

pdf 4
АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ

ТОМ 59

2

ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК

1985

МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ СПЛАВАХ Gd—Ho и Gd—Er

С. А. Никитин, А. С. Андреев, А. М. Тишин, А. М. Архаров,
А. А. Жердев

Проведены измерения магнитокалорического эффекта (МКЭ) в сплавах Gd—Ho и Gd—Er. Обнаружено, что МКЭ в точках магнитных фазовых переходов достигает весьма больших значений (до 10,5 К в магнитном поле 6 Тл) и значительно превышает величину МКЭ в 3d-металлах. Установлено, что величина МКЭ при температуре перехода из магнитоупорядоченного состояния в парамагнитное определяется средним значением проекции спина на полный механический момент иона редкоземельного металла.

Магнитные свойства сплавов редкоземельных металлов (РЗМ) достаточно подробно исследованы [1]. Однако магнитокалорический эффект (МКЭ), который является важной термодинамической характеристикой магнетиков, до сих пор изучался лишь в сплавах Tb—Y и Tb—Gd [2, 3]. Исследования МКЭ в сплавах РЗМ представляют интерес для изучения сложных магнитных переходов из ферромагнитной фазы в спиральные антиферромагнитные фазы. В данной работе сообщаются результаты исследования МКЭ в системах сплавов РЗМ Gd—Ho и Gd—Er в широкой температурной области 20...300 К и в магнитных полях до 6 Тл.

Для исследования МКЭ нами была создана установка, позволявшая проводить измерения в поле сверхпроводящего соленоида. Перед началом измерений образец, находящийся в вакуумированной вставке, помещался над соленоидом, где магнитное поле отсутствовало. После того как в соленоиде устанавливалось поле заданной величины, образец с максимальной допустимой скоростью (время ввода было менее 1 с) вводился в соленоид.

В тот момент, когда образец попадал в центр соленоида, с помощью термопары, помещенной в центральной части образца, измерялось изменение температуры образца вследствие МКЭ. Такой метод позволял свести до минимума потери на рассеяние тепла, индуцированного в образце за счет МКЭ.

Проведенный нами теоретический анализ тепловых потерь при измерениях МКЭ и дополнительные экспериментальные проверки позволили определить, что относительная ошибка измерения МКЭ составляла 8...15%.

Были исследованы системы поликристаллических сплавов Gd_xHo_{1-x} и Gd_xEr_{1-x} ($x=0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1$). Сплавы изготовлены методом дуговой плавки на медном водоохлаждаемом поду в печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом. Гомогенизирующий отжиг производился в вакууме при 850°С в течение 20 ч. Взвешивание слитков показало, что их вес отличается от первоначального не более чем на 0,1%.

Поликристаллические образцы РЗМ имели следующее содержание примесей, %: Sm < 0,1; Eu < 0,01; Fe < 0,01; Cu < 0,01; Ta < 0,02; Ca < 0,01.

Измерения МКЭ проводили на образцах, имевших форму цилиндра диаметром 5...6 мм и длиной 10...12 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В [2, 3] было установлено, что в сплавах Tb—Y и Tb—Gd величина МКЭ имеет максимум в точках магнитных фазовых переходов. В гадолинии МКЭ достигает максимального значения при $T_c=293$ К, что объясняется интенсивным парапроцессом в области магнитного фазового превращения [4, 5]. В гольмии и эрбии температуры фазовых переходов «парамагнетизм — антиферромагнетизм» составляют 132 и 85 К соответственно. Следовательно, в сплавах Gd—Ho и Gd—Er можно предполагать наличие максимума МКЭ при температурах, расположенных в интервале между точками Кюри и Нееля чистых РЗМ.

Магнитокалорический эффект в сплавах Gd_xHo_{1-x} . На рис. 1а представлены температурные зависимости МКЭ для сплавов Gd_xHo_{1-x} .

в магнитном поле $H=6$ Тл. Видно, что МКЭ достигает максимального значения при температурах: 268 К — для сплава $Gd_{0,8}Ho_{0,2}$; 230 К — для $Gd_{0,6}Ho_{0,4}$; 194 К — для $Gd_{0,4}Ho_{0,6}$; 160 К — для $Gd_{0,2}Ho_{0,8}$; 132 К — для Ho. Большие значения МКЭ в точках фазовых переходов связаны, как известно [1], с процессами истинного намагничивания (парапроцессом) и могут быть вычислены из термодинамического соотношения [6]

$$\Delta T = - \frac{T}{C_{p,H}} \left(\frac{\partial I}{\partial T} \right)_H \Delta H,$$

где $C_{p,H}$ — теплоемкость, а I — намагниченность.

Величина максимума МКЭ в точках перехода уменьшается при увеличении содержания Ho в сплавах Gd—Ho: в поле 6 Тл от 10,5 К для сплава $Gd_{0,8}Ho_{0,2}$ до 4,5 К для Ho.

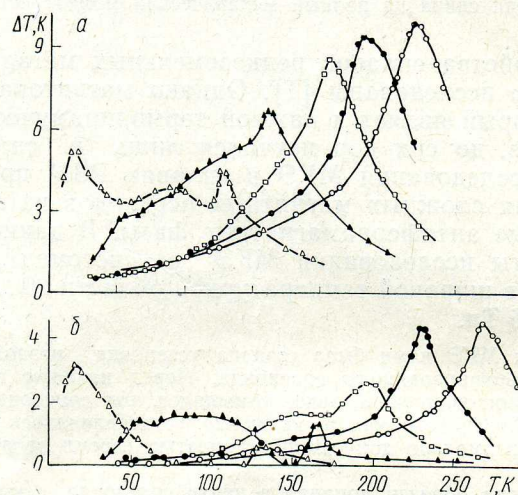


Рис. 1. Температурная зависимость магнитокалорического эффекта в магнитном поле $H=6$ Тл (а) и $H=2$ Тл (б):

$\triangle$ — Ho; $\blacktriangle$ — $Gd_{0,2}Ho_{0,8}$; $\square$ — $Gd_{0,4}Ho_{0,6}$; $\bullet$ — $Gd_{0,6}Ho_{0,4}$; $\circ$ — $Gd_{0,8}Ho_{0,2}$.

Ранее было установлено, что в общем случае в РЗМ и их сплавах МКЭ имеет несколько вкладов [7], и, в частности, вклад, обусловленный разрушением геликоидальной антиферромагнитной структуры в магнитном поле.

В гольмии (см. рис. 1а) имеют место максимумы на кривых температурной зависимости МКЭ при температуре перехода «ферромагнетизм — антиферромагнетизм» $\Theta_1=20$ К ($\Delta T_{\max}=5,1$ К в поле $H=6$ Тл) и при температуре перехода «антиферромагнетизм — парамагнетизм» $\Theta_2=132$ К ($\Delta T_{\max}=4,5$ К в поле $H=6$ Тл). На кривых $\Delta T=f(T)$ наблюдаются слабые максимумы в интервале температур 70...90 К в полях $H=(3...6)$ Тл. Они являются результатом сложной температурной зависимости критического магнитного поля, при котором разрушается антиферромагнитная геликоидальная структура. Как известно из магнитных измерений [8], в гольмии в области температур 0...20 К существует спиральная магнитная структура в базисной плоскости, ферромагнитная компонента которой направлена вдоль оси c . В интервале температур 20...132 К спиновая структура гольмия представляет собой антиферромагнитную спираль (геликоид) в базисной плоскости.

Согласно магнитным измерениям [9], в сплавах Gd_xHo_{1-x} при $x>0,75$ геликоидальное упорядочение отсутствует, а при концентрациях $x=0...0,75$ в сплавах наблюдаются два типа переходов: «парамаг-

нетизм — геликоидальный антиферромагнетизм» в точке Θ_2 и «геликоидальный антиферромагнетизм — ферромагнетизм» в точке Θ_1 . Поэтому в сплавах Gd—Ho при $x < 0,4$ наблюдаются особенности температурных зависимостей МКЭ, связанные с разрушением геликоидальной антиферромагнитной структуры. Как видно из рис. 1б, в поле $H=2$ Тл для сплава $Gd_{0,2}Ho_{0,8}$ наблюдается широкий максимум МКЭ в интервале температур 40...140 К. Это обусловлено тем, что магнитное поле индуцирует переход «геликоидальный антиферромагнетизм — ферромагнетизм». В больших полях, существенно превышающих поле разрушения геликоидальной структуры, данный максимум исчезает, так как в этом случае преобладает МКЭ за счет парапроцесса.

В образцах с большим содержанием Gd ($x > 0,75$) антиферромагнитное состояние отсутствует, вследствие чего низкотемпературный максимум не наблюдается. В сплавах, содержащих 60 и 40% Gd, на кривых температурной зависимости наблюдаются лишь изломы, связанные с разрушением антиферромагнитного состояния. В этих сплавах выделение тепла за счет МКЭ невелико вследствие малой величины критического поля, при котором происходит разрушение антиферромагнитного состояния.

Магнитокалорический эффект в сплаве Gd_xEr_{1-x} . На рис. 2 представлены температурные зависимости МКЭ в сплавах Gd_xEr_{1-x} . Максимальные значения МКЭ при $H=6$ Тл наблюдаются при температурах: 266,5 К в $Gd_{0,8}Er_{0,2}$; 220 К для $Gd_{0,6}Er_{0,4}$; 168 К для $Gd_{0,4}Er_{0,6}$; 125 К для $Gd_{0,2}Er_{0,8}$ и 85 К для Er.

В эрбии кривые температурной зависимости МКЭ имеют максимумы вблизи температуры перехода «антиферромагнетизм — парамагнетизм» $\Theta_2=85$ К. В поле $H=6$ Тл максимальная величина МКЭ при 85 К составляет 3,2 К. В области от $\Theta'_1=19,6$ К до $\Theta'_1=79$ К, где при $H=0$ реализуется антиферромагнитная структура [8], в $\Delta T=f(T)$ наблюдается максимум, обусловленный ее разрушением под действием магнитного поля. Как и гольмий, эрбий обладает большой величиной МКЭ (около 3 К при $H=6$ Тл) в широкой температурной области 30...85 К.

Температурные зависимости МКЭ в сплавах Gd—Er носят более сложный характер. Как было установлено в [9], в этих сплавах при $T < \Theta_2$ также наблюдаются антиферромагнитные структуры, если содержание Er в сплаве более 30 ат.%. Однако эти структуры более сложные, чем простая спиральная магнитная структура. Как и в эрбии, здесь имеют место осцилляции магнитного момента вдоль гексагональной оси кристалла в антиферромагнитной области [1]. Наличие сложных магнитных структур и разрушение их магнитным полем вносят свой вклад в суммарный МКЭ, что приводит к появлению особенностей на кривых температурной зависимости МКЭ. Максимумы на кривых $\Delta T(T)$ при

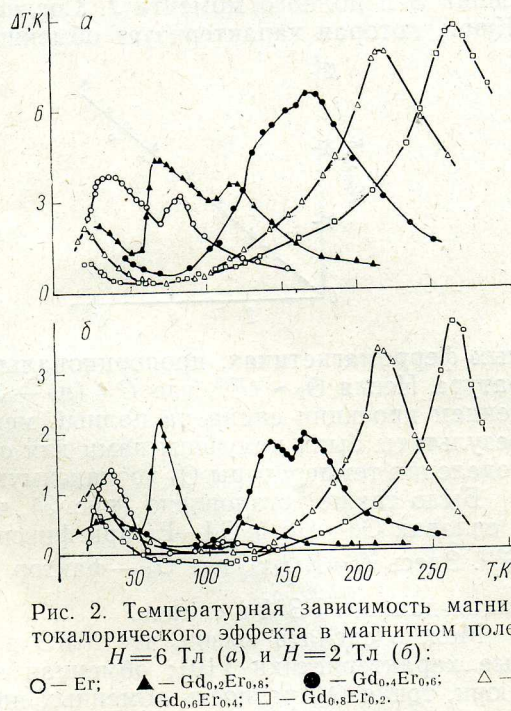


Рис. 2. Температурная зависимость магнитокалорического эффекта в магнитном поле $H=6$ Тл (а) и $H=2$ Тл (б):

○ — Er; ▲ — $Gd_{0,2}Er_{0,8}$; ● — $Gd_{0,4}Er_{0,6}$; △ — $Gd_{0,6}Er_{0,4}$; □ — $Gd_{0,8}Er_{0,2}$.

$T < \Theta_2$ наблюдаются также в точке Θ_1 , которая соответствует температуре фазового перехода из антиферромагнитного состояния в состояние со структурой типа ферромагнитной спирали. Эти температуры равны: 24,5; 142 и 69 К для сплавов $\text{Gd}_{0,6}\text{Er}_{0,4}$; $\text{Gd}_{0,4}\text{Er}_{0,6}$ и $\text{Gd}_{0,2}\text{Er}_{0,8}$ соответственно. С увеличением концентрации Er происходит уменьшение отношения $\Delta T(\Theta_2)/\Delta T(\Theta_1)$.

Зависимость МКЭ в сплавах РЗМ в точке Θ_2 от величины обменного взаимодействия. Представляло интерес выяснить, каким общим закономерностям подчиняется величина МКЭ в области наиболее интенсивного парапроцесса в точке Θ_2 .

Магнитное упорядочение в тяжелых РЗМ и их сплавах определяется косвенным обменным взаимодействием через электроны проводимости, которое зависит от атомных постоянных редкоземельных ионов: спина S и полного момента J . Согласно [1, 10], парамагнитная точка Кюри, которая характеризует обменное взаимодействие в редкоземель-

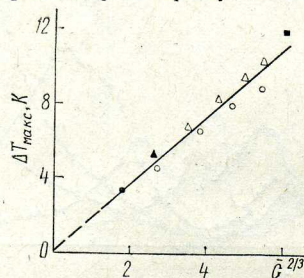


Рис. 3. Зависимость магнитокалорического эффекта в точке Θ_2 при $H=6$ Тл от среднего значения фактора де Жена:

■ — Gd; ▲ — Ho; ● — Er;
△ — сплавы Gd—Ho; ○ — сплавы Gd—Er.

ных ферромагнетиках, пропорциональна фактору де Жена G , а температура Нееля $\Theta_2 \sim G^{2/3}$, где $G = (g_J - 1)^2 J(J+1)$ является средним значением проекции спина на полный механический момент. Аналогичные результаты были получены нами для сплавов Gd—Ho и Gd—Er при определении температуры Θ_2 по максимуму МКЭ.

Было также установлено (рис. 3), что величина МКЭ ΔT в точке Θ_2 в сплавах Gd—Ho и Gd—Er при фиксированном поле пропорциональна $G^{2/3}$. Здесь $\bar{G} = \sum_i G_i x_i$, где G_i — фактор де Жена РЗ иона; x_i — концентрация данного РЗМ в сплаве.

Можно сделать вывод, что МКЭ в точке Θ_2 , как и другие магнитные характеристики [10]; обменная энергия, парамагнитная точка Кюри, точка Θ_2 , разность обменных интегралов в ферро- и антиферромагнитных состояниях определяются средним значением проекции спина на полный механический момент.

Этот результат представляет практический интерес, так как дает возможность прогнозировать величину МКЭ в точке Θ_2 в сплавах тяжелых РЗМ друг с другом. Варьируя соотношение РЗМ компонентов, обладающих различными значениями фактора де Жена, можно приготовить сплав, обладающий максимальным МКЭ в заданном интервале температур.

Московский госуниверситет
имени М. В. Ломоносова
МВТУ имени Н. Э. Баумана

Поступила в редакцию
26 июня 1984 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тейлор К., Дарби М. Физика редкоземельных соединений. М.: Мир, 1974, 373 с.
2. Андреев А. С. Магнитокалорический эффект и магнитные свойства редкоземельных сплавов и соединений на основе тербия. — Автореф. канд. дисс. М.: МГУ, 1978, 21 с.
3. Никитин С. А., Андреев А. С., Чуприков Г. Е., Посядо В. П. Магнитные фазовые переходы и магнитокалорический эффект в монокристаллах сплавов тербий — иттрий. — ЖЭТФ, 1977, 73, вып. 1, с. 228—236.

4. Никитин С. А., Талалаева Е. В., Черникова Л. А., Чуприков Г. Е., Иванова Т. И., Казаков Г. Е., Ярхо Г. А. Особенности магнитного поведения и магнитокалорический эффект в монокристалле гадолиния. — ЖЭТФ, 1978, 74, вып. 1, с. 205—213.
 5. Brown G. Magnetic heat pumping near room temperature. — J. Appl. Phys., 1976, 47, 8, p. 3673—3680.
 6. Белов К. П. Упругие, тепловые и электрические явления в ферромагнетиках. М.: Гостехиздат, 1957, 279 с.
 7. Никитин С. А., Андреев А. С., Талалаева Е. В., Черникова Л. А., Тишин А. М., Архаров А. М., Жердев А. А. Магнитокалорический эффект в редкоземельных металлах и их сплавах. — Тезисы докл. XVI Всесоюзной конференции по физике магнитных явлений. Тула, 1983, с. 14.
 8. Белов К. П., Белянчикова М. А., Левитин Р. З., Никитин С. А. Редкоземельные ферро- и антиферромагнетики. М.: Наука, 1965, 319 с.
 9. Fujii H., Hashimoto Y., Mishima A., Shohata N., Okamoto T. Magnetic Anisotropy in the Binary Alloys of Gd with the Other Heavy Rare Earth Metals. — J. Phys. Soc. Japan, 1976, 41, 4, p. 1179—1186.
 10. Никитин С. А. Взаимосвязь магнитного упорядочения, магнитострикции и электронной структуры в тяжелых редкоземельных металлах и их сплавах. — Автореф. докт. дисс. М.: МГУ, 1982, 489 с.
-