ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

Магнитострикция редкоземельных металлов и редкоземельных интерметаллических сплавов с железом и кобальтом

Н.Ю. Панкратов,^{1, *} Г.А. Политова,^{2,3} И.С. Терёшина,¹ С.А. Никитин¹

¹ Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2

² Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук Россия, 119991, Москва, Ленинский проспект, 49

³Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

Россия, 195251, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29 литера Б

(Поступила в редакцию 24.07.2024; после доработки 27.08.2024; подписана в печать 01.09.2024)

В обзоре приводятся экспериментальные данные и их теоретическое обсуждение для анизотропной и объемной магнитострикции, индуцированной внешним магнитным полем в редкоземельных металлах и сплавах в области магнитных фазовых переходов. Магнитострикция парапроцесса исследовалась выше температуры Кюри. Из этих данных была получена зависимость обменных интегралов от объема элементарной ячейки. Было также обнаружено, что в области магнитного фазового перехода в редкоземельных металлах (P3M) и сплавах имеет место гигантская по величине объемная магнитострикция. Установлено, что в бинарных сплавах RCo₂ с высоким содержанием P3M гигантская объемная магнитострикция обусловлена возрастанием магнитного момента 3d-подрешетки кобальта в магнитных полях выше критического. Показано, что в интерметаллидах типа R₂Fe₁₇ гигантская объемная магнитострикция в области температуры Кюри возникает из-за сильной деформационной зависимости интегралов обменного взаимодействия.

РАСS: 75.80.+q, 75.30.Gw, 71.20.Eh, 71.20.Be. УДК: 537.634.9. Ключевые слова: редкоземельные металлы и сплавы, фаза Лавеса, магнитные фазовые переходы, магнитострикция, магнитоупругие эффекты.

DOI: 10.55959/MSU0579-9392.79.2460505

введение

Редкоземельные металлы и их сплавы (как между собой, так и с 3d-переходными металлами) широко используются во многих областях современного производства, а именно в атомной энергетике и металлургии, нефтеперерабатывающей, стекольной, керамической и оптической промышленности, электронике и медицине [1-5]. С практической точки зрения интенсивное исследование РЗМ и их сплавов вызвано рядом рекордных свойств (а именно магнитокристаллической анизотропией, магнитострикцией, магнитокалорическим эффектом и др.), которыми обладают указанные материалы. Редкоземельные металлы и их сплавы образуют важнейший класс материалов с гигантской магнитострикцией, которые могут применяться в различных технических устройствах, например в магнитострикционных преобразователях высокой мощности, в актуаторах и в устройствах точного позиционирования. Создание материалов, которые обладают гигантской объемной магнитострикцией, крайне важно для решения ряда специальных технических задач, к примеру, в гидравлике и гидроакустике.

Следует также отметить, что развитие современной техники требует создания принципиально новых материалов с более высокими техническими характеристиками, чем традиционные кристаллические материалы. Современное направление исследований заключается в получении новых материалов с помощью таких методов, как аморфизация, изменение структуры с помощью закалки из расплава и отжига, получение композитов и многослойных образцов. Такие материалы могут обладать уникальными, по сравнению с кристаллическими материалами, сочетаниями физических свойств. Все эти методы приводят к изменению температур магнитных фазовых переходов (МФП).

Все магнитоупругие эффекты, включая магнитострикцию, являются результатом взаимодействия, главным образом, между магнитной и упругой (решёточной) подсистемами [6–9]. В магнитном материале принято рассматривать магнитную, решёточную и электронную (для металлов) подсистемы и учитывать связи между этими подсистемами. Изменение в одной из них, как правило, приводит к соответствующим изменениям в других. Степень влияния одной подсистемы на другую определяется взаимодействием между ними. Простейшей иллюстрацией магнитоупругого взаимодействия является изменение размеров и формы магнитоупорядоченного материала при его намагничивании во внешнем магнитном поле или изменение степе-

^{*} E-mail: pankratov@phys.msu.ru

ни магнитного упорядочения в поликристалле или направления вектора магнитного момента в монокристаллах под действием внешних механических воздействий. Первый из этих эффектов — магнитострикция, а второй — так называемый эффект Виллари (обратная магнитострикция). Можно дополнительно выделить эффекты влияния решёточной подсистемы на магнитную — это изменение величины намагниченности и значений температур магнитных фазовых переходов, исчезновение или появление новых магнитных фаз, трансформация характера магнитного упорядочения и других магнитных параметров под действием статических или динамических деформаций. Магнитоупругое взаимодействие может также приводить к заметным аномалиям упругих свойств магнитных материалов (например, упругих констант, модулей Юнга и внутреннего трения) в области температур магнитных фазовых переходов, а также приводить к изменению характера (типа) фазового перехода.

Основной причиной магнитоупругого взаимодействия является существенная зависимость величины взаимодействия магнитных моментов атомов (диполь-дипольного, обменного взаимодействия, а также взаимодействия с кристаллическим полем) от расстояний между ними. Степень взаимосвязи магнитного и атомного порядка в кристаллической решётке определяется как раз интенсивностью магнитоупругого взаимодействия [10]. Магнитоупругая энергия (связанная с данным взаимодействием) имеет как анизотропный, так и изотропный вклады и определяет изменение полной энергии магнитного материала при изменении его размеров и формы при намагничивании во внешнем магнитном поле. Для описания динамических процессов в магнитных материалах с сильным магнитоупругим взаимодействием важен учёт магнон-фононного взаимодействия, вызывающего магнитоупругие волны.

Интенсивный поиск материалов с повышенными значениями магнитострикции производится с целью создания рабочих тел для устройств, генерирующих акустические волны, для позиционирования лазерного луча в оптоэлектронике, для управляющих конструкций в гидравлике. Явление гигантской магнитострикции в редкоземельных и урановых сплавах, обнаруженное отечественными учеными в прошлом веке, создало базу для разработки новых высокоэффективных магнитострикционных материалов [6]. Наибольшее внимание продолжают привлекать сплавы редкоземельных и 3d-переходных металлов (таких как железо и кобальт), в особенности обладающие кубической кристаллической решеткой типа фаз Лавеса AB₂ [8, 11, 12]. В отличие от сплавов редкоземельных металлов между собой в интерметаллидах гигантская магнитострикция реализуется не только при низких температурах, но также и в области климатических температур, при которых, как правило, магнитострикторы и используются в большинстве технических устройств [12]. Наряду с магнитострикцией, обусловленной внешним магнитным полем, представляют значительный научный и прикладной интерес и другие магнитоупругие явления: аномалии теплового расширения (спонтанная магнитострикция, обусловленная изменением температуры), магнитоупругие волны, магнитоакустические явления и другие [13–16].

В настоящем обзоре будут проанализированы данные о магнитоупругих эффектах: объемной, а также анизотропной магнитострикции и аномалиях теплового расширения. Главное внимание уделяется изучению этих эффектов в области магнитных фазовых превращений, которые в настояшее время являются объектом интенсивных исследований. Изучение магнитных фазовых переходов в последние годы происходит в разных направлениях. Это изучение эффектов парапроцесса, спонтанных и индуцированных магнитным полем фазовых переходов и критических явлений [14, 15, 17]. Для анализа экспериментальных данных используется термодинамический метод, который позволяет учесть основные закономерности для магнитоупругих явлений. В области магнитных полей, значительно подавляющих спиновые флуктуации, и в области температур вдали от температуры перехода термодинамическая теория фазовых переходов [12] позволяет описать экспериментальные температурные и полевые зависимости магнитоупругих эффектов в сплавах редкоземельных и 3d-переходных металлов.

Следует отметить, что, благодаря сильной локализации 4f-электронов, ответственных за магнитный момент P3 ионов, P3M и их сплавы являются хорошими модельными объектами для изучения магнитоупругих эффектов, которые в этих материалах достигают весьма больших величин [18–23].

1. МАГНИТОСТРИКЦИЯ КУБИЧЕСКИХ И ОДНООСНЫХ МАГНЕТИКОВ

Как уже отмечалось выше, явление магнитострикции — это изменение размеров магнетика вследствие изменения его магнитного состояния. В том случае если изменение магнитного состояния происходит в результате действия внешнего магнитного поля, то наблюдается индуцированная полем магнитострикция, которую обычно называют просто магнитострикцией. Если изменение магнитного состояния вызвано изменением температуры, а именно охлаждением ниже температуры магнитного упорядочения (температуры Кюри), то на обычное (фононное) тепловое расширение налагается изменение размеров, обусловленное спонтанной магнитострикцией, величина которой определяется значением спонтанной намагниченности, которая появляется в магнитоупорядоченных веществах (ферро-, ферри- и антиферромагнетиках) [8, 24].

Различают следующие основные виды магнитострикции: линейная магнитострикция (относительное удлинение образца $\lambda = \Delta l/l$) и объемная магнитострикция, выраженная через относительное изменение объема

$$\omega = \frac{V - V_0}{V_0},\tag{1}$$

где V_0 — начальный объем образца, V — объем образца в магнитном поле.

В области парапроцесса — на завершающем этапе намагничивания ферро- и ферримагнетиков — доминирует объемная магнитострикция, т.е. изотропное изменение объёма. Объемная магнитострикция, обусловленная изменением обменного взаимодействия, обычно велика именно в области температуры Кюри. Полевая зависимость объемной магнитострикции может быть рассчитана по феноменологическим формулам, вытекающим из термодинамической теории фазовых переходов Ландау или теории молекулярного поля. Вдали от температуры Кюри для большинства магнетиков магнитострикция парапроцесса мала.

Общее описание магнитострикционного эффекта содержится непосредственно в основных термодинамических уравнениях. Если в качестве независимых термодинамических переменных, характеризующих состояние магнетика, выбрать температуру T, давление P и напряженность поля H, то уравнение термодинамики в дифференциальной форме представляется в следующем виде:

$$d\Phi = -SdT + VdP - MdH, \qquad (2)$$

где
 Φ — термодинамический потенциал, V — объем
,S — энтропия, M — намагниченность.

Информация о магнитострикции парапроцесса представляет значительный интерес, так как она является основным источником сведений о зависимости обменных интегралов от межатомных расстояний. Объемная магнитострикция ω , обусловленная парапроцессом, позволяет получить данные о зависимости интегралов обменного взаимодействия от объема элементарной ячейки, а также определить параметры магнитоупругого взаимодействия, что важно для выяснения природы магнитных фазовых переходов, поскольку ω прямо связана с первой производной термодинамического потенциала по давлению [8]:

$$\omega = -\left(\frac{\partial\Phi}{\partial p}\right)_{H,T}.$$
(3)

Линейная магнитострикция парапроцесса связана с первыми производными термодинамического потенциала по компонентам тензора напряжений:

$$\lambda_i = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \sigma_i}\right),\tag{4}$$

где σ_i — одностороннее напряжение, действующее вдоль *i*-й оси, а λ_i — магнитострикция парапроцесса вдоль *i*-й оси.

Получение данных о линейной магнитострикции требует прецизионных измерений полевой и температурной зависимости на монокристаллических образцах, что в экспериментальном отношении вызывает значительные трудности. Для определения индуцированной полем объемной магнитострикции ω наиболее эффективным является вычисление ω из экспериментальных данных по зависимости удельной намагниченности от всестороннего давления при различных значениях магнитного поля и температуры. Объемная магнитострикция связана с измерением намагниченности M под действием всестороннего давления следующим соотношением Максвелла [8]:

$$\left(\frac{\partial\omega}{\partial H}\right) = -\left(\frac{\partial M}{\partial p}\right).$$
(5)

Магнитострикция монокристаллических магнетиков обладает резко выраженной анизотропией. Установлено, что величина магнитострикции насыщения (λ_S), как и ход полевых зависимостей $\lambda(H)$ вдоль различных кристаллографических направлений, оказываются совершенно разными. Для монокристалла железа (кубическая симметрия) магнитострикция положительная вдоль оси [100] и отрицательная по оси [111]. Качественно такая же картина анизотропии магнитострикции наблюдается для монокристаллических образцов с ферримагнитным типом упорядочения.

Н.С. Акулов, исходя из классического расчета магнитного взаимодействия атомов в ферромагнитной решетке, выявил закон анизотропии магнитострикции для кристаллов кубической симметрии [25]:

$$\lambda = \lambda_0 + \frac{3}{2}\lambda_{100} \left(\sum_{i}^{3} \alpha_i^2 \beta_i^2 - \frac{1}{3}\right) + 3\lambda_{111} \sum_{i < j}^{3} \alpha_i^2 \alpha_j^2 \beta_i^2 \beta_j^2,$$
(6)

где $\alpha_{1,2,3}$, $\beta_{1,2,3}$ — направляющие косинусы вектора намагниченности \mathbf{M}_S и направления измерения относительно кристаллических осей, λ_{100} , λ_{111} — магнитострикционные константы вдоль осей монокристалла [100] и [111]. λ_0 — константа, ответственная за изотропное изменение размера, λ_{100} ответственна за тетрагональные, а λ_{111} — за ромбоэдрические искажения решётки.

Усредняя по всем направлениям выражение (6) можно получить зависимость магнитострикции поликристаллического образца от направления приложенного поля

$$\lambda = \frac{3}{2}\lambda_s \left(\cos^2\varphi - \frac{1}{3}\right),\tag{7}$$

где φ — угол между вектором \mathbf{M}_S и направлением измерения деформации, λ_S — магнитострикция насыщения, равная константам магнитострикции для случая изотропной стрикции $\lambda_s = \lambda_{100} = \lambda_{111}$. При $\varphi = 0$ и $\varphi = \frac{\pi}{2}$ получаются выражения для продольной и поперечной магнитострикций поликристалла:

$$\left(\lambda_{\parallel}\right)_{S} = \lambda_{S}, \quad (\lambda_{\perp})_{S} = -\frac{1}{2}\lambda_{S}.$$
 (8)

Согласно (8), если в ферромагнетике объемные магнитострикционные эффекты в области технического насыщения отсутствуют, $\lambda_{\perp} = -\lambda_{\parallel}/2$. Однако при наличии объемных магнитострикционных эффектов в области технического насыщения должно иметь место отступление от соотношений (8).

Теория магнитострикции РЗМ и сплавов на их основе, обладающих одноосной магнитной анизотропией (в общем случае для кристаллов гексагональной симметрии), была развита в нескольких работах [26–28]. С точки зрения геометрии искажений кристаллической решетки более наглядной является теоретическое выражение, полученное в работе [26]. Также, как и в случае кубической симметрии, в одноосном кристалле магнитострикционные деформации можно выразить через константы магнитострикции, направляющие векторы намагниченности α_i и направляющие косинусы направления деформации β_i :

$$\lambda(\beta_{i}) = \frac{1}{3}\lambda_{11}^{\alpha} + 2\lambda_{12}^{\alpha}\left(\alpha_{z}^{2} - \frac{1}{3}\right) + \frac{1}{2\sqrt{3}}\lambda_{21}^{\alpha}\left(\beta_{z}^{2} - \frac{1}{3}\right) + \sqrt{3}\lambda_{22}^{\alpha}\left(\alpha_{z}^{2} - \frac{1}{3}\right)\left(\beta_{z}^{2} - \frac{1}{3}\right) + 2\lambda^{\gamma}\left\{\frac{1}{4}\left(\alpha_{x}^{2} - \alpha_{y}^{2}\right)\left(\beta_{x}^{2} - \beta_{y}^{2}\right) + \alpha_{x}\alpha_{y}\beta_{x}\beta_{y}\right\} + \dots \quad (9)$$

В этом выражении коэффициенты магнитострикции λ_{11}^{α} и λ_{21}^{α} определяются изотропным парным обменом и магнитостатическим диполь-дипольным взаимодействием двух магнитных ионов. С другой стороны, λ_{12}^{α} и λ_{22}^{α} определяются анизотропным взаимодействием магнитного иона с кристаллическим полем, создаваемым окружающими ионами кристаллической решетки. Обменные взаимодействия вносят изотропный вклад в магнитострикционную деформацию, не зависящий от направляющих косинусов вектора намагниченности \mathbf{M}_S . В то же время одноионные взаимодействия вносят анизотропный вклад, зависящий от направления вектора намагниченности. Другой подход был развит в работе [28]:

$$\lambda(\beta_{i}) = \lambda_{1}^{\alpha,0} \left(\beta_{x}^{2} + \beta_{y}^{2}\right) + \lambda_{2}^{\alpha,0} \beta_{z}^{2} + \lambda_{1}^{\alpha,2} \left(\beta_{x}^{2} + \beta_{y}^{2}\right) \left(\alpha_{z}^{2} - \frac{1}{3}\right) + \lambda_{2}^{\alpha,2} \beta_{z}^{2} \left(\alpha_{z}^{2} - \frac{1}{3}\right) + 2\lambda^{\gamma,2} \left\{\frac{1}{4} \left(\alpha_{x}^{2} - \alpha_{y}^{2}\right) \left(\beta_{x}^{2} - \beta_{y}^{2}\right) + \alpha_{x} \alpha_{y} \beta_{x} \beta_{y}\right\} + \dots \quad (10)$$

Здесь первые две константы магнитострикции $\lambda_1^{\alpha,0}$ и $\lambda_2^{\alpha,0}$ обусловлены только двухионным обменным взаимодействием, они не зависят от направления вектора магнитного момента (изотропные) и изменяются только с изменением его величины. $\lambda_1^{\alpha,0}$ описывает деформацию в базисной плоскости. $\lambda_2^{\alpha,0}$ относится к изменению размеров вдоль гексагональной оси. Анизотропные константы магнитострикции $\lambda_1^{\alpha,2}$ и $\lambda_2^{\alpha,2}$, обусловленные как одноионным механизмом, так и двуионным обменными взаимодействиями, связаны с изменение объема и осевого соотношения c/a при сохранении гексагональной симметрии соответственно. Наконец, $\lambda^{\gamma,2}$ (как и λ^{γ} в (9)) представляет собой искажение симметрии базисной плоскости при вращении компоненты вектора магнитного момента в этой плоскости.

Коэффициенты магнитострикции λ_{ij}^{α} в (9) отличаются от констант магнитострикции $\lambda_{i}^{\alpha,l}$ в [28]. Однако, существует линейная связь между λ_{ij}^{α} в (9) и коэффициентами $\lambda_{i}^{\alpha,l}$ в (10):

$$\lambda_{11}^{\alpha} = 2\lambda_{1}^{\alpha,0} + \lambda_{2}^{\alpha,0} + 2\lambda_{1}^{\alpha,2} + \lambda_{2}^{\alpha,2}$$

$$\lambda_{12}^{\alpha} = \frac{1}{\sqrt{3}}\lambda_{1}^{\alpha,2} + \frac{2}{\sqrt{3}}\lambda_{2}^{\alpha,2}$$

$$\lambda_{21}^{\alpha} = -\frac{1}{2}\lambda_{1}^{\alpha,0} + \frac{1}{2}\lambda_{2}^{\alpha,0}$$

$$\lambda_{22}^{\alpha} = -\frac{1}{\sqrt{3}}\lambda_{1}^{\alpha,2} + \frac{1}{\sqrt{3}}\lambda_{2}^{\alpha,2}.$$
(11)

Константы магнитострикции являются функциями температуры и величины приложенных полей и суммируют в себе все вклады: магнитоупругие, упругие и спиновые корреляционные функции. Они играют роль макроскопических феноменологических коэффициентов магнитострикции.

2. МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ МАГНИТОСТРИКЦИИ

Полученные выше теоретические выражения важно сравнивать с данными экспериментальных исследований.

В данном обзоре рассматриваются результаты исследования деформации, главным образом, металлических образов. Магнитострикция изучалась тензометрическим методом в широком диапазоне температур в магнитных полях. Тензодатчики приклеивались к образцам, которые имели плоскопараллельные грани. При исследовании монокристаллов грани выводились таким образом, чтобы ребра граней были параллельны главным кристаллографическим направлениям. Определение направлений главных кристаллографических осей кристалла проводилось рентгенографическом методом в геометрии Лауэ.

При измерении магнитострикции в поликристаллических образцах внешнее магнитное поле прикладывают вдоль направления измерения магнитострикции (продольная магнитострикция λ_{\parallel}) и перпендикулярно ему (поперечная магнитострикция λ_{\perp}). Объемная и анизотропная магнитострикции для поликристаллического образца определяются по следующим формулам:

$$\omega = \lambda_{\parallel} + 2\lambda_{\perp}, \tag{12}$$

$$\lambda_a = \lambda_{\parallel} - \lambda_{\perp}. \tag{13}$$

При рассмотрении магнитострикции одноосных монокристаллов, как правило, вводят дополнительные обозначения для экспериментальных результатов $\lambda_{\alpha\beta}$: первый индекс α обозначает ожидаемое направление вектора магнитного момента (в эксперименте это направление приложенного магнитного поля), а индекс β — направление измерения деформации. Таким образом, результаты продольной магнитострикции могут быть обозначены как λ_{bb} , λ_{aa} и λ_{cc} , а поперечные магнитострикции — например, λ_{bc} или λ_{cb} .

Используя выражение (10) можно выразить экспериментально измеряемую продольную и поперечную магнитострикцию через константы магнитострикции:

$$\lambda_{bb} = \lambda_1^{\alpha,0} - \frac{1}{3}\lambda_1^{\alpha,2} + \frac{1}{2}\lambda^{\gamma,2}, \qquad (14a)$$

$$\lambda_{cc} = \lambda_2^{\alpha,0} + \frac{2}{3}\lambda_2^{\alpha,2}, \qquad (14b)$$

$$\lambda_{bc} = \lambda_2^{\alpha,0} - \frac{1}{3}\lambda_2^{\alpha,2},\tag{14c}$$

$$\lambda_{cb} = \lambda_{ca} = \lambda_1^{\alpha,0} + \frac{2}{3}\lambda_1^{\alpha,2}, \qquad (14d)$$

$$\lambda_{ba} = \lambda_1^{\alpha,0} - \frac{1}{3}\lambda_1^{\alpha,2} - \frac{1}{2}\lambda^{\gamma,2}.$$
 (14e)

Уравнения (14a)–(14e) могут быть использованы для расчета констант магнитострикции однодоменного образца. Такое состояние может быть реализовано в магнитном поле H, превышающем поле магнитной анизотропии

$$H_a = \frac{2K_1}{M_S},\tag{15}$$

где K_1 — константа магнитной анизотропии, M_S — намагниченность насыщения.

При исследовании деформации монокристаллов объемная магнитострикция может зависеть от направления приложенного магнитного поля. Выражения для объемной магнитострикции получены в рамках подхода, предложенного в работе [29], например объемная магнитострикция в поле, приложенном вдоль гексагональной оси *c*, может быть рассчитана из измерений линейной магнитострикции вдоль трёх взаимно перпендикулярных осей

$$\omega_c = \lambda_{cc} + \lambda_{cb} + \lambda_{ca}. \tag{16}$$

Аналогично выражению (16) можно найти также выражение для расчета объемной магнитострикции в поле, приложенном в базисной плоскости (перпендикулярно гексагональной оси):

$$\omega_b = \lambda_{bc} + \lambda_{bb} + \lambda_{ba}.$$
 (17)

3. МАГНИТОСТРИКЦИЯ РЗМ И ИХ СПЛАВОВ

Особое место среди РЗМ по своим магнитным свойствам занимает гадолиний: он имеет центральное положение в ряду лантанидов в периодической системе Менделеева и обладает 4f-оболочкой, заполненной наполовину. Орбитальный момент этой 4f-оболочки равен нулю. Поэтому его магнитокристаллическая анизотропия существенно меньше, чем в остальных РЗМ. При температуре Кюри, равной 293 К, гадолиний испытывает магнитный фазовый переход из ферромагнитного (ФМ) состояния в парамагнитное (ПМ). При понижении температуры ниже температуры Кюри в гадолинии обнаруживается спин-переориентационный переход (СПП) [30-32]. Осью легкого намагничивания (ОЛН) ниже температуры Кюри является гексагональная ось с.

В других тяжелых редкоземельных металлах (ТРЗМ) в определенном для каждого металла температурном интервале $\theta_1-\theta_2$, образуются сложные магнитные структуры: геликоидальные, циклоидальные и синусоидальные. Тербий и диспрозий в температурном интервале $\theta_1-\theta_2$ пребывают в геликоидальной магнитной структуре. Эта структура приводит к антиферромагнитному (АФМ) поведению данных металлов в упомянутом температурном диапазоне. Тербий обладает структурой геликоидального АФМ (ГАФМ) при $\theta_1-\theta_2 = 221-228$ K, а диспрозий при $\theta_1-\theta_2 = 85 - 174$ K [32–35].

Магнитострикция Gd, Tb и Dy изучена ранее [10]. Исторически сначала измерили температурные зависимости параметров решетки РЗМ и определили коэффициенты теплового расширения. На этих зависимостях наблюдались аномалии, которые оставались непонятными до 1961 г., когда в работах проф. К.П. Белов и его сотрудники на физическом факультете МГУ провели измерения магнитострикции диспрозия. При температуре 78 К были получены гигантские на тот период времени величины магнитострикционной деформации 9. Продольная магнитострикции поликристаллического диспрозия ($\lambda_{\parallel} = 1400 \times 10^{-6}$) и тербия ($\lambda_{\parallel} = 1230 \times 10^{-6}$) на два порядка превышают продольную магнитострикцию никеля $(\lambda_{\parallel} = -35 \times 10^{-6})$, который долгое время считался реперным материалом по исследованию магнитострикции. Было установлено, что магнитострикция тербия и диспрозия имеет чрезвычайно большие величины в ферромагнитной области (при температурах ниже θ_1). При этом $\lambda_{\parallel} > 0$ и $\lambda_{\perp} < 0$, стрикция имеет анизотропнный характер. В то же время

для области ГАФМ магнитострикция мала и резко возрастает в критическом поле, соответствующем разрушением геликоидальной структуры и переходу к коллинеарной структуре.

Магнитострикция монокристаллов Тb была измерена при температуре 4-350 К в магнитных полях до 30 кЭ в работе [33]. Из экспериментальных данных были вычислены константы магнитострикции в случае приложенного в базисной плоскости магнитного поля. Две другие константы были вычислены путем экстраполяции кривых магнитострикции из парамагнитной (ПМ) области. Величины констант магнитострикции РЗМ показаны в табл. 1. Величина магнитострикции и теплового расширения монокристаллов тербия измерялись во внешних полях до 20 кЭ в работе [34]. Большие положительные значения магнитострикции были получены вдоль направления [001] в полях, приложенных вдоль оси [110] в базисной плоскости. Аномалия магнитострикции (отрицательная) наблюдалась при T = 224 К. Магнитострикция в монокристаллах Dy и Ho также была подробно исследована в работе [35]. Данные помещены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, магнитострикция Gd значительно меньше (на порядок величины), чем в других РЗМ. Известно, что все РЗМ достаточно хорошо поглощают водород из газообразной фазы и формируют твердые растворы и гидриды в зависимости от содержания водорода. Внедрённые в кристаллическую решетку РЗМ атомы водорода могут изменить симметрию кристаллического поля и величину обменных взаимодействий благодаря измененную плотности электронов проводимости, соответственно влияя на косвенное обменное взаимодействие по механизму Рудермана-Киттеля-Касуи-Йошиды (РККИ). Однако внедрение водорода в малых концентрациях сохраняет кристаллическую структуру РЗМ. Контролируемое введение водорода в РЗМ позволяет определить его влияние на конкретные физические свойства исследуемого металла.

В работе [36] магнитострикционные свойства Gd и GdH_{0.15} были изучены на монокристаллических образцах. С целью нахождения констант магнитострикции исследовали зависимость величины деформации от температуры и магнитного поля. Были получены изотермы $\lambda_{cc}(H), \lambda_{bc}(H), \lambda_{bb}(H), \lambda_{cb}(H)$, которые затем были перестроены в температурные зависимости $\lambda_{cc}(T), \lambda_{bc}(T), \lambda_{cb}(T).$

Значительные ($\lambda \sim 10^{-4}$) магнитострикционные деформации в Gd и GdH_{0.15} наблюдались в области температур Кюри (293 К и 295 К для Gd и GdH_{0.15} соответственно) [36]. В области температур 225–250 К, соответствующей области спин-переориентационного перехода (СПП), на температурных зависимостях магнитострикции λ_{cc} наблюдается ступенчатая особенность (рис. 1, *a*). Магнитострикционные деформации увеличиваются при низких температурах, причем их знак как при измерении вдоль оси *c*, так и в базисной плоскости, зависит от направления приложенного магнитного поля. Так, λ_{bc} и λ_{cb} положительны, а λ_{cc} и λ_{bb} отрицательны. Поведение λ_{cc} , λ_{bc} и λ_{cb} GdH_{0.15} достаточно хорошо коррелирует с поведением исходного образца Gd, тогда как продольная магнитострикция в базисной плоскости λ_{bb} отличается довольно резко для исходного монокристалла и его гидрида.



Рис. 1. a — Температурные зависимости магнитострикции монокристалла $\mathrm{GdH}_{0.15}$, измеренные вдоль оси c; δ — температурные зависимости объемной магнитострикции Gd и $\mathrm{GdH}_{0.15}$ [36]

Поскольку магнитокристаллическая анизотропия в базисной плоскости чрезвычайно мала для определения объемной магнитострикции, можно полагать, что магнитострикция для случая поля, ориентированного вдоль оси b и вдоль оси c, примерно равны, тогда формулы (16) и (17) могут быть записаны в упрощенном виде:

$$\omega_b = \lambda_{bc} + 2\lambda_{bb},\tag{18}$$

$$\omega_c = 2\lambda_{cb} + \lambda_{cc}.\tag{19}$$

Температурные зависимости объемной магнитострикции ω_b и ω_c в поле 12 кЭ показаны на рис. 1, *б*.

	1	1		1	
РЗМ	$\lambda_1^{\alpha,0}(10^{-4})$	$\lambda_2^{\alpha,0}(10^{-4})$	$\lambda_1^{\alpha,2}(10^{-4})$	$\lambda_2^{\alpha,2}(10^{-4})$	$\lambda^{\gamma,2}(10^{-4})$
Dy	-61	110	-91	220	85
Tb	-42.7	134	-116	210	—
Gd	-4.3	76.1	1.62	-0.9	—

Таблица 1. Магнитострикционные константы РЗМ при $T=4.2~{\rm K}$

Различие в температурном поведении λ_{bb} в Gd и GdH_{0.15} приводит к разным знакам объемной магнитострикции в базисной плоскости этих образцов при температурах ниже 120 К. В области температуры Кюри объёмная магнитострикция в Gd и $GdH_{0.15}$ вдоль осей *b* и *c* показывает схожее поведение с максимумом при T_C. Таким образом, в области температур 250–350 К магнитострикция в Gd и GdH_{0.15} не зависит от направления внешнего приложенного магнитного поля. Максимальное значение объемной магнитострикции в Gd и $\mathrm{GdH}_{0.15}$ совпадает по величине и составляет $\omega \sim 3 \times 10^{-4}$, при этом ширина максимума в GdH_{0.15} меньше по сравнению с исходным Gd. При температурах ниже СПП объёмная магнитострикция существенно зависит от направления внешнего магнитного поля в монокристалле, при этом ω_b в GdH_{0.15} меняет знак на отрицательный в отличии от исходного образца. Такое отличие в поведении магнитострикции, по-видимому, вызвано распределением внедрённых атомов водорода в октаэдрические междоузлия кристаллической решетки галолиния.

Формулы (18) и (19) позволяют выделить изотропный вклад в магнитострикцию. Кроме изотропного вклада, была рассчитана анизотропная магнитострикция $\lambda_c^{anis}(H\|c)$ и $\lambda_b^{anis}(H\|b)$:

$$\lambda_b^{anis} = \lambda_{bc} - \lambda_{bb}, \qquad (20)$$

$$\lambda_c^{anis} = \lambda_{cc} - \lambda_{cb}.$$
 (21)

Константы магнитострикции рассчитаны, используя соотношения (14). Преобразуя выражения (9) с учетом формул (17)–(21), константы магнитострикции λ_{ij}^{α} были рассчитаны следующим образом:

$$\lambda_{11}^{\alpha} = \frac{1}{3} (4\omega_c - \omega_b), \qquad (22)$$

$$\lambda_{12}^{\alpha} = \frac{2}{\sqrt{3}} \, (\omega_c - \omega_b), \tag{23}$$

$$\lambda_{21}^{\alpha} = \frac{1}{6} (\lambda_c^{anis} + 2\lambda_b^{anis}), \qquad (24)$$

$$\lambda_{22}^{\alpha} = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\lambda_c^{anis} - 2\lambda_b^{anis} \right). \tag{25}$$

Температурные зависимости магнитострикционных коэффициентов λ_{11}^{α} , λ_{12}^{α} , λ_{21}^{α} , λ_{22}^{α} для Gd и GdH_{0.15} в магнитном поле 12 кЭ представлены на рис. 2. λ_{11}^{α} , λ_{12}^{α} , λ_{21}^{α} в окрестности T_C имеют ярко выраженный пик, а λ_{22}^{α} , наоборот, стремится к нулю с ростом температуры. И для Gd, и для GdH_{0.15} константа λ_{11}^{α} является наибольшей $\lambda_{11}^{\alpha} \sim 300 \times 10^{-6}$ в точке Кюри. Это указывает на преобладание изотропного двухионного обмена в области температур Кюри.



Рис. 2. Температурные зависимости констант магнитострикции (метод Каллена и Каллена [26]) для Gd (a)и GdH_{0.15} (δ) в магнитном поле 12 кЭ [36]

Спин-переориентационный переход (СПП) слабо выражен на кривых $\lambda_{ij}^{\alpha}(T)$. Вблизи СПП константы минимальны по абсолютной величине. Следует также отметить знакопеременный характер кривых $\lambda_{21}^{\alpha}(T)$ и $\lambda_{12}^{\alpha}(T)$. При температурах ниже T_{SR} коэффициенты магнитострикции заметно различаются. Например, λ_{12}^{α} меняет знак, сохраняя большую абсолютную величину ($\lambda_{12}^{\alpha} \sim 420 \times 10^{-6}$ при T = 80 K). Это свидетельствует о большом вкладе магнитокристаллических взаимодействий и его существенном изменении в результате гидрирования образца.

Показано, что даже малое количество поглощенного водорода оказывает существенное влияние на величину и знак констант магнитострикции. Рассчитанные значения констант магнитострикции показывают, что при T_C преобладает обменный вклад в магнитострикцию и гидрирование не дает существенного эффекта. При низких температурах наиболее существенный вклад вносит анизотропное одноионное взаимодействие, которое существенно изменяется при гидрировании. Внедрение атомов водорода в кристаллическую решетку Gd приводит к изменению знака анизотропного вклада в магнитострикцию λ_{12}^{α} .

Магнитострикция редкоземельных сплавов Tb-Gd исследовалась как на монокристаллических, так и на поликристаллических образцах при различных концентрациях Tb и Gd [37]. Сплавы системы Tb-Gd обладают гексагональной плотноупакованной (ГПУ) кристаллической решеткой и имеют ферромагнитную структуру, где ось легкого намагничивания лежит в базисной плоскости вдоль кристаллографической оси b. Ось трудного намагничивания лежит вдоль гексагональной оси с. Под действием магнитного поля Н || b векторы магнитных моментов вращаются в пределах базисной плоскости. При $H \parallel c$ намагниченность поворачивается в сторону оси с, составляя некоторый угол с осью с. В поле $H \parallel c$, превышающем поле магнитной анизотропии, намагниченность ориентируется вдоль оси с.

В частности, проводились исследования как продольной, так и поперечной магнитострикции гексагонального монокристалла Tb_{0.2}Gd_{0.8} для двух кристаллографических направлений: вдоль гексагональной оси c (λ_{bc} и λ_{cc}) и вдоль направления оси легкого намагничивания (ОЛН) — оси $b~(\lambda_{cb})$ и λ_{bb}), лежащей в базисной плоскости [38, 39]. Продольная магнитострикция вдоль оси *b* при низких температурах (4.2–240 К) сначала резко возрастает в полях, не превышающих 10 кЭ, и достигает гигантских величин $\lambda_{bb}\sim 10^{-3}$ при 4.2 К. При приближении к температуре Кюри λ_{bb} резко уменьшается. В области температуры Кюри ($T_C \sim 280 \ K$) λ_{bb} линейно возрастает с полем, не превышая значения ~ 10^{-4} . Поперечная магнитострикция λ_{bc} (поле вдоль оси b) в области низких температур имеет малые значения $\lambda_{bc} \sim 10^{-5}$, однако при нагревании и приближении к температуре Кюри достигает значений $\lambda_{bc} \sim 1.3 \times 10^{-3}$ (рис. 3).

Сопоставление температурных зависимостей λ_{bb} и λ_{bc} (рис. 3, *a*) показывает их сильное отличие. Если учесть основные вклады в магнитострикционную деформацию различных процессов намагничивания, то можно сделать заключение, что λ_{bb} определяется в основном процессами смещения доменных границ, которые уменьшаются при приближении к температуре Кюри. На это указывает моно-



Рис. 3. a — Температурные зависимости продольной и поперечной магнитострикции монокристалла $Tb_{0.2}Gd_{0.8}$ в магнитном поле 60 кЭ; δ — температурные зависимости объёмной магнитострикции $Tb_{0.2}Gd_{0.8}$ в магнитном поле поле 20, 60 и 80 кЭ [39]

тонное уменьшение λ_{bb} с повышением температуры из области низких температур ($T \sim 4.2$ K). В поле, направленном вдоль оси b (ось легкого намагничивания), вектор намагниченности сохраняет свое направление вдоль оси b, поэтому здесь отсутствуют процессы вращения.

Магнитострикция λ_{bc} , которая минимальна в области низких температур и максимальна в области температуры Кюри, определяется главным образом парапроцессом, при котором происходит ориентация магнитных моментов в поле при сильных тепловых флуктуациях, поэтому максимальный магнитострикционный эффект в этом случае вдоль оси c наблюдается вблизи $T_C = 280$ К.

Для λ_{cc} наблюдается похожее поведение при изменении температуры и магнитного поля. Поле магнитной анизотропии преодолевается сильным магнитным полем, и вращение магнитных моментов при подходе к температуре Кюри завершается, и рост λ_{cc} здесь происходит в основном за счет парапроцесса, что приводит к максимуму λ_c вблизи T_C (рис 3, a). λ_{cb} имеет сравнительно малые значения 0.3×10^{-3} при низких температурах, и особенно

вблизи T_C . Малые значения λ_{cb} обусловлены, повидимому, слабой зависимостью обменных взаимодействий от межатомных расстояний вдоль оси b.

На рис. 3, б показана температурная зависимость объемной магнитострикции ω_b и ω_c при различных магнитных полях, рассчитанная по формулам (18) и (19), так же, как в случае с Gd. Объемная магнитострикция ω_c показывает зависимость от температуры, сходную с Gd, и обнаруживает максимум вблизи $T_C~(\omega_c \sim 0.9 \times 10^{-3})$. Отличие кривых $\omega_c(T)$ и $\omega_b(T)$ заключается в том, что в области низких температур $\omega_b \gg \omega_c$. Объемная магнитострикция ω_b достигает гигантских значений в области низких температур ($\omega_b = 2.2 \times 10^{-3}$ при T = 4.2 K), затем плавно уменьшается при нагревании образца из области низких температур. Однако при самой температуре Кюри на кривой $\omega_b(T)$ наблюдается максимум, при этом достигаются гигантские значения $\omega_b \sim 1.4 \times 10^{-3}$. Величина максимумов ω_b и ω_c вблизи Т_С имеют близкие значения, что свидетельствует о том, что магнитострикция $Tb_{0.2}Gd_{0.8}$ вблизи Т_С обусловлена главным образом парапроцессом так же как Gd и GdH_{0.15}, поскольку приложенное магнитное поле в обоих случаях существенно превышает поле магнитной анизотропии.

Константы магнитострикции $\lambda_i^{\alpha,l}$ были определены по формулам, следующим из соотношений (14), используя экспериментальные данные для магнитострикции λ_{bb} , λ_{bc} , λ_{cc} , λ_{cb} :

$$\lambda_1^{\alpha,0} = \frac{2}{3}\lambda_{bb} + \frac{1}{3}\lambda_{cb},\tag{26}$$

$$\lambda_2^{\alpha,0} = \frac{1}{3}\lambda_{cc} + \frac{2}{3}\lambda_{bc},\tag{27}$$

$$\lambda_1^{\alpha,2} = \lambda_{cb} - \lambda_{bb},\tag{28}$$

$$\lambda_2^{\alpha,2} = \lambda_{cc} - \lambda_{bc}.$$
 (29)

Полученные результаты для температурной зависимости магнитострикционных констант представлены на рис. 4 при H = 80 кЭ, которое превышает поле магнитной анизотропии, поэтому можно принять, что магнитный момент ориентирован вдоль направления приложенного магнитного поля. Температурная зависимость $\lambda_2^{\alpha,0}(T)$ дает основой вклад в величину магнитострикции λ_{cc} и λ_{bc} . Величина этой константы определяется в основном двухионным обменным взаимодействием. Константы $\lambda_1^{\alpha,0}$ и $\lambda_1^{\alpha,2}$ имеют разные знаки, а также стремятся к нулю вблизи T_C .

Таким образом, в работах [36–39] было показано, что одноионный магнитоупругий вклад в РЗМ уменьшается с ростом температуры и вблизи T_C вклад от двухионных обменных взаимодействий начинает преобладать. В работе [39] была обнаружена гигантская объемная магнитострикция в области комнатных температур для монокристалла сплава Tb_{0.2}Gd_{0.8}. Определены полевые и температурные зависимости магнитострикции вдоль различных кристаллографических направлений и температурные зависимости констант магнитострикции. Таким образом, конкуренция двух вкладов — одноионного магнитокристаллического взаимодействия и двухионного обменного взаимодействия — приводит к сложной температурной зависимости константы $\lambda_2^{\alpha,0}$ с максимумом вблизи T_C монокристалла Tb_{0.2}Gd_{0.8}. Парапроцесс вблизи T_C обусловлен сильной анизотропией обменного взаимодействия, и полученные экспериментальные данные о поведении магнитострикционных констант указывают на сильную зависимость обменных интегралов от межатомных расстояний вдоль оси *с*. Показано, что в области низких температур магнитострикциямонокристалла Tb_{0.2}Gd_{0.8} обусловлена как магнитокристаллическим, так и обменным взаимодействиями.



Рис. 4. Температурные зависимости констант магнитострикционных $\mathrm{Tb}_{0.2}\mathrm{Gd}_{0.8}$ в магнитном поле 80 кЭ [39]

Одним из наиболее эффективных методов изучения магнитоупругих взаимодействий сплавов редкоземельных металлов является исследование величины и знака магнитострикции в зависимости от состава. Как и в случае магнитокристаллической анизотропии, одноионные вклады в магнитострикцию должны линейно зависеть от концентрации сплавляемых компонентов, а двухионные (обменные) вклады должны изменяться пропорционально квадрату концентрации РЗМ. С другой стороны, обменная двухионная магнитострикция изменяется с температурой так же, как и обменная энергия, которая в широком диапазоне температур пропорциональна квадрату намагниченности. Таким образом, исследование магнитострикции как функции от концентрации РЗМ при разных температурахдает возможность выделить вклады (одноионный и двухионный) в магнитострикцию.

Экспериментальное исследование магнитострикции сплавов Tb_xGd_{1-x} было выполнено в работах [7, 36–39], где было, в частности, показано, что она характеризуется резкой анизотропией в зависимости от направления измерения и приложенного магнитного поля (см. рис. 3). Во всех сплавах Tb_xGd_{1-x} (x > 0.05) гексагональная ось является осью трудного намагничивания, и поэтому магнитострикция в магнитном поле вдоль оси *с* мала, так

как вследствие большой МКА магнитный момент слабо отклоняется от оси легкого намагничивания *b*. Гигантская магнитострикция наблюдается в этих сплавах в поле, приложенном вдоль осей *a* или *b*.

На рис. 5 представлена температурная зависимость магнитострикции монокристалла Tb_{0.5}Gd_{0.5} в магнитном поле 13 кЭ. В магнитном поле, приложенном в базисной плоскости, которое в Tb и $\mathrm{Tb}_{x}\mathrm{Gd}_{1-x}$ (x > 0.05) является плоскостью легкого намагничивания, магнитострикции λ_{bb} и λ_{ab} достигают насыщения в полях, превышающих 10 кЭ, при температурах ниже 240 K (вдали от T_C). Магнитострикция в базисной плоскости λ_{bb} и λ_{ab} монотонно уменьшается до нуля при повышении температуры и при приближении к $T_C = 261$ К. Из рис. 5 следует, что в сплаве $Tb_{0.5}Gd_{0.5}$ магнитострикция $\lambda_{bb} > 0$ и $\lambda_{ab} < 0$. Из экспериментальных данных сделан следующий вывод — когда направление приложенного поля и измерения магнитострикции в базисной плоскости монокристаллов $Tb_x Gd_{1-x}$ совпадает, знак магнитострикции положителен, в противном случае отрицателен. Этот вывод описывается частным случаем формулы (10), когда направление измерения вдоль оси $b \ (\beta_x = \beta_z = 0; \ \beta_y = 1)$ и вектор магнитного момента вращается в базисной плоскости ($\alpha_z = 0$)

$$\lambda(a,b) = \lambda_1^{\alpha,0} - \frac{1}{3}\lambda_1^{\alpha,2} + \frac{1}{2}\lambda^{\gamma,2} \left(1 - 2\sin^2\varphi\right).$$
 (30)

Здесь сделана замена $\cos \varphi = \alpha_y$, где φ характеризует отклонение магнитного момента в базисной плоскости от оси b, которое будет наблюдаться при приложении магнитного поля вдоль направления не совпадающих с осью легкого намагничивания. В (30) константа $\lambda^{\gamma,2}$ характеризует орторомбические искажения при повороте вектора намагниченности М_S в базисной плоскости. Формула (10) и, соответственно, (30) получена для случая однодоменного образца, в котором преобладает одно направление вектора намагниченности M_S. В гексагональных кристаллах на основе Tb и Dy сосуществуют три ОЛН и шесть направлений вектора \mathbf{M}_S соответственно, поэтому при одинаковом объёме доменов λ_{bb} формула будет включать член $\frac{1}{6} \sum_{n=0}^{5} \lambda^{\gamma,2} \sin^2\left(\frac{\pi n}{3}\right)$. Проводя суммирование, можно получить величину вклада в магнитострикцию для кристалла с доменной структурой, который равен $\frac{1}{2}\lambda^{\gamma,2}$. Аналогичный вклад можно получить для магнитострикции λ_{aa} . При этом в случае, когда магнитное не совпадает с направлением измерения деформации, например магнитострикция λ_{ab} (см. рис. 5) будет иметь отрицательный вклад, именно $-\frac{1}{2}\lambda^{\gamma,2}$. Следовательно, при $\lambda^{\gamma,2} > 0$ можно получить положительные значения для λ_{bb} и отрицательные для λ_{ab} , что находится в согласии с экспериментом для $\mathrm{Tb}_{0.5}\mathrm{Gd}_{0.5}$ (см. рис. 5) и Tb [37].

В области парапроцесса (возрастания во внешнем магнитном поле H абсолютной величины намагниченности M на завершающем этапе намагничивания ферро- или ферримагнетика) магнитострикция становится слабоанизотропной и проявляется, глав-



Рис. 5. Температурные зависимости магнитострикции монокристалла $Tb_{0.5}Gd_{0.5}$, измеренные вдоль осей *b* и *a* в магнитном поле 13 к \Im [10]

ным образом, в изменении объёма. Представляло особый интерес рассмотреть поведение объёмной магнитострикции вблизи температуры Кюри для системы Tb_xGd_{1-x}.

На рис. 6 показаны температурные зависимости ω_b системы $\mathrm{Tb}_x \mathrm{Gd}_{1-x}$ в магнитном поле 13 кЭ. Значения для Tb взяты из [10]. Сравнение кривых на рис. 6 показывает, что замещение Tb атомами Gd приводит к уменьшению величины ω_b , возрастанию T_C , а также к увеличению ширины пика $\omega_b(T)$.



Рис. 6. Температурные зависимости объемной магнитострикции ω_b в поле 13 кЭ для системы $\mathrm{Tb}_x\mathrm{Gd}_{1-x}$

4. МАГНИТОСТРИКЦИЯ В СПЛАВАХ 4f- И 3d-ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Сплавы редкоземельных и 3d-переходных металлов (в частности, с Fe) со структурой фаз Лавеса представляют собой важное семейство магнитных материалов, демонстрирующих большие значения магнитострикционных деформаций (порядка 10^{-3}) ниже температуры Кюри. Магнитные подсистемы 3d- и 4f-металлов связаны отрицательным обменным взаимодействием. Магнитострикция насыщения (λ_s) 4f-металлов в сотни раз больше, чем у 3d-металлов.

Интерметаллиды RT_2 (R-PЗ элементы, T-Fe, Co) со структурой фазы Лавеса проявляют гигантскую анизотропную или объемную магнитострикции в зависимости от типа 3d-элемента [41–46]. Они кристаллизуется в кубическую структуру типа MgCu₂ пространственной группы $Fd\overline{3}m$ (см. рис. 7). Согласно теории в результате магнитного упорядочения наиболее вероятно появление огромной спонтанной магнитострикции вдоль направления легкого намагничивания. Особая симметрия кубической фазы Лавеса C15 приводит к большому ромбоэдрическому искажению в направлении [111].



Рис. 7. Кристаллическая структура типа С15

Для технического использования таких материалов важным фактором является достижение высоких магнитоупругих деформаций в слабых магнитных полях, другими словами, требуется высокая магнитострикционная восприимчивость $(d\lambda/dH)$ [9]. Повышенные значения $d\lambda/dH$ можно получить путем частичного замещения как в подрешетке редкоземельного металла, так и в подрешетке 3d-переходного металла, тем самым достигая компенсации магнитокристаллической анизотропии (MKA).

Наиболее известной является система TbFe₂–DyFe₂, в которой при определенных условиях, а именно определенного состава и температуры, можно достичь компенсации МКА и получить состав с гигантскими значениями магнитострикции ($\lambda_S \sim 2 \times 10^{-3}$) в слабых магнитных полях в некоторой, достаточно широкой области температур. Вблизи комнатной температуры таким составом является Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe₂, известный как Терфенол-D [47, 48]. Данный материал широко используется в высокочувствительных датчиках, источниках ультразвука и других устройствах [49-51]. Работы по поиску материалов с компенсированной МКА и высокой магнитострикцией ведутся на протяжении последних десятилетий и в настоящее время вызывают большой интерес и в мировом сообществе [51–56].

Кубическая кристаллическая структура типа $MgCu_2$ сохраняется в RT_2 только в парамагнитном состоянии, когда спонтанная намагниченность (M_S) и, следовательно, спонтанная деформация

близки к нулю. При появлении спонтанной намагниченности в магнитоупорядоченном состоянии в кубическом ферромагнетике появляется и спонтанная деформация, которая понижает симметрию кристалла. При этом симметрия кристалла всегда зависит от направления M_S [57, 58]. Например, если М_S направлен вдоль оси [001] кристалла, то создается тетрагональная симметрия с осью с кристалла, лежащей вдоль направления М_S. Аналогично когда M_S направлен вдоль оси [111], возникает ромбоэдрическое искажение решетки. Следовательно, в дополнение к упорядочению магнитного момента, при магнитном фазовом переходе происходит и изменение структуры. Однако, хотя изменение структуры при магнитном упорядочении происходит во всех псевдокубических ферромагнитных системах, искажение часто слишком мало, чтобы его обнаружить. Благодаря современным синхротронным рентгеновским исследованиям удалось доказать, что разные магнитоупорядоченные состояния действительно соответствуют различным симметриям кристалла [59]. Фазовая граница между магнитными ромбоэдрической и тетрагональной фазами (спин-переориентационный фазовый переход) является одновременно и границей кристаллографических фаз, то есть является магнитной морфотропной фазовой границей (МФГ).

С помощью синхротронного рентгеновского излучения в последние годы были обнаружены ферромагнитные системы с МФГ: TbFe₂-DyFe₂ и TbCo₂-DyCo₂ [60, 61], TbCo₂-GdCo₂ [62], $TbCo_2-NdCo_2$ **[63**], TbFe₂–GdFe₂ [64]и DyCo₂-DyFe₂ [65]. В отличие от сегнетоэлектрической МФГ, при которой всегда наблюдается усиление пьезоэффекта, ферромагнитные МФГ могут как усилить, так и ослабить магнитострикцию в зависимости от типа магнитного упорядочения исходных соединений на фазовой диаграмме. Усиление магнитострикционного эффекта было обнаружено в системах TbFe₂-DyFe₂ и TbCo₂-DyCo₂, тогда как МФГ в TbCo₂-GdCo₂ ослабляет магнитострикцию. Согласно [62] такие МФГ можно классифицировать как МФГ первого и второго типа соответственно. Таким образом, определенный подбор исходных составов (с необходимым типом кристаллической и магнитной структуры) системы с МФГ, может позволить «настроить» магнитострикционные свойства материала для различных инженерных приложений.

4.1. Магнитострикция соединений на основе РЗМ и кобальта

Магнетизм интерметаллидов RCo_2 является объектом интенсивных исследований благодаря уникальному сочетанию зонного магнетизма 3d-подрешетки кобальта и локализованного магнетизма 4f-подрешетки редкоземельных ионов [66–68]. В ряду RCo_2 константа магнитострикции λ_{111} достаточно хорошо соответствует предсказанию одноионной модели. Однако константа λ_{100} практические не демонстрирует зависимости от 4f-элемента (R). Поскольку магнитострикционные деформации такого же размера уже наблюдались для GdCo₂ $(\lambda_{100} = -1.2 \times 10^{-3})$, то их происхождение должно быть обусловлено преимущественно кобальтовой подсистемой [69]. В изоструктурных составах GdNi₂ и GdFe₂ величина $\lambda_{100} < 5 \times 10^{-5}$. RCo₂ со слабомагнитными РЗ элементами (У или Lu) являются обменно-усиленными парамагнетиками, у которых отсутствует спонтанный момент в подрешетке кобальта [70]. Однако редкоземельная подрешетка из ионов, обладающих магнитными моментами, индуцирует момент кобальтовой подрешетки за счет обменного взаимодействия R-Co. Эффективное обменное поле (H_{R-Co}) в сплавах RCo2 определяется как полным механическим моментом РЗ иона, так и плотностью электронных состояний на уровне Ферми. Величина зонного магнитного момента подрешетки Со сильно зависит от величины H_{R-Co}. Если обменное поле велико, то 3d-подрешетка имеет стабильный зонный магнитный момент (GdCo₂, TbCo₂). При уменьшении *H*_{*R*-*C*₀} возникает ситуация, когда магнитный момент подрешетки Со исчезает выше T_C (DyCo₂, ErCo₂, HoCo₂), однако он может возникнуть вблизи T_C за счет внешнего магнитного поля. В этом случае наблюдаются фазовые переходы первого рода и восстановление зонного магнетизма подрешетки Со выше Т_С под действием внешнего магнитного поля. Для определения физической природы этого перехода важно определить энергетические вклады в термодинамический потенциал, в том числе магнитоупругий вклад.

В работе [71] проводились измерения продольной и поперечной магнитострикции в области магнитного фазового перехода ферримагнетизм-парамагнетизм на поликристаллическом образце ErCo₂. ErCo₂ является двух-подрешеточным ферримагнетиком, в котором 3d-электроны делокализованы и образуют 3d-зону, в то время как 4f-электроны, наоборот, локализованы и создают эффективное обменное поле, которое действует на 3d-подрешётку, приводя её к магнитному упорядочению.

В кубических интерметаллидах RCo₂ со структурой фазы Лавеса С15, помимо одноионной (анизотропной) магнитострикции, возникает большая по величине объемная (изотропная) магнитострикция [69, 71]. В [71] объемная магнитострикция ω была рассчитана из экспериментальных данных по формуле (12). В ErCo₂ гигантская объемная магнитострикция ω (см. рис. 8) вблизи T_C имеет максимум $\omega \sim 2.7 \times 10^{-3}.$ Эта магнитострикция имеет зонную природу. Зонная магнитострикция в ErCo₂ имеет гигантские значения $\omega > 10^{-3}$ в результате метамагнитного перехода, при котором внешнее и обменное магнитные поля индуцируют зонный магнетизм 3d-подрешетки. Зонная магнитострикция обусловлена зависимостью энергии 3d-зоны от межатомных расстояний.

В последние годы внимание многих исследователей [72–74] привлекают материалы, в которых на-



Рис. 8. Температурная зависимость объемной магнитострикции соединений $(Tb_{0.45}Dy_{0.55})_{1-x}Er_xCo_2$ при концентрациях эрбия x = 1 (1 и 2), x = 0.2 (3, 4, 5), x = 0.1(6, 7, 8) в магнитном поле 10 кЭ (1, 3, 6); 50 кЭ (2, 4, 7) и 100 кЭ (5 и 8)

блюдается сосуществование МФП и структурных переходов первого рода. Они сопровождаются, как правило, гигантскими значениями магнитострикции, магнетокалорического эффекта и магнетосопротивления [11, 70, 72, 74–76]. Именно среди этих материалов большой интерес вызывают замещенные (многокомпонентные) составы типа RCo₂, в которых существует резкая зависимость температур и рода МФП от величины параметра кристаллической решётки [71, 75, 76].

В работах [77, 78] проведено комплексное исследование магнитных и магнитоупругих свойств многокомпонентных сплавов $(Tb_{0.45}Dy_{0.55})_{1-x}Er_xCo_2$ (x < 0.3), что позволило достоверно определить основные магнитные параметры сплавов и выявить особенности магнитного поведения. Составы сплавов были выбраны с учетом теоретических предсказаний, основанных на одноионной модели магнитной анизотропии [8, 10]. Для компенсации магнитной анизотропии внутри редкоземельной подрешетки были выбраны составы с R = Tb, Dy и Er из-за разных знаков одноионных констант МКА 4f-ионов [87]. Исследование влияния кристаллического поля на локализованные 4f-орбитали РЗМ играет важную роль в интерпретации магнитных свойств соединений RT₂ [88, 89]. Константа магнитной анизотропии РЗ подрешетки в соединения с комбинацией нескольких редкоземельных ионов (R,R',R")Со2 представляет собой сумму одноионных констант МКА, умноженную на их концентрацию. Полную константу *l*-го порядка можно рассчитать по уравнению [8]

$$K_{l} = \sum_{n} X_{n} K_{nl}^{0} \hat{I}_{l+1/2} \left\{ L_{m}^{-1} \right\},$$
(31)

где K_{nl}^0 — константа одноионной анизотропии l-го порядка при 0 К, X_n — концентрация РЗ ионов типа n, $\hat{l}_{l+1/2}$ — гиперболическая функция Бесселя порядка l + 1/2, L_m^{-1} — обратная функ-

ция Ланжевена от приведенной намагниченности $m = M_S(T) / M_S(0), M_S(0)$ и $M_S(T)$ — спонтанные намагниченности при 0 К и температуре T соответственно.

Показано, что в системе $(Tb_{0.45}Dy_{0.55})_{1-x}Er_xCo_2$ температура Кюри снижается со 168 до 146 К при увеличении содержания Ег от 0.1 до 0.3. Величины T_C и род перехода определяли в рамках термодинамической теории Ландау. Полученные значения коэффициентов Ландау подтверждают наличие магнитного фазового перехода первого рода для x = 0.1 и 0.2. С другой стороны, для x = 0.3 они указывают на МФП второго рода.

На рис. 8 представлены температурные зависимости объемной магнитострикции ДЛЯ $(Tb_{0.45}Dy_{0.55})_{1-x}Er_xCo_2$. Видно, что все представленные кривые демонстрируют ярко выраженный максимум при температуре Кюри. Гигантские значения объемной магнитострикции 2×10^{-3} и 1.6×10^{-3} в поле 10 кЭ наблюдались для $(Tb_{0.4}Dy_{0.55})_{0.9}Er_{0.1}Co_2$ при $T_C = 168$ K и $(Tb_{0.45}Dy_{0.55})_{0.8}Er_{0.2}Co_2$ при $T_C = 162$ K соответственно. Такие значения объемной магнитострикции обеспечиваются положительными значениями как продольной, так и поперечной магнитострикций в окрестности перехода. Наблюдаемый эффект гигантской магнитострикции обусловлен большей ролью магнетизма 3d-зоны подрешетки Со, несмотря на упорядочение редкоземельной подрешетки при температурах, близких к T_C . При температуре Кюри и выше (в парамагнитной области) магнитным полем индуцируется дополнительный (зонный) магнитный момент 3d-электронов и может наблюдаться «зонная» магнитострикция. Таким образом, экспериментальный факт свидетельствует о зонной природе магнетизма исследуемых соединений. Сильное магнитное поле способно изменить расщепление зон со спином вверх и вниз, что приводит к изменению магнитных моментов Со и, как следствие, к появлению магнитострикции парапроцесса.

Температурные зависимости анизотропной магнитострикции многокомпонентных сплавов (Tb_{0.45}Dy_{0.55})_{0.8}Er_{0.2}Co₂ представлены на рис. 9. С понижением температуры анизотропная магнитострикция, обеспечиваемая взаимодействием анизотропного 4f-электронного облака редкоземельных ионов Tb, Dy, Er, возрастает, при этом кристаллическое поле вновь достигает гигантских значений [9]. Таким образом, можно заключить, что в сильных магнитных полях в Со-содержащих соединениях должны реализовываться два конкурирующих механизма магнитострикции. На примере сплавов $(Tb_{0.45}Dy_{0.55})_{1-x}Er_xCo_2$ с компенсированной МКА РЗ подрешетки путем анализа полевых и температурных зависимостей объемной и анизотропной магнитострикции выявлены эти механизмы. В области низких температур преобладает одноионный механизм, обеспечиваемый редкоземельной подрешеткой. И наоборот, при температурах, близких к температуре Кюри,

гигантская объемная магнитострикция возникает главным образом за счет зонного магнетизма 3d-электронов подрешетки Co.



Рис. 9. Температурная зависимость анизотропной магнитострикции соединения $(Tb_{0.45}Dy_{0.55})_{0.8}Er_{0.2}Co_2$ в магнитном поле до 100 кЭ

Аналогичные результаты были получены для других многокомпонентных сплавов [79-87]. На рис. 10-14 продемонстрированы особенности поведения температурных зависимостей объемной магнитострикции для серии образцов (Tb,Dv,R)Co₂, где R = Gd, Но или Er. Во всех Со-содержащих сплавов с Dy, Но и Er значения T_C ниже 300 K. Установлено, что МФП первого рода в RCo₂ можно наблюдать только при температурах ниже 200 К [75]. На рис. 10 показана температурная зависимость объемной магнитострикции в Tb_{0.4}Dy_{0.5}Er_{0.1}Co₂. При $T_C = 168 \text{ K} \omega(T)$ достигает гигантских значений $\omega \sim 2 \times 10^{-3}$ в полях до 100 кЭ. На рис. 11 представлены данные магнитострикции, полученные в полях до 12 кЭ для (Tb_{0.46}Dy_{0.54})_{0.5}Ho_{0.5}Co₂ $(T_C = 130 \text{ K})$, а на рис. 12 для $\text{Tb}_{0.2}\text{Dy}_{0.5}\text{Gd}_{0.3}\text{Co}_2$ $(T_C = 240 \text{ K})$. Известно, что магнитострикционные деформации связаны с изменением намагниченности материала: ω изменяется как квадрат намагниченности для области температур непосредственно выше температуры Кюри [10].

В работах [80–82] было показано, что значения T_C и ω можно регулировать при частичном замещении высокоанизотропных ионов Tb и Dy атомами Gd, приближая температуру Кюри к комнатной. Несмотря на то, что процедура замещения изменяет тип МФП с первого на второй, величины магнитострикции при этом остаются достаточно высокими.

На рис. 13 показаны температурные зависимости продольной и поперечной магнитострикции соединения Dy_{0.42}Ho_{0.42}Tb_{0.16}Co₂ в интервале температур 80–140 К в магнитных полях до 12 кЭ. Магнитострикционные кривые не выходят на насыщение и продолжают рост в магнитных полях выше 12 кЭ. Максимальные значения продольной и поперечной магнитострикции достигают значений 6.3 × 10⁻⁴ и 4.8 × 10⁻⁴ соответственно вблизи $T_C = 128$ К.



Рис. 10. Температурная зависимость объемной магнитострикции соединения $\rm Tb_{0.4}Dy_{0.5}Er_{0.1}Co_2$ в магнитном поле до 100 кЭ



Рис. 11. Температурная зависимость объемной магнитострикции соединения (Tb_{0.46}Dy_{0.54})_{0.5}Ho_{0.5}Co₂ в магнитном поле до 12 кЭ



Рис. 12. Температурная зависимость объемной магнитострикции соединения $\mathrm{Tb}_{0.2}\mathrm{Dy}_{0.5}\mathrm{Gd}_{0.3}\mathrm{Co}_2$

На рис. 14 представлены температурные зависимости объёмной магнитострикция сплавов системы



Рис. 13. Температурные зависимости продольной (*a*) и поперечной (*б*) магнитострикций соединения Dy_{0.42}Ho_{0.42}Tb_{0.16}Co₂ в магнитном поле до 12 кЭ



Рис. 14. Температурные зависимости объемной магнитострикции системы (Tb, Dy, Ho)Co₂

 $(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Tb_xCo_2$ (x = 0; 0.16; 1) в магнитном поле 12 кЭ. Видно, что вблизи температуры Кюри наблюдаются высокие значения объемной магнитострикции. В свою очередь, изменение порядка магнитного фазового перехода от первого ко второму в данной системе оказало сильное влияние на величину магнитострикции: значения объемной магнитострикции Dy_{0.5}Ho_{0.5}Co₂ превышают аналогичное значение для бинарного сплава TbCo₂ в четыре раза.

В системе $(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Tb_xCo_2$ происходит магнитный фазовый переход из парамагнитного состояния в магнитоупорядоченное состояние первого (для x = 0 и 0.16) или второго (для x = 1) рода, сопровождающийся ромбоэдрическими искажениями кубической кристаллической решетки. Объемная магнитострикция имеет положительные значения, которые сильно зависят от типа магнитного фазового перехода. Материалы с МФП первого рода, как правило, обладают термическим и полевым гистерезисом магнитных свойств, что затрудняет их применение. Таким образом, в работе [82] было установлено, что легирование Тb соединения Dy0.5Ho0.5Co2 приводит к значительному ослаблению магнитного гистерезиса в области температур, близких к T_C . Подобные многокомпонентные редкоземельные сплавы, демонстрирующие большие магнитострикционные эффекты при Т_С в отсутствие значительного магнитного гистерезиса, перспективны для различных технических приложений.

Работы [83-85] посвящены анализу влияния частичного замещения атомов кобальта атомами алюминия на магнитные и магнитоупругие свойтсва многокомпонентных соединений (Tb,Dy,Gd)Co₂. В данных многокомпонентных сплавах тербий и диспрозий имеют противоположный знак константы магнитной анизотропии K₁. Следовательно, это позволяет получить сплав с компенсированной магнитной анизотропией. Более того, Gd не обладает орбитальным механическим моментам и его магнитный момент определяется только большим спином и, следовательно, не вносит вклада в полную анизотропию 4f-подрешетки, что приводит к большим значениям магнитострикции в слабых магнитных полях. Увеличение концентрации Gd, как уже отмечалось выше, позволило сместить T_C в область комнатных температур.

На рис. 15 представлены температурные зависимости объемной магнитострикции в области температур Кюри для систем (Tb,Dy,Gd)Co₂ и (Tb,Dy,Gd)(Co, Al)₂. Установлено, что частичное замещение кобальта атомами Al приводит к увеличению T_C в среднем на 20 К и уменьшению объемной магнитострикции.

В работе [84] были проведены сравнительные исследования магнитных свойств лвух многокомпонентных систем: $Tb_{0.2}(Dy,Gd)_{0.8}Co_2$ и $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$, а также исследовали влияние частичного замещения Со на Al в эти системы. Было показано, что не только температуры Кюри, но и значения магнитострикции можно регулировать путем замещений в редкоземельной подрешетке и/или подрешетке кобальта. Допирование алюминием сплавов $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$ снижает значения магнитострикции. Однако следует отметить, что для составов с температурой Кюри, превышающей 170 К (в том числе и Alсодержащих), максимальные значения объемной магнитострикции в области температуры Кюри стабильно высокие.

На рис. 16 представлена магнитоструктурная фа-



Рис. 15. Температурные зависимости объемной магнитострикции систем $(Tb, Dy, Gd)Co_2$, (a) $(Tb, Dy, Gd)(Co, Al)_2$ (б) [83]



Рис. 16. Магнитоструктурная фазовая диаграмма систем (Tb, Dy, Gd)Co₂ и (Tb, Dy, Gd)(Co, Al)₂ [85]

зовая диаграмма для двух систем (Tb,Dy,Gd)Co₂ и (Tb,Dy,Gd)(Co, Al)₂. Видно, что в области температуры Кюри, наряду с магнитным фазовым переходом, в данных сплавах имеет место структурный

Сплавы	a (A)	V (A ³)	T_C (K)	$\omega, 10^{-4}$
${\rm Tb}_{0.3}{\rm Dy}_{0.35}{\rm Ho}_{0.35}{\rm Co}_2$	7.190	371.7	147	5.10
$\mathrm{Tb}_{0.4}\mathrm{Dy}_{0.3}\mathrm{Ho}_{0.3}\mathrm{Co}_2$	7.191	371.9	158	4.80
${\rm Tb}_{0.5}{\rm Dy}_{0.25}{\rm Ho}_{0.25}{\rm Co}_2$	7.192	372.0	169	4.75
$\mathrm{Tb}_{0.2}\mathrm{Dy}_{0.5}\mathrm{Gd}_{0.3}\mathrm{Co}_2$	7.214	375.4	249	2.48
$\mathrm{Tb}_{0.2}\mathrm{Dy}_{0.4}\mathrm{Gd}_{0.4}\mathrm{Co}_2$	7.212	375.1	276	2.50
$\mathrm{Tb}_{0.2}\mathrm{Dy}_{0.3}\mathrm{Gd}_{0.5}\mathrm{Co}_2$	7.219	376.2	296	2.47

Таблица 2. Структурные и магнитные данные соединений (Tb, Dy, Ho)Co₂ (объемная магнитострикция ω при T_C) . • .

. • •.

Т

1

переход. Кроме того, в данных системах при замещении Dy атомами Gd появляется второй переход, вызванный переориентацией направления спонтанной намагниченности от направления кристаллографической оси [111] к направлению [001], т.е. наблюдается спин-переориентационный переход. При охлаждении ниже температуры Кюри увеличение магнитострикции свидетельствует о искажения кубической решетки, которая растягивается, что аналогично растяжению вдоль направления [111] кубической решетки соединения TbFe₂ в магнитоупорядоченном состоянии [9]. При дальнейшем охлаждении в образцах системы (Tb,Dy,Gd)Co₂ наблюдается СПП. В низкотемпературной фазе доминируют тетрагональные искажения, что вызывает резкий рост анизотропной магнитострикции λ_a , которая показывает максимум вблизи температуры СПП. Значения анизотропной магнитострикции показаны в табл. 3.

Г

Фазовая граница между магнитными ромбоэдрической и тетрагональной фазами (линия СПП на рис. 16) является одновременно и границей двух кристаллографических фаз, то есть магнитной морфотропной фазовой границей. Системы $(Tb, Dy, Gd)Co_2$ и $(Tb, Dy, Gd)(Co, Al)_2$ по виду данной диаграммы можно отнести к системам с $M\Phi\Gamma$ первого типа, которые являются перспективными для использования в устройствах, требующих высоких значений магнитострикции. Положение МФГ сильно зависит от величины приложенного внешнего магнитного поля, под действием которого граница смещается в область низких температур. Таким образом, в системах (Tb, Dy, Gd)Co₂ и (Tb, Dy, Gd)(Co, Al)₂ с частичным замещением атомов кобальта на атомы алюминия обнаружена магнитная морфотропная фазовая граница, на которой происходит усиление магнитострикционных свойств, а именно анизотропной магнитострикции.

4.2. Магнитострикция соединений на основе РЗМ и железа

Интерметаллиды RFe₂ со структурой фаз Лавеса вызывают повышенный интерес в связи с гигантскими значениями магнитострикции в области комнатной температуры. Наиболее известные фазы Лавеса — TbFe₂ и SmFe₂, обладающие гигантской магнитострикцией насыщения при комнатной температуре (+1.7 $\times 10^{-3}$ и -1.5 $\times 10^{-3}$ соответственно) [9, 16, 29], при переходе в магнитоупорядоченное состояние испытывают ромбоэдрические искажения. Высокие магнитострикционные искажения обусловлены большой анизотропией ионов Тb и Sm. В магнитоупорядоченном состоянии в TbFe₂ кубическая решетка растягивается (вдоль направления [111]), а в сплаве SmFe₂, наоборот, слегка сжимается, что и обусловливает разный знак магнитострикционной деформации.

Также данные соединения отличаются и типом магнитного упорядочения. Известно, что магнитные моменты подрешеток РЗМ и Fe ориентированы параллельно, причем для легких РЗМ суммарные магнитные моменты подрешеток сонаправлены, в то время как для тяжелых — антипараллельны [9, 41, 90]. Вследствие этого TbFe₂ является ферримагнетиком, а SmFe₂ — ферромагнетиком.

В работах [92–96] выполнены подобные исследования магнитострикции соединений RFe₂ и (R,R')Fe₂ с замещениями в РЗ подрешетке. В отличие от TbFe₂ кристаллическая структура SmFe₂, а также направление его магнитного момента изменяются с понижением температуры. При детальном анализе дифракционных спектров, полученных при низких температурах, было установлено [18, 97], что при понижении температуры примерно до 200 К структура сплава остается ромбоэдрической; при этом величина искажений увеличивается по абсолютной величине. При дальнейшем понижении температуры появляется «угловая» магнитная фаза: вектор спонтанного магнитного момента находится в плоскости (110), не совпадая по направлению ни с [111], ни с [110]. При низких температурах анализ рентгенодифракционного спектра свидетельствует о возникновении ромбических искажений кристаллической решетки, следовательно, магнитный момент направлен вдоль оси [110].

Анализ магнитострикционных свойств соединения $SmFe_2$ в интервале температур от 100 до 320 K, а также исследования изменения кристаллической структуры [92] позволили обнаружить две аномалии при температурах 126 и 188 К. Данные аномалии связаны с фазовыми переходами, а именно: при $T_2 = 188$ К происходит переход из ромбоэдри-

x	T_C (K)	$\omega (10^{-4})$	T_{SR} (K)	$\lambda_a \ (10^{-4})$
0	161	7.2	—	_
0.1	190	4.3	150	1.8
0.2	218	2.6	157	1.3
0.3	245	2.4	155	1.8
0.4	276	2.5	139	0.8
0.5	296	2.4	110	0.5

Таблица 3. Магнитные характеристики соединений Tb_{0.2}Dy_{0.8-x}Gd_xCo₂: температура Кюри — T_C ; объемная магнитострикция ω при T_C ; температура СПП — T_{SR} ; анизотропная магнитострикция λ_a при T_{SR}

ческой в «угловую» фазу, а при $T_1 = 126$ К «угловая» фаза переходит в ромбическую. Чувствительными к магнитным и структурным изменениям в образце оказываются магнитострикционные деформации, поэтому измерение магнитострикции удобно использовать как способ выявления магнитных и структурных фазовых переходов. Исследования показали, что в области температур 126–188 К наблюдаются аномалии как продольной (рис. 17, а), так и поперечной магнитострикции при всех значениях приложенного магнитного поля. Продольная магнитострикция SmFe₂ имеет отрицательный знак и максимальное абсолютное значение -1.9×10^{-3} , в то время как поперечная положительна и принимает максимальное значение, равное 0.5×10^{-3} .

При частичном замещении Sm на Tb в составах системы $(Sm_{1-x}Tb_x)Fe_2$ при комнатной температуре происходит смена знака продольной (и соответственно поперечной) магнитострикции [94] при x = 0.4 - 0.45, что хорошо коррелирует с данными рентгеновской дифракции.

На рис. 17, б показаны температурные зависимости продольной магнитострикции CeFe₂ [94]. Максимальные значения магнитострикции CeFe₂ на порядок меньше значений магнитострикции SmFe₂. Знак продольной магнитострикции при этом у CeFe₂ положительный, а у SmFe₂ — отрицательный. На температурной зависимости продольной магнитострикции вблизи температуры 225 К наблюдается характерный максимум, соответствующий температуре Кюри. В области температур 130–176 К наблюдается слабо выраженная аномалия и далее, с понижением температуры, резкий рост магнитострикции.

Температурные зависимости продольной магнитострикции составов системы (Ce, Tb)Fe₂ демонстрируют, что с ростом содержания тербия значения магнитострикции сначала увеличиваются, а затем уменьшаются. Для всех составов (Ce, Tb)Fe₂ с частичным замещением церия на тербий в области температур 120–150 К (в магнитном поле 12 кЭ) наблюдается максимум, свидетельствуюций, по всей видимости, о спин-переориентационном фазовом переходе [94]. С увеличением концентрации тербия возрастает вклад высоко анизотропного иона Tb³⁺ и, как следствие, увеличивается значение поля анизотропии. Благодаря большой анизотропии Tb^{3+} возникают гигантская анизотропная магнитострикция и, как следствие, ромбоэдрические искажения кристаллической решетки $TbFe_2$. Величина этих искажений сильно зависит от температуры [98] и уменьшается почти в два раза при комнатной температуре по сравнению с искажениями при T = 0 К. Показано [94], что с уменьшением концентрации тербия в (Ce, Tb)Fe₂ снимается ромбоэдрическое искажение, поэтому CeFe₂ обладает строго кубической структурой.

Также были проведены исследования по влиянию замещений ионов Sm в соединении SmFe₂ атомами Gd и Y. Ион Gd³⁺ не обладает орбитальным моментом и его вклад в MKA соединения должен быть близок к нулю. Во всем температурном диапазоне измерений для GdFe₂ продольная магнитострикция положительна, а поперечная магнитострикция отрицательна [95]. Значения магнитострикция отрицательна [95]. Значения магнитострикция отрицательна [95]. Значения магнитострикция практически не изменяются в диапазоне температур 80–320 K: $\lambda_{\parallel} \sim$ 0.02×10^{-3} и $\lambda_{\perp} \sim 0.01 \times 10^{-3}$ соответственно. Тогда объёмная магнитострикция будет равна нулю в исследуемом диапазоне температур. Тем не менее магнитострикция GdFe₂ на 2 порядка меньше величины ω для SmFe₂.

В работе [96] с целью анализа особенностей магнитного поведения подрешетки самария разбавленной слабомагнитным аналогом РЗМ иттрием исследована анизотропная и объёмная магнитострикция в сплаве Sm_{0.2}Y_{0.8}Fe₂. Такое сильное разбавление (80%) позволило выявить особенности влияния подрешетки Sm на температуру и характер СПП. Хотя аномалии в области СПП могут проявляться во многих физических свойствах, таких как намагниченность, магнитокалорический эффект и др., магнитострикция часто наиболее чувствительна к изменениям как магнитокристаллических, так и обменных взаимодействий. Температурные и полевые зависимости анизотропной и объемной магнитострикции Sm_{0.2}Y_{0.8}Fe₂ показаны на рис. 18 в сопоставлении с данными для SmFe₂. Оба состава $SmFe_2$ и $Sm_{0.2}Y_{0.8}Fe_2$ обладают отрицательной анизотропной магнитострикцией. Величина λ_a соединения Sm_{0.2}Y_{0.8}Fe₂ примерно в 10 раз меньше по сравнению с SmFe₂. На кривой $\lambda_a(T)$ для SmFe₂ на-



Рис. 17. Температурные зависимости продольной магнитострикции соединений SmFe₂ (*a*) и CeFe₂ (*b*) при различных значениях магнитного поля (3, 5, 8 и 12 кЭ) [94]



Рис. 18. Температурные зависимости анизотропной (*a*) и объемной магнитострикции (*б*) сплавов Sm_{0.2}Y_{0.8}Fe₂ и SmFe₂. На вставках показаны полевые зависимости λ_a (*a*) и ω (*б*) для Sm_{0.2}Y_{0.8}Fe₂ [96]

блюдаются две особенности (локальный минимум и максимум) в диапазоне 126–190 К в поле 12 кЭ. В Sm_{0.2}Y_{0.8}Fe₂ в магнитном поле до 12 кЭ $\lambda_a(T)$ имеет широкое «плато». Температурный диапазон «плато» существенно зависит от величины внешнего магнитного поля. Еще одна особенность в виде локального экстремума наблюдается на кривой $\lambda_a(T)$ вблизи 100 К, которая вызвана вращением вектора магнитного момента вблизи температуры СПП (T_{SR2}). На вставке рис. 18, *а* показаны полевые зависимости анизотропной магнитострикции $\lambda_a(H)$ в интервале температур 85–105 К, которые демонстрируют склонность к насыщению в полях до 12 кЭ. Тенденция к насыщению указывает на низкую анизотропию в Sm_{0.2}Y_{0.8}Fe₂.

4.3. Магнитострикция РЗ соединений с компенсированной магнитной анизотропией

Необходимыми условиями возникновения гигантской магнитострикции в соединениях РЗМ с 3d-переходными металлами являются [7]:

- 1. высокая концентрация 4f-ионов с «незамороженными» орбитальным моментом;
- высокие значения эффективных обменных полей, действующих на ионы редкоземельных металлов со стороны подрешетки 3d-переходного металла;
- наличие трех и более осей легкого намагничивания (что реализуется в кубической кристаллической решетке).

Фаза Лавеса RFe₂ [9, 29] соответствует указанным выше условиям (исключая соединения с Gd, Y, Lu). Как указано в предыдущем разделе, гигантская магнитострикция при комнатной температуре реализуется в соединениях TbFe₂ и SmFe₂, однако для достижения величины стрикции насыщения в этих сплавах требуется внешнее поле более 25 кЭ [29].

Для технического использования исследуемых соединений особенно важно достижение высоких значений магнитострикции в области сравнительно слабых полей, что может быть реализовано путем уменьшения величин констант МКА K_1 и К₂. Рекордные значения магнитострикции в области комнатных температур достигаются в сплаве Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe₂, известном как Терфенол-D [47, 48]. Однако в соединении Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe₂ компенсирована только константа магнитной анизотропии первого порядка К₁. Для более полной компенсации магнитной анизотропии представлялось перспективным исследование многокомпонентных сплавов (R,R',R")Fe₂ [52–54, 99]. Поиск оптимальных композиций осуществляется путем подбора составов сплавов, у которых K_1 и K_2 равны нулю. Константы МКА могут быть рассчитаны, согласно одноионной модели, как сумма одноионных констант каждого из РЗ элементов (31). Однако важен и учет константы К₃, без которой невозможно рассмотрение существования угловых магнитных фаз, которые обнаружены, например, в SmFe₂ [94]. Максимум продольной и анизотропной магнитострикции, появляющийся в результате компенсации констант МКА при заданной температуре, и соответствует СПП. На рис. 19 представлены температурные зависимости продольной магнитострикции соединений (Tb, Dy)Pr_{0.1}Fe₂ в различных магнитных полях в сравнении с аналогичными зависимостями для Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe₂.



Рис. 19. Температурные зависимости анизотропной магнитострикции терфенол-D, $Tb_{0.3}Dy_{0.6}Pr_{0.1}Fe_2$ и $Tb_{0.2}Dy_{0.7}Pr_{0.1}Fe_2$ в магнитном поле 12 кЭ

При температурах, близких к комнатной, анизотропия железной подрешетки становится существенной. При частичном замещении атомов Fe атомами Co в соединениях (R,R',R") $Fe_{2-x}Co_x$ возможно скомпенсировать вклад 3d-подрешетки в константу MKA:

$$K_1 = K_{1R} + K_{13d}, (32)$$

благодаря тому, что одноионные константы магнитной анизотропии Fe и Co (так же, как у ионов Tb и Dy) имеют противоположные знаки. Используя известные значения констант магнитной анизотропии для ионов Tb, Dy, Er и Ho в соединениях RFe₂ при 0 K [88], а также данные об их температурной зависимости, откорректированные на основании известных из литературы [100], были подобраны многокомпонентные составы, в которых при комнатной температуре скомпенсирована МКА РЗ подрешетки. Определение концентрации кобальта, необходимой для компенсации магнитной анизотропии 3d-подрешетки, остается экспериментальной задачей.

В работах [52–54] проведены исследования магнитоупругих свойств в трех системах сплавов

- $Tb_{0.3}Dy_{0.67}Ho_{0.03}Fe_{2-x}Co_x$,
- $\mathrm{Tb}_{0.35}\mathrm{Dy}_{0.45}\mathrm{Er}_{0.2}\mathrm{Fe}_{2-x}\mathrm{Co}_x,$
- $\mathrm{Tb}_{0.23}\mathrm{Dy}_{0.27}\mathrm{Ho}_{0.5}\mathrm{Fe}_{2-x}\mathrm{Co}_{x}$

со скомпенсированной анизотропией.

Увеличение концентрации Co в сплавах Tb_{0.3}Dy_{0.67}Ho_{0.03}Fe_{2-x}Co_x приводит к уменьшению значения магнитострикции насыщения. Однако особый интерес для практического использования, как указывалось выше, представляет поведение магнитострикции в слабых магнитных полях (H < 3кЭ) при температурах, близких к комнатной. По температурным зависимостям продольной и анизотропной магнитострикции в работе [52] определены температуры СПП в системе многокомпонентных сплавов $Tb_{0.3}Dy_{0.67}Ho_{0.03}Fe_{2-x}Co_x$ (см. табл. 4). Обнаружено, что T_C и T_{SR} при увеличении концентрации Со сначала возрастают, достигая максимальных значений ($T_C = 692$ K для x = 1 и $T_{SR} = 225$ К для x = 1.3), а затем уменьшаются. Установлено, что с увеличением концентрации Со магнитострикция насыщения монотонно уменьшается. Компенсация магнитной анизотропии в РЗ-подрешетках (за счет варьирования концентрации РЗ-ионов, обладающих противоположными знаками констант одноионной магнитной анизотропии) и в 3d-подрешетке (замещение Fe атомами Co) позволило получить состав (x = 1.3) с высоким значением магнитострикционной восприимчивости $d\lambda_{\parallel}/dH = 32 \times 10^{-8}$ Э⁻¹.

Для образцов системы $Tb_{0.35}Dy_{0.45}Er_{0.2}Fe_{2-x}Co_x$ проанализировано поведение полевых зависимостей магнитострикции при T = 300 К. На рис. 20 представлены полевые зависимости продольной магнитострикции λ_{\parallel} для сплавов системы $Tb_{0.35}Dy_{0.45}Er_{0.2}Fe_{2-x}Co_x$ при T = 300 K. Для сравнения на том же рисунке показана кривая для соединения Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe₂ (терфенол-D). Видно, что в области слабых магнитных полей ($H \leq 1$ к \Im) для состава ${\rm Tb}_{0.35}{\rm Dy}_{0.45}{\rm Er}_{0.2}{\rm Fe}_{0.7}{\rm Co}_{1.3}$ значения магнитострикции превышают значения для терфенол-D. В то же время Tb_{0.35}Dy_{0.45}Er_{0.2}Fe_{0.7}Co_{1.3} обладает самым высоким значением магнитострикционной восприимчивости $d\lambda_{\parallel}/dH = 26 \times 10^{-8}$ Э⁻¹ среди соединений системы Tb_{0.35}Dy_{0.45}Er_{0.2}(Fe,Co)₂. Данный состав является перспективным для использования в приборах и устройствах, работающих в области магнитных полей до 1.5 кЭ.

Таблица 4. Магнитные и магнито
упругие характеристики соединений Tb_{0.3}Dy_{0.67}Ho_{0.03}Fe_{2-x}Co_x: температуры МФП, продольная магнитострикция насыщения $\lambda_{s\parallel}$ и анизотропная магнитострикция λ_a при комнатной температуре

x	T_C (K)	T_{SR} (K)	$\lambda_{s\parallel}~(10^{-4})$	$\lambda_a \ (10^{-4})$
0	658	180	8.5	16.0
0.2	690	184	8.3	15.9
1	692	200	8.0	15.5
1.3	596	225	5.5	11.2
1.6	473	140	4.2	6.0



Рис. 20. Индуцированная внешним магнитным полем магнитострикция в соединениях $Tb_{0.35}Dy_{0.45}Er_{0.2}Fe_{2-x}Co_x$ и терфенол-D при T = 300 K

Из результатов измерений продольной и поперечной магнитострикций соединений $Tb_{0.15}Ho_{0.85}Fe_{2-x}Co_x$ были рассчитаны объёмная и анизотропная магнитострикция, а также магнитострикционная восприимчивость. На рис. 21 изображена зависимость приведённой магнитострикции λ/λ_S от магнитного поля, из которой видно, что наибольшим значением $d\lambda_{\parallel}/dH = 35 \times 10^{-8}$ Э⁻¹ в системе $Tb_{0.15}Ho_{0.85}Fe_{2-x}Co_x$ обладает состав с x = 0.2.

5. ОБЪЕМНАЯ МАГНИТОСТРИКЦИЯ И ЗАВИСИМОСТЬ ОБМЕННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОТ МЕЖАТОМНЫХ РАССТОЯНИЙ В РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ЖЕЛЕЗА

Редкоземельные соединения с высоким содержанием железа характеризуются значительной локализацией 3d-электронов на ионах железа, что делает эти материалы подходящими объектами для изучения косвенных обменных взаимодействий. Как положительные, так и отрицательные обмен-



Рис. 21. Изотермы приведенной магнитострикции соединений системы Tb_{0.16}Ho_{0.84}(Fe,Co)₂ при комнатной температуре

ные взаимодействия имеют место в соединениях R_2Fe_{17} [109], что приводит к появлению неколлинеарной магнитной структуры [110, 111] и инварных особенностей на кривых теплового расширения [112]. Как было показано ранее, резкая зависимость обменного взаимодействия и ширины 3d-электронной зоны от объема элементарной ячейки и межатомных расстояний приводит в соединениях R_2Fe_{17} к рекордно высоким значениям магнитострикции парапроцесса [5, 113–115].

Рассмотрим зависимость обменных интегралов от объема элементарной ячейки для соединений R_2Fe_{17} . Величину изменения температуры перехода с давлением $\partial \ln T_C / \partial p$ можно оценить на основе термодинамических соотношений. Предполагая, что намагниченность M в области парапроцесса является функцией приведенной температуры t = T/T и внешнего поля H:

$$\left(\frac{\partial\omega}{\partial H}\right)_T = -\left(\frac{\partial M}{\partial p}\right)_H = T\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H \left(\frac{\partial\ln T_C}{\partial p}\right).$$
(33)



Рис. 22. Температурная зависимость объемной магнитострикции соединений Lu₂Fe₁₇ и Y₂Fe₁₇. Вставка: полевая зависимость объемной магнитострикции соединения Y₂Fe₁₇

Отсюда получим, что

$$\frac{\partial \ln T_C}{\partial p} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial M}{\partial p} \right)_H^{-1} \left(\frac{\partial \omega}{\partial H} \right)_T.$$
(34)

На рис. 22 представлены температурные зависимости объемной магнитострикции для Y₂Fe₁₇ и Lu₂Fe₁₇ [113–115]. В этих соединениях РЗ атом заменен слабомагнитным аналогом иттрием или лютецием, и магнетизм данных соединений вызван подрешеткой железа, которая обладает МКА с полем анизотропии, равным 40 кЭ в области низких температур [113]. На вставке показана полевая зависимость магнитострикции ω_a для Y_2 Fe₁₇ при температуре Кюри в магнитном поле до 12 кЭ. Следует отметить, что величина и знак объемной магнитострикции для монокристаллов Y₂Fe₁₇ и Lu₂Fe₁₇ зависит от направления приложенного магнитного поля. В области температуры Кюри ω_a и ω_c положительны, однако $\omega_a > \omega_c$. В этой области поведение объемной магнитострикции Y₂Fe₁₇ и Lu₂Fe₁₇ похоже на магнитострикцию монокристалла Tb_{0.2}Gd_{0.8} (см. рис. 3, δ). При температурах ниже $T_C \omega_c(T)$ принимает отрицательные значения, а ω_a уменьшается до нуля.

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 атомные плоскости, заселенные атомами железа в четырех кристаллографических позициях 4f, 6g, 12j и 12k [109]. Хотя суммарное значение обменного взаимодействия является положительным,

обменные взаимодействия между атомами железа в позициях 4f, образующих гантелевидные пары, оказываются отрицательными [23, 116, 117] благодаря тому, что атомные расстояния между атомами железа 4f-4f весьма короткие. Это обстоятельство является, по-видимому, основной причиной того, что магнитострикция вдоль оси с является наибольшей, поскольку ось гантелевидной пары атомов железа 4f-4f оказывается перпендикулярной атомным базисным плоскостям. Согласно теоретическим расчетам [5, 23, 117], в составе Y₂Fe₁₇ 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 двухионную обменную магнитострикцию, которая в основном вызывает изменение объема. Это электронное взаимодействие существует как в Y₂Fe₁₇, так и в Lu₂Fe₁₇ и, по-видимому, вносит значительный вклад в обменную магнитострикцию, которая достигает гигантских значений $\omega \sim 3.6 \times 10^{-4}$ в поле $H \sim 12$ к
Э в области комнатных температур вблизи $T_C \approx 320$ K. Наблюдаемая величина превышает объёмную магнитострикцию в Gd и сравнима по величине с ω_b в Tb_{0.2}Gd_{0.8} при температуре 280 К. Однако Y₂Fe₁₇ является сплавом 4d- и 3d-переходных элементов и по сути не содержит в составе критических РЗМ. Высокие значения объемной магнитострикции в соединении Y₂Fe₁₇ в области комнатных температур создают возможность широкого практического применения магнитострикторов на основе Y₂Fe₁₇ в различных гидравлических устройствах.

Магнитная и электронная структуры соединений Y_2Fe_{17} и Lu_2Fe_{17} очень похожи, и на магнитную анизотропию не оказывает заметного влияния специфика электронной структуры ионов Lu^{3+} и Y^{3+} . Однако температуры Кюри этих соединений отличаются почти на 76 К. В то же время, благодаря лантаноидному сжатию, объем элементарной ячейки этих соединений отличается на 1.6%.

Исходя из полученных экспериментальных данных для $d\omega/dH = 24.6 \ \Im^{-1}$, $dM/dT = -7.3 \ \Gamma c/K$ найдем по формуле (34), что $\partial \ln T_C/\partial p = -12.6 \times 10^{-3} \ кбар^{-1}$ для Y_2 Fe₁₇. Полученное значение совпадает с величиной, полученной из прямого эксперимента [118]. Для соединения Lu₂Fe₁₇ $\partial \ln T_C/\partial p = -12.6 \times 10^{-3} \ кбар^{-1}$. В работе [113] проведена оценка смещения температуры Кюри монокристалла Lu₂Fe₁₇ на основе данных по магнитострикции и относительному изменению объема элементарной ячейки.

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

$$\alpha = \frac{\partial \ln A}{\partial \ln V} = \frac{\partial \ln T_C}{\partial \ln V} = \frac{1}{\varkappa} \frac{\partial \ln T_C}{\partial p}, \qquad (35)$$

где $\varkappa = 1.05 \times 10^{-3}$ кбар⁻¹ — сжимаемость [119]. Найдено [113, 115], что эта величина равна следующим значениям: из экспериментальных данных для объемной магнитострикции парапроцесса для $Y_2Fe_{17} \alpha = 12$ и для Lu₂Fe₁₇ $\alpha = 8$. Отсюда можно сделать вывод о резкой зависимости обменного интеграла от атомного объема как в Y_2Fe_{17} , так и в Lu₂Fe₁₇. В РЗ металлах величина α значительно ниже, например для Gd $\alpha = 2$, а для Tb $\alpha = 1.8$ [10].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ экспериментальных данных, проведенный в настоящем обзоре на основе термодинамической теории, показывает, что данная теория учитывает все основные закономерности как температурной, так и полевой зависимостей магнитострикции в широкой области температур, включая область парапроцесса.

Возможные применения многокомпонентных со-

единений, в частности на основе RCo₂, в которых можно управлять температурой Кюри в диапазоне температур от 4 К до 420 К с помощью атомов замещения (как в редкоземельной, так и в кобальтовой подрешетке), — это магнитострикторы и рабочие тела магнитных рефрижераторов, а также специальные устройства для робототехники и медицины.

Как следует их приведенных экспериментальных данных, величина объемной магнитострикции в РЗМ и их сплавах достигает гигантских значений ($\omega > 0.7 \times 10^{-3}$), что создает возможность использования объемной магнитострикции в технических устройствах (например, в гидравлике и гидроакустике).

Работа выполнена при технической поддержке Программы развития МГУ.

- Kitanovski A., Turek J., Tomc U. et al. Magnetocaloric Energy Conversion from Theory to Applications. Cham: Springer International Publishing Switzerland. 2015.
- [2] Franco V., Blazquez J.S., Ipus J.J. et al. // Prog. Mater. Sci. 93. 112 (2018).
- [3] Xu S., Peng Q., Li C. et al. // Appl. Sci. 11. 161 (2021).
- [4] Kuz'min M.D., Tishin A.M. Handbook of Magnetic Materials Elsevier. Amsterdam. 17. 149 (2007).
- [5] del Moral A. Handbook of Magnetostriction and Magnetostrictive Materials. Del Moral Publisher S.L. Spain. 1. (2008).
- [6] 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.
- [7] Белов К.П., Катаев Г.И., Никитин С.А. н др. // УФН. 140. 271 (1983). (Belov К.Р., Kataev G.I., Levitin R.Z. et al. // Sov. Phys. Usp. 26(6). 518 (1983)).
- [8] Koon N.C., Williams C.M., Das B.N. // J. Magn. Magn. Mater. 100. 173 (1991).
- [9] Белов К.П. // Магнитострикционные явления и их технические приложения. М.: Наука, 1987.
- [10] Никитин С.А. // Магнитные свойства редкоземельных металлов и их сплавов. М.: МГУ, 1989.
- [11] Duc N.H., Brommer P.E. Handbook of Magnetic Materials.edited by Buschow K.H.J. 12. 259. North-Holland, Amsterdam, 1999.
- [12] Olabi A., Grunwald A. // Materials & Design. 29(2).
 469 (2008).
- [13] Белов К.П. Эффекты парапроцесса в ферримагнетиках и антиферромагнетиках. М.: Физматлит, 2001.
- [14] Zvezdin A.K. Handbook of Magnetic Materials. ed. by K.H.J. Buschow. Elsevier Science, 1995. 9. 405.
- [15] Белов К.П. Магнитные превращения. М.: Наука, 1959.
- [16] Grossinger R., Sato R.T., Mehmood N. // IOP Conf. Ser.: Materials Science and Engineering. 60(1). 012002. (2014).
- [17] Покровский В.Л. // УФН. 94. № 1. 127. (1968).

- [18] Nikitin S.A., Tereshina I.S., Verbetsky V.N. et al. // J. Alloys Comp. 322, 1–2. 42 (2001).
- [19] Nikitin S.A., Tereshina I.S., Pankrato N.Y. et al. // Physics of the Solid State 41, 9 1508 (1999).
- [20] Nikitin S.A., Tereshina I.S., Pankratov N.Yu. et al. // J. Alloys Comp. 291, 1–2. 8 (1999).
- [21] Pankratov N.Y., Karpenkov A.Y., Rusakov V.S. et al. // J. Magn. Magn. Mater.595. 171643 (2024).
- [22] Алероева Т.А., Илюшин А.С., Умхаева З.С. и др. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 3. 55 (2020). (Aleroeva T.A., Ilyushin A.S., Umkhaeva Z.S. // Moscow University Physics Bulletin 75, 3. 257 (2020)).
- [23] del Moral A., Abadia C., Garcia-Landa B. // Phys. Rev. B. 61. 6879 (2000).
- [24] *Вонсовский С.В.* Магнетизм. М.: Наука, 1971. 1032 с.
- [25] Акулов Н.С. Ферромагнетизм. М-Д.: Гостехтеоретиздат, 1939. 188 с.
- [26] Callen E., Callen H. // Phys. Rev. 139. A455. (1965).
- [27] Callen E. // J. Appl. Phys. **39**. 519 (1968).
- [28] Clark A.E., de Savage B.F., Bozorth R. // Phys. Rev. 138. A216 (1965).
- [29] Clark A.E. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths.eds K.A. Gschneidner Jr and L. Eyring. 2. 231. North-Holland. Amsterdam, 1979.
- [30] Dan'kov S.Yu., Tishin A.M., Pecharsky V.K., Gschneider K.A. // Phys. Rev. B. 57. 3478 (1998).
- [31] Darnell F.J. Cloud W.H. // J. Appl. Phys. 35. 935 (1964).
- [32] Белов К.П., Левитин Р.З., Никитин С.А., Педько А.В. // ЖЭТФ 40(6). 1562 (1961).
- [33] Rhyne J.J., Legvold S. // Phys. Rev. 138. A507 (1965).
- [34] Alberts L., de V. du Plessis P. // J. Appl. Phys. 39. 581 (1968).
- [35] Legvold S., Alstad J., Rhyne J. // Phys. Rev. Let. 10, 509 (1963).
- [36] Politova G., Tereshina I., Tereshina-Chitrova E. et al. // IEEE Magn. Lett. 13. 7103705 (2022).
- [37] Андреенко А.С., Звездин А.К., Никитин С.А., Попков А.Ф. // ЖЭТФ **76**, № 6. 2158 (1979).
- [38] Nikitin S.A., Ivanova T.I., Zvonov A.I. et al. // EPJ

Web of Conferences. 185. 04015 (2018).

- [39] Nikitin S.A., Ivanova T.I., Zvonov A.I. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 510. 166967. (2020).
- [40] Никитин С.А., Бездушный Р.В. // Вестн. Моск. ун-та. сер.3. 29. 68 (1988).
- [41] Franse J.J.M., Radwanski R.J. Handbook of Magnetic Materials. Edited by K. H. J. Buschow. 7. 3071993.
- [42] Clark A.E. Ferromagnetic Materials. ed. E.E. Wohlfarth. 1. 531. North-Holland, Amsterdam, 1980.
- [43] Armitage J.G.M., Dumelow T., Riedi P.C., Abell J.S. // J. Phys.: Condens. Matter 1. 3987 (1989).
- [44] WallasW E. Rare earth intermetallics. N-Y. London: Academic Press, 1973.
- [45] Abbundi R., Clark A.E., Koon N.C. // J. Appl. Phys. 50, 3. 1671 (1979).
- [46] Samata H., Fujiwara N., Nagata Yu., et al. // J. Magn. Magn. Mater. 195, N 2. 376 (1999).
- [47] Verhoeven J.D., Ostenson J.E., Gibson E.D., McMasters O.D. // J. Appl. Phys. 66, N 2. 772 (1989).
- [48] Atzmony U., Dariel M.P., Dublon G. // Phys. Rev. B 15, 3565. (1977).
- [49] Zhu L., Li K., Luo Y. et al. // J. Rare Earths. 37, N 2. 166 (2019).
- [50] Wang N.J., Liu Y., Zhang H.W. et al. // China Foundry 13, N 2. 75 (2016).
- [51] Olabi A.G., Grunwald A. // Mater. Des. 29. 469 (2008).
- [52] Терешина И.С., Туляков А.П., Никитин С.А. и др. // ФТТ **49**, № 2. 304 (2007).
- [53] Терёшина И.С., Никитин С.А., Политова Г.А. и др. // ФТТ 51, № 1. 85 (2009).
- [54] Политова Г.А., Терешина И.С., Никитин С.А. и др. // ФТТ 47, № 10. 1834 (2005).
- [55] Ren W.J.. Zhang Z.D. // Chin. Phys. B. 22, N 7. 077507 (2013).
- [56] Zhang G.B., Zheng W.G., Cui Y. et al. // J. Superconductivity Novel Magn.31. 2217 (2018).
- [57] Yang S., Bao H., Zhou Ch. et al. // Chin. Phys. B 22. 4 (2013).
- [58] Callen E.R., Callen H.B. // Phys. Rev. 129. 578 (1963).
- [59] Jiles D.C. // Acta Mater. **51**. 5907 (2003).
- [60] Yang S., Bao H.X., Zhou C. et al. // Phys. Rev. Lett. 104. 197201 (2010).
- [61] Bergstrom R.Jr., Wuttig M., Cullen J. et al. // Phys. Rev. Lett. 111. 017203 (2013).
- [62] Zhou C., Ren S., Bao H. et al. // Phys. Rev. B 89. 100101(R) (2014).
- [63] Murtaza A., Yang S., Mi M. et al.// Appl. Phys. Lett. 106. 132403 (2015).
- [64] Murtaza A., Yang S., Zhou C. et al. // Ren. Appl. Phys. Lett. 109. 052904 (2016).
- [65] Ma T.Y., Liu X.L., Gou J. et al. // Phys. Rev. Mater. 3. 034411 (2019).
- [66] Левитин Р.З., Маркосян А.С. // УФН. **155**. 623 (1988).
- [67] Inoue J.. Shimizu M. // J. Phys. F.: Met. Phys. 18. 2487 (1988).
- [68] Pourarian F. // Phys. Lett. A. 67. 407 (1978).
- [69] Левитин Р.З., Маркосян А.С., Снегирев В.В. // Письма в ЖЭТФ. 36(10) 367 (1982). (Levitin R.Z., Markosyan A.S., Snegirev V.V. // JETP Lett. 36(10). 446 (1982)).

- [70] Gratz E., Markosyan A.S. // J. Phys.: Condens. Matter. 13. R385 (2001).
- [71] Nikitin S.A., Karpenkov D.Yu., Karpenkov A.Yu. et al. // J. Phys.: Conf. Ser. **303** 012032. (2011).
- [72] Baranov N., Gratz E., Nowotny H., Steiner W. // J. Magn. Magn. Mater. 37. 206 (1983).
- [73] Ouyang Z.W., Wang F.W., Huang Q. // Phys. Rev. B. 71. 064405 (2005).
- [74] Pecharsky V.K., Gschneidner K.A. Jr. // Adv. Mater. 13. 683 (2001).
- [75] Khmelevskyi S., Mohn P. // J. Phys.: Condens. Matter. 12, N 45. 9453 (2000).
- [76] Gratz E., Lindbaum A., Markosyan A.S. // J. Phys.: Condens. Matter. 6. 6699 (1994).
- [77] Tereshina I., Politova G., Tereshina E. et al. // J. Phys.: Conf. Ser. 200, N 9. 092012 (2010).
- [78] Tereshina I., Politova G., Tereshina E. et al. // J. Phys.: Conf. Ser. 303. 012024 (2011).
- [79] Tereshina I.S., Cwik J., Tereshina E.A. et al. // IEEE Trans. Magn. 50, 11. 2504604 (2014).
- [80] Бурханов Г.С., Терёшина И.С., Политова Г.А. и др. // ДАН 440, 5. 611 (2011).
- [81] Политова Г.А., Чжан В.Б., Терёшина И.С. и др. // ФТТ 57, № 12. 2345 (2015). (G. . Politova, V.B. Chzhan, I.S. Tereshina et al. // Phys. Solid. State. 57, N 12. 2417 (2015)).
- [82] Chzhan V.B., Tereshina E.A., Mikhailov A.B. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 432. 461 (2017).
- [83] Politova G.A., Pankratov N.Y., Vanina P.Y. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 470. 50 (2019).
- [84] Politova G.A., Kaminskaya T.P., Mikhailova A. et al. // Key Engineering Materials. 806. 136 (2019).
- [85] Политова Г.А., Ганин М.А., Михайлова А.Б., Филимонов А.В. // ФТТ 62, № 6. 839 (2020).
- [86] Politova G.A., Tereshina I.S., Cwik J. // J. Alloys Comp. 843. 155887 (2020).
- [87] Politova G.A., Tereshina I.S., Karpenkov A.Y. et al.
 // J. Magn. Magn. Mater. 591. 171700 (2024).
- [88] Atzmony U., Dariel M.P., Bauminger E.R. et al. // Phys. Rev. B. 7. 4220 (1973).
- [89] Atzmony U., Dublon G. // Physica B 86-88. 167 (1977).
- [90] Маркосян А.С. // ФТТ. 23, № 6. 956 (1981).
- [91] Умхаева З.С., Терешина И.С., Панкратов Н.Ю.
 и др. // Известия ЧечГУ. 2, 26. 7 (2022).
- [92] Политова Г.А., Карпенков А.Ю., Каминская Т.П. и др. // Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. Физико-математические науки 12, № 1. 28 (2019). (Politova G.A., Karpenkov A.Y., Kaminskaya T.P. et al. // St Petersburg Polytech. Univ. J. Phys. Math. 12, 1. 28 (2019)).
- [93] Kaminskaya T.P., Politova G.A., Karpenkov A.Y., Ganin M.A. // IEEE Magn. Lett. 10, N 1. (2019). LMAG-19-09-SM-0230.
- [94] Политова Г.А., Михайлова А.Б., Ганин М.А., Бурханов Г.С. // Физика и механика материалов. 43, № 1. 30 (2020).
- [95] Morozov D., Politova G., Ganin M. et al. // IEEE Magn. Lett. 13. 7102005 (2022).
- [96] Pankratov N.Y., Tereshina I.S., Politova G.A. et al. // J. Magn. Magn. Mater. **527**. 167728 (2021).
- [97] Gaviko V.S., Korolyov A.V., Mushnikov N.V. // J. Magn. Magn. Mater. 157-158. 659 (1996).
- [98] Barbara B., Giraund J.P., Laforest J. et al. // Physica B. 86-88, 1. 155 (1977).
- [99] Wun-Fogle M., Restorff J.B., Clark A.E.,

Lindberg J.F. // J. Appl. Phys. 83. 11. 7279 (1998).

- [100] Deryagin A.V., Kudrevatykh N.V., Moskalev V.N., Mushnikov N.V. // Phys. Metals Metal. 58. N 6. 96 (1986).
- [101] Ma T., Jiang C., Xu X. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 292. 317 (2005).
- [102] Koon N., Schimdler A., Carter F. // Phys. Lett. A. 37, N 5. 413 (1971).
- [103] Atzmony U., Dariel M.P., Bauminger E.R. at al. // Phys. Rev. Lett. 28, 4. 244 (1972).
- [104] Williams C.M., Koon N.C. // Solid State Commun. 27, N 2. 81 (1978).
- [105] Tereshina I.S., Nikitin S.A., Tulyakov A.P. et al. // J. Alloys Comp. 451. N 1/2. 481 (2008).
- [106] Khomenko M.R., Pankratov N.Y., Karpenkov A.Y. et al. // Physica B: Conden. Matt. 669. 415198 (2023).
- [107] Politova G.A., Ganin M.A., Mikhailova A.B. et al. // J. Phys.: Conf. Series 2103, 1. 012196 (2021).
- [108] Ilyushin A.S., Tereshina I.S., Pankratov N.Y. // J. Alloys Comp. 847. 155976 (2020).
- [109] Givord D., Lemaire R. // IEEE Trans. MAG. 10. 109 (1974).

- [110] Nikitin S.A., Tishin A.M., Kuz'min M.D., Spichkin Y.I. // Phys. Lett. A. 153. 155 (1991).
- [111] Kamarad J., Prokhnenko O., Prokes K. et al. // J. Magn. Magn. Matter. **310**. 1801 (2007).
- [112] Andreev A.V. Handbook of Magnetic Materials. Elsevier: 8. 59 (1995).
- [113] Никитин С.А., Терешина И.С., Панкратов Н.Ю. и др. // ФТТ. 43, № 9. 1651 (2001). (Nikitin S.A., Tereshina I.S., Pankratov N.Y. et al. Magnetic anisotropy and magnetostriction in a Lu2Fe17 intermetallic single crystal. Phys. Solid State 43. 1720 (2001)).
- [114] Nikitin S.A., Pankratov N.Yu., Makarova M.V., Tereshina I.S. // J. Magn. Magn. Mater. 241. 1. 60 (2002).
- [115] Nikitin S.A., Pankratov N.Y., Smarzhevskaya A.I. et al. // J. Appl. Phys. 117, N 19. 193908 (2015).
- [116] Givord D., du Tremolet de Lacheisserie E. // IEEE Trans. MAG. 12. 31 (1976).
- [117] Kulakowski K., del Moral A. // Phys. Rev. B. 52. 15943 (1995).
- [118] Андреенко А.С., Никитин С.А., Спичкин Ю.С. // ФТТ **34**, N 6. 1823 (1992).
- [119] Mikulina O., Kamarad J., Arnold Z. et al. // J. Magn. Magn. Matter. 196-197. 649 (1999).

Magnetostriction of rare earth metals and rare earth intermetallic alloys based on iron or cobalt

N.Yu. Pankratov^{1,a}, G.A. Politova^{2,3}, I.S. Tereshina¹, S.A. Nikitin¹

¹ Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University. Moscow 119991, Russia ² Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science RAS, Moscow, 119991, Russia ³ Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University St. Petersburg, 195251, Russia E-mail: ^a pankratov@phys.msu.ru

The review displays experimental data and their theoretical discussion for volume magnetostriction induced by an external magnetic field in rare-earth metals and alloys in the region of anisotropic and magnetic phase transitions. Magnetostriction of the paraprocess was studied above the Curie temperature. From these data, the dependence of the exchange integrals on the unit cell volume was obtained. It was also discovered that in the region of magnetic phase transition in rare earth metals (REMs) and alloys, a gigantic volume magnetostriction takes place. It has been established that in binary RCo₂ alloys with a high content of rare earth metals, giant volumetric magnetostriction is caused by an increase in the magnetic moment of the cobalt 3d-sublattice in magnetic fields above the critical one. It has been shown that in intermetallic compounds of the R_2Fe_{17} type, giant volume magnetostriction in the Curie temperature region arises due to the strong deformation dependence of both the exchange interaction integrals.

PACS: 75.80.+q, 75.30.Gw, 71.20.Eh, 71.20.Be.

Keywords: rare earth metals and alloys, Laves phase, magnetic phase transitions, magnetostriction, magnetoelastic effects.

Received 24 July 2024.

English version: Moscow University Physics Bulletin. 2024. 79, No. 6. Pp. .

Сведения об авторах

- 1. Панкратов Николай Юрьевич канд. физ.-мат. наук, ст. преподаватель; тел.: (495) 939-49-02, e-mail: pankratov@phys.msu.ru.
- 2. Политова Галина Александровна канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник; тел.: (499) 135-44-38, e-mail: gpolitova@gmail.com.
- 3. Терёшина Ирина Семёновна доктор физ.-мат. наук, вед. науч. сотр.; тел.: (495) 939-42-43, e-mail: tereshina@physics.msu.ru.
- 4. Никитин Сергей Александрович доктор физ.-мат. наук, профессор; тел.: (495) 939-49-02, e-mail: nikitin@phys.msu.ru.