lett. A. 1992. **171**. P. 234.
36. *Nikitin S.A., Myalikguliev G., Tishin A.M.* et al. // Phys. Lett. A. 1990. **148**. P. 363.
37. *Annaorazov M.P., Nikitin S.A., Tyurin A.L.* et al. // Phys. Stat. Sol. A. 2002. **194**. P.304.
38. *Левитин Р.З., Маркосян А.С.* // УФН. 1988. **155**. С. 623.
39. *Снегирев В.В.* Зонный магнетизм кобальтовой подсистемы в RCO_2 , ThCo_2 : Дисс. ... канд. физ.-мат. наук. М., 1984.
40. *Bloch D., Edwards D., Shimizu M., Voiron J.* // J. Phys. Ser. F. 1975. **5**. P.1217.
41. *Inoue J., Shimizu M.* // J. Phys. F.: Met. Phys. 1988. **18**. P. 2487.
42. *Shimizu M.* // Physique J. 1983. **43**. P. 681.
43. *Pourarian F.* // Phys. Lett. A. 1978. **67**. P. 407.
44. *Левитин Р.З., Маркосян А.С.* // Письма в ЖЭТФ. 1988. **36**. С. 367.
45. *Nikitin S.A., Karpenkov D.Yu., Karpenkov A.Yu.* et al. Book of abstracts. JEMS-2010. P. 89.
46. *Ouyang Z.W., Wang F.W., Huang Q.* et al. // Phys. Rev. B. 2005. **71**. P. 064405.
47. *Pecharsky V.K., Gschneidner K.A.* Jr. Adv. Mater. 2001. **13**. P. 683.
48. *Gratz E., Markosyan A.S.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2001. **13**. P. R385.
49. *Baranov N., Gratz E., Nowotny H., Steiner W.* // J. Magn. Magn. Mater. 1983. **37**. P. 206.
50. *Duc N.H., Brommer P.E.* Handbook of Magnetic Materials / Ed. by K. H. J. Buschow. Amsterdam: 1999. **12**. P. 259.
51. *Khmelevskiy S., Mohn P.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2000. **12**. P. 9453.
52. *Gratz E., Markosyan A.S.* J. Phys.: Condens. Matter. 2001. **13**. P. R385.
53. *Gratz E., Lindbaum A., Markosyan A.S.* et al. J. Phys.: Condens. Matter. 1994. **6**. P. 6699.
54. *Nikitin S.A., Karpenkov D.Yu., Pastushenkov Yu.G., Palewski T.* Book of abstracts. JEMS-2010. P. 83.
55. *Givord D. and Lemaire R.* // IEEE Trans. MAG. 1974. **10**. P. 109.
56. *Nikitin S.A., Tishin A.M., Kuz'min M.D., Spichkin Y.I.* // Phys. Lett. A. 1991. **153**. P. 155.
57. *Kamarad J., Prokhnenko O., Prokes K.* et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2007. **310**. P. 1801.
58. *Prokhnenko O., Kamarrad J., Prokes K.* et al. // Phys. Rev. Lett. 2005. **94**. P. 107201.
59. *Andreev A.V., de Boer F.R., Jacobs T.H., Buschow K.H.J.* Physica B: Cond. Matter. 1991. **175**. P.361.
60. *Andreev A.V., Danis S.* // J. Magn. Magn. Mater. 2008. **320**. P. 168.
61. *Gignoux D., Givord D., Givord F., Lemaire R.* // J. Magn. Magn. Mater. 1979. **10**. P. 288.
62. *Radwanski R.J., Franse J.J.M., Krop K.* // Physica B+C. 1988. **149**. P. 306.
63. *Andreenko A.S., Nikitin S.A., Spichkin Y.S.* // Phys. Solid State. 1995. **37**. P. 1652.
64. *Kulakowski K., del Moral A.* // Phys. Rev. B. 1995. **52**. P. 15943.
65. *Andreenko A.S., Nikitin S.A.* // Phys.-Usp. (Engl. Transl.) 1997. **40**. P. 581.
66. *Givord D., du Tremolet de Lacheisserie E.* // IEEE Trans. MAG. 1976. **12**. P. 31.
67. *del Moral A., Abadia C., Garcia-Landa B.* // Phys. Rev. B. 2000. **61**. P. 6879.
68. *Nikitin S.A., Tereshina I.S., Pankratov N.Y.* et al. Phys. Solid State. 2001. **43**. P. 1720.
69. *Никитин С.А., Политова Г.А., Смаржевская А.И., Скоков К.П.* // Сб. трудов XXI Междунар. конф. «Новое в магнетизме и магнитных материалах»-2009. Москва. ВЦ-27. С. 566.
70. *del Moral A.* Handbook of Magnetostriction and Magnetostriuctive Materials. **1**. Chap. 4-6, 10. Spain: Del Moral Publisher, 2008.

Magnetoelastic and elastocaloric effects in rare-earth metals, their alloys and compounds in the region of magnetic phase transitions

S. A. Nikitin

Department of General Physics and Physics of Condensed Matter, Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.

E-mail: nikitin@phys.msu.ru.

This article discusses experimental data and their theoretical explanation for the volume magnetostriction, spontaneous magnetostriction, a change of magnetization under pressure and elastocaloric effects in rare-earth metals, their alloys and compounds.

Particular attention has been given to the behaviour of these effects in the region of magnetic phase transitions. The volume paraprocess magnetostriction ω was investigated near Curie temperature Θ as a function of magnetization. The value of ω was calculated by from a change of magnetization under pressure. From these data we obtained a dependence of exchange integrals on the lattice cell volume. A giant volume magnetostriction and a giant magnetoelastic elastocaloric effect were found in a region of magnetic phase transition in rare-earth metals and alloys.

It was established that in RCo_2 compounds a giant volume magnetostriction is caused by $3d$ -sublattice, in which the magnetic moment critically increases with magnetic field at $T > \Theta$.

It was shown that giant values of the volume magnetostriction in R_2Fe_{17} compounds at $T = \Theta$ have its origin in the strong strain dependence of exchange interaction and $3d$ -electron bandwidth.

Keywords: Rare-earth metals, alloys and compounds, the magnetic phase transitions, magnetoelastic effects, volume magnetostriction, magnetoelastic elastocalorichesky effect, change in the magnetization with pressure, zone magnetostriction.

PACS: 75.30.Kz, 75.30.Sg, 75.80.+q, 71.20.Eh.

Received 23 August 2011.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 6(2011).

Сведения об авторе

Никитин Сергей Александрович — докт. физ.-мат. наук, профессор, профессор; тел.: (495) 939-49-02, e-mail: nikitin@phys.msu.ru.