

ЭНТРОПИЯ И МАГНИТОТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ В ФЕРРОМАГНЕТИКАХ С МАГНИТНЫМИ ФАЗОВЫМИ ПЕРЕХОДАМИ ПЕРВОГО И ВТОРОГО РОДА

Э. З. Валиев*

*Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук
620041, Екатеринбург, Россия*

Поступила в редакцию 5 августа 2008 г.

В терминах обменно-стрикционной модели получено аналитическое выражение для энтропии ферромагнетиков с магнитными фазовыми переходами первого и второго рода. Проведен расчет магнитных и магнитотепловых свойств (магнитокалорический и барокалорический эффекты) ферромагнетика $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ с фазовым переходом первого рода. Результаты расчета удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными. На примере ферромагнетика $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ рассчитаны изменения магнитных и магнитотепловых свойств при постепенном увеличении постоянной магнитоупругого взаимодействия, т. е. при переходе из области магнитного фазового перехода первого рода в область перехода второго рода. Показано что, с увеличением магнитоупругого взаимодействия магнитотепловые эффекты значительно возрастают и изменяется их функциональная зависимость от магнитного поля и давления. Получены формулы для максимального изменения энтропии при приложении и снятии магнитного поля и давления. Дан анализ причин значительного увеличения магнитокалорического и барокалорического эффектов при изменении рода магнитного фазового перехода со второго на первый.

PACS: 75.30.Sg, 75.30.Kz

1. ВВЕДЕНИЕ

Прогресс в теоретическом и экспериментальном исследовании магнитотепловых свойств материалов вызвал новый интерес к магнитокалорическому эффекту. С его помощью можно получить информацию о магнитных фазовых переходах (ФП), недоступную другими экспериментальными методами. Важно также потенциальное применение магнитокалорического эффекта в устройствах магнитного охлаждения в широком интервале температур [1]. Обычно при анализе характеристик магнитокалорического эффекта (адиабатического изменения температуры, ΔT_{ad} , и изменения энтропии, ΔS) используют общие термодинамические соотношения [2]. При этом не удается выяснить зависимость этих характеристик от ряда физических величин. Особенно это касается большого (гигантского) магнитокалорического эффекта, который наблюдается в магнетиках при ФП первого рода. Поэтому представляет инте-

рес расчет характеристик магнитокалорического эффекта в рамках той или иной модели ферромагнетика.

В работе [3] приведено выражение для энтропии ферромагнетика, испытывающего магнитный ФП второго рода, и показано, что оно удовлетворительно количественно объясняет магнитокалорический эффект в классических ферромагнетиках Fe, Ni, Gd. В настоящей работе (см. также [4]) на основе обменно-стрикционной модели [5] получено выражение для энтропии ферромагнетиков с магнитными ФП как первого, так и второго рода. Рассчитаны магнитные и магнитотепловые свойства ферромагнетика $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$, испытывающего магнитный ФП первого рода. (Соединения $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ интенсивно изучаются с точки зрения их применения в качестве перспективных материалов для систем магнитного охлаждения при комнатных температурах [6–8].) Проведен анализ изменения магнитных свойств этого ферромагнетика при виртуальном переходе его в область с магнитным ФП второ-

*E-mail: valiev@uraltc.u

го рода. Обменно-стрикционная модель ферромагнетика учитывает зависимость магнитных свойств от объема и позволяет рассчитать барокалорический эффект [9], т. е. изменение энтропии и адиабатическое изменение температуры при приложении и снятии внешнего давления.

Нужно сказать, что вопросы, аналогичные обсуждаемым в нашей статье, рассматривались в работах [10–15]. Авторы этих работ применяли для анализа больших значений изменения энтропии в магнитном поле при магнитном ФП первого рода различные термодинамические и модельные подходы. Некоторые выводы, полученные в работах [10–15], качественно согласуются с нашими результатами. Вариант обменно-стрикционной модели ферромагнетика настоящей работы позволяет рассчитывать большое количество термодинамических свойств без подгоночных параметров. Значения физических величин, которые использует наша модель, определяются из независимых экспериментальных данных. Кроме того, ни в одной из известных нам работ не проводился расчет величины и температурной зависимости барокалорического эффекта.

2. ОСНОВНЫЕ ФОРМУЛЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Неравновесный термодинамический потенциал ферромагнетика запишем в виде

$$\Phi = NJs^2m^2 - NkT \ln Z(x) + (1/2)K\omega^2 + P\omega, \quad (1)$$

где N — число магнитных атомов в единице объема, s — спин атома, P — давление, m — приведенная намагниченность, K — модуль сжатия,

$$Z(x) = \frac{\text{sh}(x + x/2s)}{\text{sh}(x/2s)}, \quad x = \frac{2s(\mu H + sJm)}{kT},$$

H — внешнее магнитное поле, $\omega = \Delta V/V$ — изменение объема, $J = J_0 + \gamma\omega$ — зависящий от объема обменный интеграл, γ — постоянная магнитоупругого взаимодействия, μ — магнетон Бора, k — постоянная Больцмана.

Выражение (1) является частным случаем термодинамического потенциала, предложенного ранее [16]. Равновесные уравнения состояния следуют из условия минимума термодинамического потенциала по m и ω :

$$m = B_s(x), \quad \omega = \frac{Ns^2m^2\gamma - P}{K}, \quad (2)$$

здесь $B_s(x)$ — функция Бриллюэна для спина s .

Особенностью обменно-стрикционной модели является то, что магнитный фазовый переход сопровождается самопроизвольной объемной деформацией ω , которая может составлять несколько процентов. Объемная деформация при $P = 0$ зависит от величины константы магнитоупругого взаимодействия γ . Являясь важным параметром модели, эта постоянная обычно определяется из экспериментальных данных по объемной магнитострикции. Сильное магнитоупругое взаимодействие имеет место в инварах [16] и в большом числе магнетиков с магнитным ФП первого рода [17].

После подстановки решений уравнений (2) для m и ω в выражение (1) термодинамический потенциал становится равновесным, зависящим от T , P , H , и может быть использован для расчета термодинамических величин. Для энтропии $S = -(\partial\Phi/\partial T)_{P,H}$ получим

$$S = Nk [\ln Z(x) - mx] - \frac{\partial K}{\partial T} \omega^2. \quad (3)$$

В дальнейших расчетах мы пренебрегаем слагаемым, связанным с температурной зависимостью модуля сжатия. Преобразованное выражение для x принимает вид

$$x = \frac{1}{kT} \left[2\mu s H + \left(3kT_C^0 \frac{s}{s+1} - 2s^2\gamma KP \right) m + \frac{2N\gamma^2 s^4 m^3}{K} \right], \quad (4)$$

где $T_C^0 = 2s(s+1)J_0/3k$.

Для того чтобы вычислить энтропию ферромагнетика в зависимости от T , P , H , нужно задать их численные значения, подставить эти значения в выражение (4), решить уравнение (2) для намагниченности и получить значение энтропии по формуле (3). При $x \ll 1$ из соотношения (3) получаем

$$S = Nk \left[\ln(2s+1) - \frac{3s}{2s+2} m^2 \right]. \quad (5)$$

Как следует из выражений (3) и (5), зависимость энтропии от внешних условий определяется величиной намагниченности. Численный расчет показывает, что формулы (3) и (5) дают совпадающие в пределах одного процента значения энтропии ферромагнетика при $m < 0.5$.

Формулы (1) и (2), в зависимости от величины константы магнитоупругого взаимодействия γ , позволяют проводить расчет термодинамических свойств ферромагнетиков с магнитными ФП первого и второго рода. Если величина постоянной γ меньше критического значения γ_{cr} , то имеем фазовый

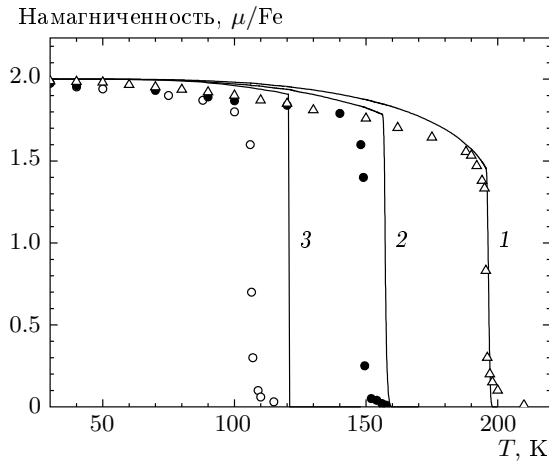


Рис. 1. Зависимость намагниченности ферромагнетика $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ от температуры при различных давлениях: 1 — $P = 0$; 2 — $P = 0.5$ ГПа; 3 — $P = 1$ ГПа. Символы — эксперимент из работы [6]

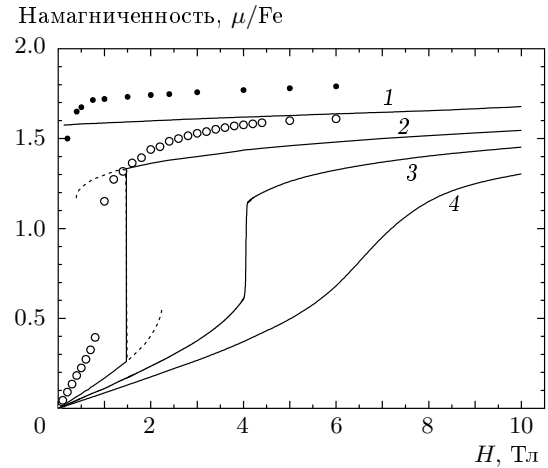


Рис. 2. Изотермы кривых намагничивания. Сплошные линии — расчет при $T = 190$ К (1), 200 К (2), 205 К (3), 210 К (4). Кружки — экспериментальные значения: ● — $T = 190$ К [7]; ○ — $T = 200$ К [8]

переход второго рода. Если же $\gamma > \gamma_{cr}$, то фазовый переход будет переходом первого рода. Изменение рода фазового перехода происходит в трикритической точке при $\gamma = \gamma_{cr}$. Выражение для γ_{cr} несложно получить из высокотемпературного разложения функции Бриллюэна (2) в степенной ряд по намагниченности. Из условия равенства нулю коэффициента при m^3 получаем

$$\gamma_{cr}^2 = \frac{9}{40} \frac{(2s + 1)^2 + 1}{s^3(s + 1)^3} \frac{kT_C K}{N}. \quad (6)$$

Интересно, что величина γ_{cr} пропорциональна среднему геометрическому из обменной и упругой энергий ферромагнетика.

Рассмотрим применение уравнений (1)–(4) для объяснения магнитных свойств ферромагнетика $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$. Из экспериментальных данных [6–8] для $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ имеем $N = 6.07 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$, $K = 1.1 \cdot 10^{12} \text{ эрг/см}^3$, $s = 1$, $T_C = 195 \text{ К}$. С этими значениями физических величин из формулы (6) получим $\gamma_{cr} = 3.67 \cdot 10^{-13} \text{ эрг}$. Так как ферромагнетик $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ испытывает магнитный ФП первого рода, величина γ для него должна быть больше, чем γ_{cr} . Для дальнейших расчетов примем $\gamma = 4.89 \cdot 10^{-13} \text{ эрг}$ и $T_C^0 = 189 \text{ К}$. Эти значения γ и T_C^0 выбраны таким образом, чтобы получить температуру Кюри $T_C = 195 \text{ К}$, т. е. близкую к экспериментально измеренной величине. Величина γ также уточнялась по экспериментальному значению $\omega \approx 1.3 \cdot 10^{-2}$ [6] с использованием формулы (2).

На рис. 1 сплошными линиями представлены результаты вычислений температурной зависимости намагниченности на атом железа (равной $2\mu_{sm}$) при различных давлениях и при $H = 0$. Намагниченность ферромагнитной фазы рассчитывалась по формуле (3) с указанными выше значениями параметров. Температура T_C магнитного ФП первого рода определялась из условия равенства термодинамических потенциалов (1) для ферромагнитной ($m > 0$) и парамагнитной ($m = 0$) фаз.

Как видно на рис. 1, расчет правильно отражает температурную зависимость намагниченности при различных давлениях, а также слабую зависимость магнитного момента и сильную зависимость T_C от всестороннего давления. Наибольшее расхождение между расчетом и экспериментом получено для зависимости T_C от давления. В экспериментах наблюдается более сильная зависимость.

Важной особенностью магнитного ФП первого рода является индуцирование ферромагнитного состояния при $T > T_C$ ($H = 0$) во внешнем магнитном поле. Рассчитанные по формулам (1)–(4) изотермы намагниченности ($P = 0$) изображены на рис. 2. Из расчетов следует, что магнитное поле индуцирует магнитный ФП в ферромагнитное состояние при $T > T_C$; при малой величине магнитного поля расчетные значения кривых намагничивания представляют решения уравнения (3) для парамагнитной фазы. При критическом магнитном поле $H_c(T)$ термодинамические потенциалы (1) для парамагнитной и ферромагнитной фаз равны, и при $H > H_c(T)$

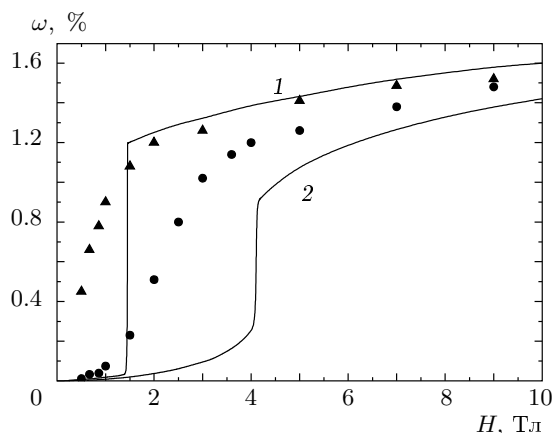


Рис. 3. Зависимость объемной магнитоэрикции от магнитного поля. Сплошные линии — расчет при $T = 200$ К (1), 205 К (2). Экспериментальные данные из работы [7] для $T = 200$ К (▲), 205 К (●)

сплошные линии представляют решения уравнения (3) для ферромагнитной фазы. Расчет показывает, что кривая $H_c(T)$ оканчивается в критической точке с координатами $H_{cr} = 4.95$ Тл, $T_{cr} = 206$ К. На рис. 2 для кривой 3 при $T = 210$ К видно, что ФП отсутствует. Сравнение с экспериментом показывает, что расчетные значения критического поля H_c примерно в 1.5 раза больше, чем экспериментальные. Различие может быть связано с тем, что магнитная восприимчивость, которая следует из модельных расчетов, меньше, чем для реальных образцов. Об этом же свидетельствует тот факт, что экспериментальные точки на рис. 2 идут выше, чем соответствующие расчетные кривые. Пунктирные линии на кривой 2 (рис. 2) представляют область существования метастабильных решений для парамагнитной фазы (пунктир внизу) и ферромагнитной фазы (пунктир сверху).

Результаты расчета зависимости объемной магнитоэрикции от магнитного поля показаны на рис. 3. Вычисления проведены по формулам (2). Как видно из рисунка, наблюдается удовлетворительное согласие между расчетом и экспериментом. Таким образом, обменно-стрикционная модель ферромагнетика при подходящем выборе константы магнитоупругого взаимодействия γ удовлетворительно объясняет как происхождение магнитного ФП первого рода в ферромагнетике $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$, так и зависимость намагниченности и T_C от давления и магнитного поля. Хорошее количественное согласие получено для объемных деформаций, которые сопровождают магнитный ФП первого рода, индуци-

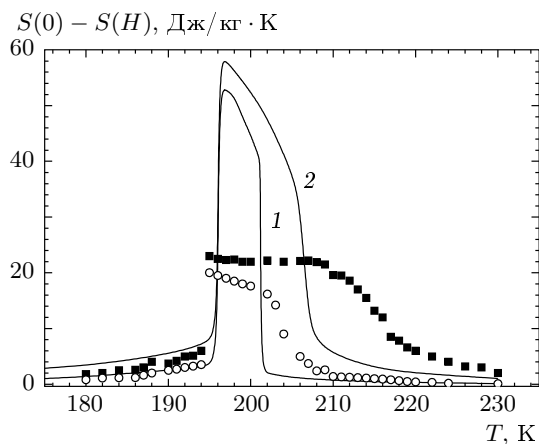


Рис. 4. Изменение энтропии в магнитном поле. Сплошные линии — расчет при $H = 2$ Тл (1), 5 Тл (2). Символы — эксперимент [8] при $H = 2$ Тл (○), 5 Тл (■)

рованный изменением температуры или магнитного поля.

Результаты расчета изменения энтропии при включении и выключении магнитного поля представлены на рис. 4. Вычисленные значения ΔS_{max} приблизительно в два раза больше экспериментального. Различие может быть вызвано концентрационной неоднородностью образцов или существованием двухфазного состояния в некотором интервале температур при $T \geq 195$ К. Другое объяснение несоответствия между расчетом и экспериментом дано в работе [14]. Оценка адиабатического изменения температуры (магнитокалорического эффекта) по формуле $\Delta T_{ad} \approx T \Delta S / C_p$ (C_p — теплоемкость решетки) также дает в два раза большее значение, чем наблюдаемое в эксперименте.

На рис. 5 показан результат расчета температурной зависимости разности энтропии при различных давлениях. К сожалению, соответствующие экспериментальные данные нам неизвестны. Резкое изменение разности энтропии при некоторых значениях температуры, показанное на рис. 4 и 5, связано с магнитным ФП первого рода, которые индуцируются при этих температурах магнитным полем и давлением. Из полученных результатов следует, что совместное действие магнитного поля и давления позволяет значительно увеличить интервал температур, в котором наблюдаются большие магнитотепловые эффекты.

Известно, что величина магнитотепловых эффектов при магнитном ФП первого рода больше,

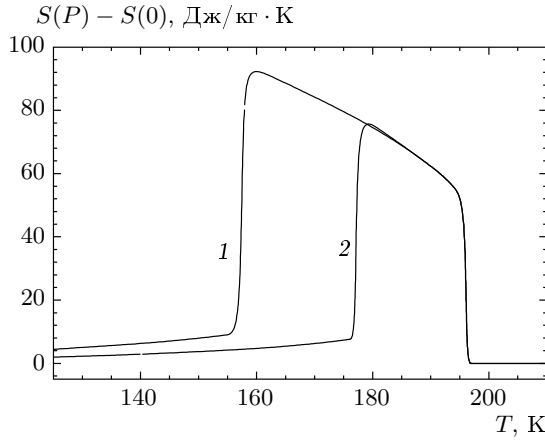


Рис. 5. Температурная зависимость разности энтропии при давлении $P = 0.5$ ГПа (1), 0.25 ГПа (2)

чем в ферромагнетиках с магнитным ФП второго рода. Причина такого поведения не ясна. Поэтому рассмотрим, как изменяются зависимости намагниченности от температуры, магнитного поля и давления при постепенном увеличении постоянной γ , поскольку, согласно формулам (3) и (5), энтропия ферромагнетика определяется его намагниченностью, а род ФП определяется величиной этой постоянной.

Из выражений (2) и (4) для окрестностей точек магнитных ФП следует уравнение

$$Am + Bm^3 + Cm^5 = \frac{s+1}{3s} \frac{2\mu s H}{kT}, \quad (7)$$

где

$$A = \frac{T - T_C}{T},$$

$$B = \frac{3}{20} \frac{(2s+1)^2 + 1}{(s+1)^2} \left[\left(\frac{T_C}{T} \right)^3 - \frac{\gamma^2}{\gamma_{cr}^2} \right] = B_0 \left[\left(\frac{T_C}{T} \right)^3 - \frac{\gamma^2}{\gamma_{cr}^2} \right],$$

B_0 — значение коэффициента B при $T = T_C$ и $\gamma = 0$,

$$C = 3B_0^2 \left(\frac{T_C}{T} \right)^2 \frac{\gamma^2}{\gamma_{cr}^2} + C_0,$$

C_0 — значение коэффициента C при $\gamma = 0$, а T_C зависит от давления P :

$$T_C = T_C^0 - \frac{2}{3} \frac{s(s+1)}{k} \frac{\gamma P}{K}.$$

Из определения термодинамических коэффициентов B и C следует, что B_0 слабо зависит от величины

спина s , а B изменяет знак в трикритической точке T_{tr} : $T = T_C$, $\gamma = \gamma_{cr}$. Коэффициент C положителен в трикритической точке и увеличивается с ростом γ при $\gamma > \gamma_{cr}$.

Рассмотрим в области магнитного ФП второго рода две окрестности.

1. $T \leq T_C < T_{tr}$, $\gamma \leq 0.7\gamma_{cr}$, $B > 0$. Из уравнения (7) при $H = 0$ имеем

$$m^2 = -\frac{A}{B} = \frac{T_C - T}{BT}. \quad (8)$$

Для разности значений намагниченности из выражения (8) получим

$$m^2(0) - m^2(P) = \frac{2}{3} \frac{s(s+1)}{kTB} \frac{\gamma P}{K}. \quad (9)$$

При $T = T_C$ и $H \neq 0$ имеем

$$m = \left(\frac{1}{B} \frac{s+1}{3s} \right)^{1/3} \left(\frac{2\mu s H}{kT_C} \right)^{1/3}. \quad (10)$$

2. Окрестность трикритической точки $T \leq T_C$, $\gamma = \gamma_{cr}$, $B = 0$:

$$m^2 = \left(-\frac{A}{C} \right)^{1/2} = \left(\frac{T_C - T}{CT} \right)^{1/2} \quad \text{при } H = 0, \quad (11)$$

$$m = \left(\frac{1}{C} \frac{s+1}{3s} \right)^{1/5} \left(\frac{2\mu s H}{kT_C} \right)^{1/5} \quad \text{при } T = T_C, \quad H \neq 0. \quad (12)$$

Равенства (8) и (10) показывают, что с ростом γ ($\gamma \leq 0.7\gamma_{cr}$) намагниченность увеличивается при фиксированных значениях $T - T_C$ и H из-за уменьшения коэффициента B . Температурная и полевая зависимости в теории среднего поля описываются критическими индексами $\delta = 3$, $\beta = 1/2$. В трикритической точке ($\gamma = \gamma_{cr}$) $\delta = 5$, $\beta = 1/4$.

Вообще говоря, формулы (8), (10)–(12) хорошо известны, за исключением явной зависимости m от γ и других физических величин [18]. При $0.7\gamma_{cr} \leq \gamma \leq \gamma_{cr}$ простой зависимости намагниченности от температуры и магнитного поля получить не удастся. Можно лишь предположить, что в этой области с ростом γ происходит (непрерывное) изменение критических индексов от значений $\delta = 3$, $\beta = 1/2$ до $\delta = 5$, $\beta = 1/4$. Как будет показано ниже, формулы (8), (10)–(12) можно использовать для численных оценок изменения энтропии при приложении и снятии магнитного поля.

В области магнитного ФП первого рода ($\gamma > \gamma_{cr}$, $B < 0$) при $H = 0$ из уравнения (7) для намагниченности в точке T_C^1 магнитного ФП первого рода и для T_C^1 можно получить

$$m^2 = -\frac{3}{4} \frac{B}{C} \approx \frac{1}{4B_0} \left(\frac{\gamma^2 - \gamma_{cr}^2}{\gamma_{cr}^2} \right), \quad (13)$$

$$T_C^1 \approx T_C \left[1 + \frac{1}{16} \left(\frac{\gamma^2 - \gamma_{cr}^2}{\gamma \gamma_{cr}} \right)^2 \right]. \quad (14)$$

В отличие от магнитного ФП второго рода, ФП первого рода имеет место в интервале магнитных полей от нуля до H_{cr} . В критической точке (T_{cr}, H_{cr}) при $P = \text{const}$ кривая магнитного ФП первого рода оканчивается, и эта точка аналогична критической точке газ–жидкость. Для величин, характеризующих ФП первого рода в магнитном поле, выполняются следующие приближенные соотношения:

$$H_{cr} = \frac{9}{25} \frac{kT_C}{(s+1)\mu} \frac{B^2}{C} m_{cr}, \quad (15)$$

$$m_{cr} = \left(-\frac{3}{10} \frac{B}{C} \right)^{1/2},$$

$$T_{cr} = T_C \left(1 + \frac{9}{20} \frac{B^2}{C} \right) \approx T_C \left[1 + \frac{3}{20} \left(\frac{\gamma^2 - \gamma_{cr}^2}{\gamma^2} \right)^2 \right], \quad (16)$$

а для линии ФП первого рода на плоскости (H, T) [19] —

$$H = H_{cr} \frac{T - T_C^1}{T_{cr} - T_C^1}. \quad (17)$$

Формулы (13)–(17) дают правильный порядок величины, и оценки, полученные с их помощью, отличаются от результатов расчета по точным формулам (1), (2) на несколько десятков процентов.

На рис. 6 показано, как изменяется температурная зависимость намагниченности ферромагнетика $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ при постепенном увеличении параметра γ/γ_{cr} от нуля до значений, больших единицы, при неизменных величине спина, температуре T_C^0 и модуле упругости K . Приведенные результаты подтверждают следующие качественные выводы, которые можно сделать относительно того, как изменяются свойства ферромагнетика при переходе через границу, разделяющую области магнитных ФП второго и первого рода (см. формулы (5)–(17)).

1. С увеличением магнитоупругого взаимодействия намагниченность при $T = \text{const}$ ($T \leq T_C$) возрастает и температурная зависимость намагниченности в окрестности T_C становится более резкой.

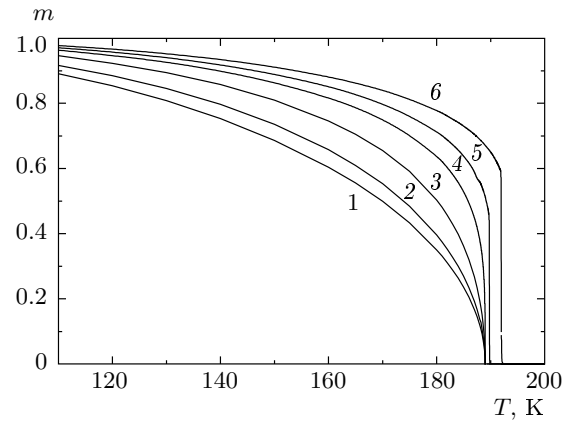


Рис. 6. Расчет зависимости $m(T)$ ферромагнетика $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ при разных значениях константы магнитоупругого взаимодействия: $\gamma/\gamma_{cr} = 0$ (1), 0.5 (2), 0.8 (3), 1.0 (4), 1.1 (5), 1.2 (6)

Это связано с уменьшением коэффициента B в формуле (8), а также с изменением критического показателя β .

2. В отсутствие давления значение T_C не изменяется при $\gamma \leq \gamma_{cr}$ и возрастает с увеличением γ при $\gamma \geq \gamma_{cr}$. Как следует из выражения (17), температура магнитного ФП первого рода растет и при увеличении магнитного поля в интервале температур от T_C^1 ($H = 0$) до T_{cr} .

3. Рост магнитной восприимчивости также имеет место при увеличении постоянной γ . Этот вывод можно сделать из анализа выражений (10) и (12). Он подтверждается и непосредственным расчетом магнитной восприимчивости [16].

Перейдем к обсуждению влияния магнитоупругого взаимодействия на величину магнитоупругих эффектов. На рис. 7 показаны результаты расчета температурной зависимости изменения энтропии в магнитном поле при различных значениях отношения γ/γ_{cr} . Расчет проведен по формулам (1)–(4). Численные значения всех физических величин (за исключением γ), которые входят в расчетные формулы, приняты такими же, как для ферромагнетика $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$. Как видно, максимальное значение изменения энтропии и пропорционального ей адиабатического изменения температуры наблюдается в точке Кюри. Из результатов расчета следует сильная зависимость величины магнитокалорического эффекта от постоянной магнитоупругого взаимодействия. Максимальное изменение в точке Кюри составляет

$$S(0) - S(H) = \Delta S_{max} = \frac{3sNkm^2}{2(s+1)}$$

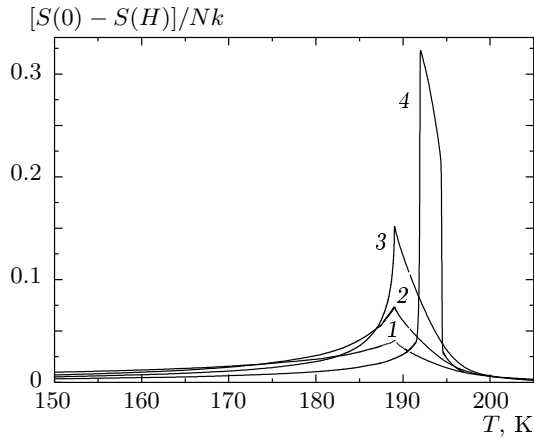


Рис. 7. Изменение формы кривой температурной зависимости магнитокалорического эффекта ферромагнетика при переходе из области магнитного ФП второго рода в область переходов первого рода при $H = 10$ кЭ и $\gamma/\gamma_{cr} = 0$ (1), 0.8 (2), 1.0 (3), 1.2 (4)

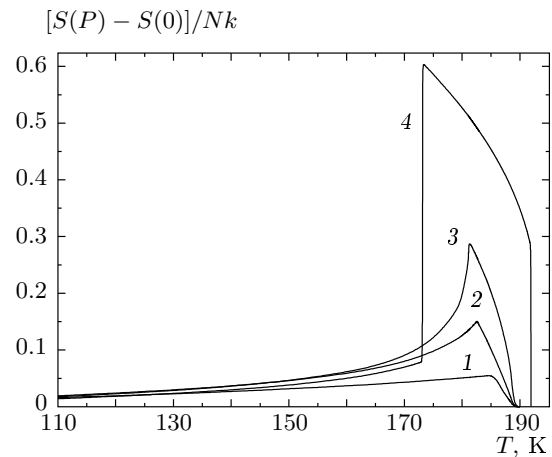


Рис. 8. Схематический расчет температурной зависимости барокалорического эффекта в ферромагнетике при магнитном ФП первого и второго рода: $P = 0.25$ ГПа, $\gamma/\gamma_{cr} = 0.5$ (1), 0.8 (2), 1.0 (3), 1.2 (4)

(см. формулу (5)). Рост этой величины с увеличением постоянной γ для кривых 1–3 на рис. 7 объясняется тем, что намагниченность при $T = T_C$ и $H = \text{const}$ увеличивается при приближении к трикритической точке. Так, согласно выражениям (10) и (12), намагниченность при $T = T_C$, $H = 1$ Тл различается в два раза при значениях $\gamma = 0$ и $\gamma = \gamma_{cr}$, что приводит к четырехкратному увеличению ΔS_{max} , как видно из рис. 7.

В области магнитного ФП первого рода ΔS_{max} также растет с ростом γ . Это происходит потому, что величина «скачка» намагниченности при ФП первого рода заметно превосходит значение намагниченности в трикритической точке при $H = 1$ Тл и увеличивается с ростом γ . Соответствующую оценку можно получить, используя формулы (12) и (13).

Таким образом, причиной, обуславливающей сильное влияние магнитоупругого взаимодействия на величину магнитокалорического эффекта, является зависимость от этого взаимодействия восприимчивости ферромагнетика по отношению к магнитному полю. Увеличение магнитной восприимчивости для области магнитного ФП первого рода имеет тот смысл, что магнитное поле переводит в ферромагнитное состояние образец, который при $H = 0$ имеет нулевую намагниченность, т.е. магнитное поле вызывает фазовый переход парамагнетик–ферромагнетик. Хотелось бы обратить внимание на то, что увеличение восприимчивости имеет место в довольно узком температурном ин-

тервале вокруг T_C (см. рис. 7), а для магнитных ФП первого рода большое значение ΔS наблюдается в интервале температур, где сравниваются значения энтропии разных фаз ($T_C^1(0) \leq T \leq T_C^1(H)$).

На рис. 8 показаны результаты расчета изменения энтропии при приложении и снятии давления. Расчет проведен по формулам (1)–(4) для тех же значений параметров, что и во всех других случаях. Для области магнитного ФП второго рода при барокалорическом эффекте, в отличие от магнитокалорического, максимальные значения ΔS наблюдаются при разных температурах Кюри (ср. рис. 7 и 8), которые зависят от давления и отличаются друг от друга при разных значениях γ и постоянном давлении. Хорошее представление о причине увеличения ΔS_{max} с ростом γ дают формулы (5) и (9). Используя их, при $T = T_C(P)$ получим

$$\Delta S_{max} = \begin{cases} S(P) - S(0) = Nk \frac{s^2}{B} \frac{\gamma P}{kT_C K}, & \gamma \leq 0.7\gamma_{cr}, \\ Nk \left(\frac{3s^3}{2(s+1)C} \right)^{1/2} \left(\frac{\gamma P}{kT_C K} \right)^{1/2}, & \gamma = \gamma_{cr}. \end{cases} \quad (18)$$

Расчет по формулам (18) дает оценку, которая согласуется с результатами, показанными на рис. 8, с точностью в несколько процентов. Обращает на себя внимание тот факт, что при относительно небольшом давлении можно получить ту же самую величину ΔS_{max} , как и при магнитных полях в несколько тесла. Чтобы сравнить численные значения ΔS на рис. 4 и 5 со значениями этой величины на рис. 7 и 8, нужно умножить данные рис. 7 и 8 на множитель Nk/ρ ($\rho = 7.24$ г/см³ — плотность массы), равный в нашем случае 115.7 Дж/кг·К.

Как следует из выражений (5), (10) и (12), максимальное значение ΔS при магнитокалорическом эффекте пропорционально различным степеням отношения зеемановской и обменной энергий. В то же время, согласно формулам (18), величина ΔS_{max} при барокалорическом эффекте определяется отношением энергии магнитоупругого взаимодействия ($\gamma\omega = \gamma P/K$) к обменной энергии (kT_C).

Таким образом, с увеличением γ растут максимальные значения $\Delta T_{ad} \propto \Delta S_{max}$ при магнито- и барокалорическом эффектах и изменяются функциональные зависимости этих эффектов от магнитного поля и давления.

Результаты, полученные в нашей статье, можно экспериментально проверить на системе сплавов $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$. В этой системе с ростом концентрации атомов железа в интервале $0.89 > x \geq 0.83$ наблюдается изменение рода магнитного ФП со второго на первый [7]. Трикритическая точка соответствует составу $x \approx 0.85$ – 0.86 . В настоящее время, однако, нет достаточных экспериментальных данных по этой системе сплавов, чтобы проверить наши расчеты. Качественно же наш вывод об увеличении ΔS_{max} при изменении рода магнитного ФП согласуется с экспериментальными результатами, полученными в работе [20], где наблюдали увеличение ΔS_{max} примерно в шесть раз с ростом x от 0.8 до 0.88. Для уточнения количественных расчетов по формулам (1)–(4) необходимо знать точное значение модуля сжатия и его температурную зависимость. Это позволит оценить вклад последнего слагаемого в энтропию (4), которым мы пренебрегли.

Работа выполнена по плану РАН (тема № 01.2.006.13394, шифр «Импульс») при частичной поддержке Государственного контракта № 02.518.11.7026.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. M. Tishin, in *Handbook of Magnetic Materials*, Vol. 12, ed. by K. H. J. Bushow, Elsevier Sci. Publ., Amsterdam (1999), p. 395.
2. V. K. Pecharsky, K. A. Gshneider, A. O. Pecharsky, and A. M. Tishin, *Phys. Rev. B* **64**, 144406 (2001).
3. Э. З. Валиев, *ФММ* **104**, 12 (2007).
4. Э. З. Валиев, в сб. *Труды международного симпозиума «Среды со структурным и магнитным упорядочением» (Multiferroics-2007)*, Ростов-на-Дону (2007), с. 52.
5. C. P. Bean and D. C. Rotbell, *Phys. Rev.* **126**, 104 (1962).
6. A. Fujita, S. Fujieda, K. Fukamishi et al., *Phys. Rev. B* **65**, 014410 (2001).
7. A. Fujita, Y. Akamatsu, and K. Fukamishi, *J. Appl. Phys.* **85**, 4756 (1999).
8. A. Fujita, S. Fujieda, Y. Hasegawa, and K. Fukamishi, *Phys. Rev. B* **67**, 104416 (2003).
9. K. A. Muller, F. Fauth, S. Fisher et al., *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1056 (1998).
10. H. Yamada and T. Goto, *Phys. Rev. B* **68**, 184417 (2003).
11. P. J. von Ranke, N. A. de Oliveira, and S. Gama, *J. Magn. Magn. Mat.* **277**, 78 (2004).
12. V. S. Amaral and J. S. Amaral, *J. Magn. Magn. Mat.* **272–276**, 2104 (2004).
13. P. J. von Ranke, S. Gama, A. A. Caelho et al., *Phys. Rev. B* **73**, 014415 (2006).
14. J. D. Zou, B. G. Shen, and J. R. Sun, *J. Phys: Condens. Matter* **19**, 196220 (2007).
15. N. A. de Oliveira and P. J. von Ranke, *Phys. Rev. B* **77**, 214439 (2008).
16. E. Z. Valiev and A. Z. Menshikov, *J. Magn. Magn. Mat.* **46**, 199 (1984).
17. Э. А. Завадский, В. И. Вальков, *Магнитные фазовые переходы*, Наук. думка, Киев (1980).
18. Ю. А. Изюмов, В. Н. Сыромятников, *Фазовые переходы и симметрия кристаллов*, Наука, Москва (1984).
19. Э. З. Валиев, Ф. С. Шеметьев, *ФММ* **102**, 139 (2006).
20. F. X. Hu, B. G. Shen, Z. H. Cheng, and Y. Rao, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 3675 (2001).