

537.038.5

**МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ
МАГНЕТИКАХ****А. С. Андреев, К. П. Белов, С. А. Никитин,
А. М. Тишин**

(Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова)

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	553
2. Магнитокалорические эффекты в редкоземельных ферримагнетиках (ферритах-гранатах и интерметаллидах)	554
3. Магнитокалорические эффекты в редкоземельных металлах и их сплавах	560
4. Перспективы технических приложений	574
Список литературы	578

1. Введение. При воздействии на вещество магнитного поля, вследствие изменения его магнитного состояния и, следовательно, внутренней магнитной энергии, обратимо выделяется или поглощается тепло. При адиабатических условиях, например при быстрых включениях или выключениях магнитного поля, выделение или поглощение тепла проявляется как повышение или понижение температуры. Это явление называют магнитокалорическим эффектом (МКЭ). Как будет показано ниже, МКЭ обусловлен изменением энтропии магнитной подсистемы. МКЭ привлекают внимание как физиков, так и инженеров; физиков с точки зрения использования их для изучения взаимодействий и изменений магнитных структур в магнетиках, а инженеров — с точки зрения создания новых приборов и холодильных устройств.

В магнитоупорядоченных веществах различают МКЭ, обусловленные: 1) парапроцессом (изменением обменной энергии), 2) процессом вращения вектора \mathbf{I}_s (изменением энергии магнитной анизотропии). Первый из них был открыт в 1918 г. Вейссом и Пиккардом [1] в никеле при температурах вблизи точки Кюри T_c , где он в соответствии с термодинамической формулой

$$\Delta T = - \frac{T}{C_{P,H}} \left(\frac{\partial I}{\partial T} \right)_{P,H} \Delta H \quad (1.1)$$

достигает наибольших значений (для Ni порядка ~ 1 К в поле 10^4 Э), так как вблизи T_c производная $(dI/dT)_{P,H}$ имеет наибольшую величину.

Второй, более тонкий эффект впервые наблюдал в 1939 г. Киренский [2]. Он установил, что при быстром повороте монокристаллического никелевого шарика в магнитном поле $H=H_s$, т. е. другими словами, при адиабатическом изменении направления вектора \mathbf{I}_s относительно кристаллографических осей, возникает изменение температуры порядка 10^{-3} К (при $T \approx 78$ К). Этот эффект в кубическом монокристалле

описывается формулой [3]

$$\Delta T = \frac{T}{C_{P,H}} \left(\frac{\partial K_1}{\partial T} \right)_{P,H} \Delta \sum_{i \neq j} S_i^2 S_j^2, \quad (1.2)$$

где K_1 — константа магнитной кристаллографической анизотропии. Из формулы следует, что если изменяются величины направляющих косинусов S_i и S_j вектора \mathbf{I}_s в кристалле, то в нем возникает изменение температуры. Этот эффект становится осязаемым при низких температурах, при которых производная $(\partial K_1 / \partial T)_{P,H}$ для Ni достигает больших значений.

В магнитоупорядоченных веществах, помимо обратимых МКЭ, возникают магнитотепловые эффекты, сопутствующие необратимым процессам смещения доменных границ и необратимому вращению вектора намагничивания, а также магниторелаксационным явлениям (магнитной вязкости). Эти тепловые эффекты обязаны своим происхождением потерям энергии при намагничивании, и их иногда называют необратимыми МКЭ. При одном цикле изменения магнитного поля в большинстве магнитоупорядоченных веществ они дают очень малое ΔT [40]. Следует отметить, что в редкоземельных металлах и их сплавах гистерезисные необратимые эффекты проявляются в основном в области перехода антиферромагнетизм — ферромагнетизм, где петля гистерезиса расширяется. В области малых полей петля гистерезиса весьма узкая, поэтому величина МКЭ, измеряемая при изменении поля от 0 до H , в редкоземельных металлах и их сплавах остается практически постоянной при повторяющихся циклах включения и выключения поля.

2. Магнитокалорические эффекты в редкоземельных ферритмагнетиках (ферритах-гранатах и интерметаллидах). В настоящем разделе будут рассмотрены МКЭ, возникающие в редкоземельных ферритах-гранатах и интерметаллидах при их намагничивании.

В ферритмагнетиках поведение МКЭ заметно отличается от того, которое наблюдается в ферромагнетиках. На рис. 1 по данным работ [4, 5] приведены для сравнения кривые температурной зависимости МКЭ в поле 16 кЭ для поликристаллических ферритов-гранатов Y и Gd, а также для феррита-шпинели $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2,5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{Cr}_2\text{O}_3$.

Из рис. 1 видно, что МКЭ для феррита-граната иттрия во всей исследованной области температур положителен и вблизи T_c имеет максимум, характерный для магнитоупорядоченных веществ. При понижении температуры эффект монотонно уменьшается. Температурную зависимость МКЭ можно рассчитать на основе формулы (1.1), если учесть, что феррит-гранат иттрия ведет себя как обычный ферромагнетик (он имеет нормальную «вейссовскую» кривую $I_s(T)$, так как обе его железные подрешетки a и d можно рассматривать как одну «результующую» подрешетку). Максимум МКЭ в точке Кюри как отмечалось выше, объясняется тем, что вблизи T_c производная от намагниченности по температуре достигает максимума.

Кривая МКЭ для феррита-граната гадолиния (см. рис. 1) носит более сложный характер. Это усложнение связано с влиянием гадолиниевой подрешетки на тепловое состояние феррита. Данный феррит имеет точку магнитной компенсации T_k вблизи комнатной температуры ($T_k=285$ К). При этой температуре знак МКЭ изменяется с положительного на отрицательный, а затем, при дальнейшем повышении температуры, в интервале от T_k до T_c опять становится положительным и достигает максимума в T_c^*). Объяснение этого явления было дано в работе

*) Несколько ранее [6] наблюдалось изменение знака МКЭ в точке магнитной компенсации в шпинели NiCrFeO_4 .

[7] и более детально было разобрано на основе метода молекулярного поля в работах [8, 9]. Изменение знака МКЭ в T_k связано с магнито-подрешеточным строением ферритов; каждая из магнитных подрешеток дает свой, характерный вклад в результирующий МКЭ феррита. Различие вкладов подрешеток в МКЭ особенно ярко проявляется в редкоземельных ферритах-гранатах. Рассмотрим этот вопрос для феррита-граната гадолиния. Количество тепла, выделяемого за счет МКЭ, аддитивно

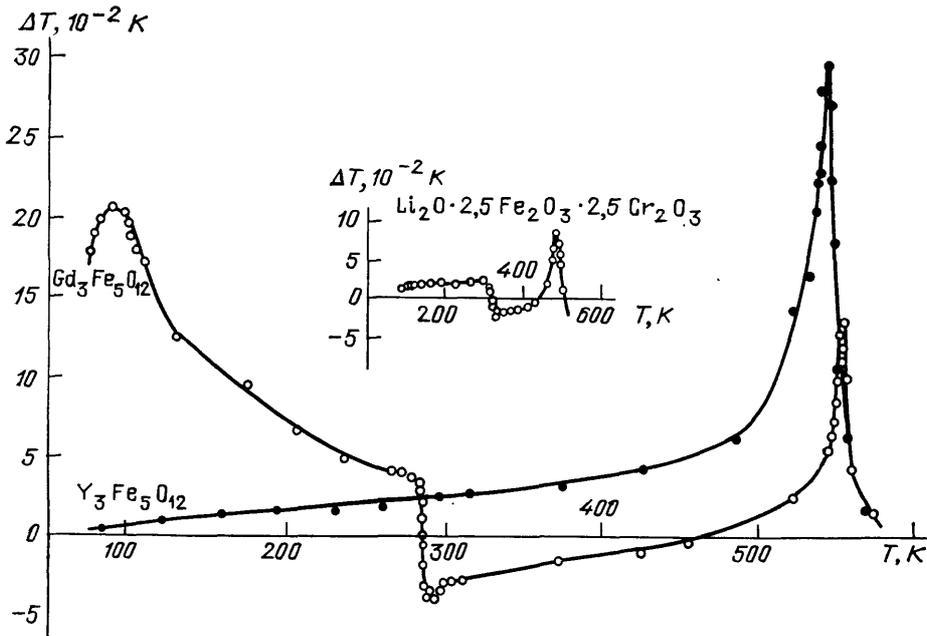


Рис. 1. Магнитокалорический эффект ферритов-гранатов иттрия, гадолиния и феррита-шпинели $Li_2 \cdot 2,5Fe_2O_3 \cdot 2,5Cr_2O_3$ в магнитном поле 16 кЭ

складывается из количества тепла, выделяемого в подрешетке ионов железа ΔQ_{Fe} и подрешетке ионов гадолиния ΔQ_{Gd} :

$$\Delta Q = \Delta Q_{Fe} + \Delta Q_{Gd}.$$

При этом количество тепла, выделяемого в железной подрешетке, равно

$$\Delta Q_{Fe} = -T \left(\frac{\partial I_{Fe}}{\partial T} \right)_{P,H} \Delta H. \quad (2.1)$$

Количество тепла, выделяемого в гадолиниевой подрешетке, равно

$$\Delta Q_{Gd} = -T \left(\frac{\partial I_{Gd}}{\partial T} \right)_{P,H} \Delta H, \quad (2.2)$$

где I_{Fe} и I_{Gd} — намагниченности железной и гадолиниевой подрешеток. (В этих соотношениях I_{Fe} , I_{Gd} и H фигурируют как векторные величины.) Из нейтронографических данных следует [16, 55—57], что намагниченности I_{Fe} и I_{Gd} направлены противоположно друг другу, причем при $T < T_k$ $I_{Gd} > I_{Fe}$, а при $T > T_k$ $I_{Gd} < I_{Fe}$. При включении магнитного поля при температурах ниже T_k знак ΔQ_{Gd} будет положительным, поскольку вектор I_{Gd} будет совпадать с направлением H , а знак ΔQ_{Fe} — отрицательным, так как вектор I_{Fe} направлен против H . Выше T_k , наоборот, ΔQ_{Gd} будет иметь отрицательный знак, а ΔQ_{Fe} — положительный.

Физическая причина изменения знака МКЭ при переходе в T_k состоит в том, что в подрешетке Gd при $T < T_k$ происходит парапроцесс «ферромагнитного» типа (поле \mathbf{H} уменьшает S_M —магнитную энтропию), тогда как в области $T > T_k$, где векторы \mathbf{I}_{Gd} и \mathbf{H} антипараллельны, возникает парапроцесс «антиферромагнитного» типа [7, 10, 11] (поле \mathbf{H} увеличивает S_M). В подрешетке Fe, наоборот, при $T < T_k$ возникает парапроцесс «антиферромагнитного» типа, а в области $T > T_k$ —«ферромагнитного» типа. Однако парапроцесс в подрешетке Gd протекает более интенсивно, чем в подрешетке Fe, поэтому поведение МКЭ в области T_k почти полностью определяется подрешеткой Gd.

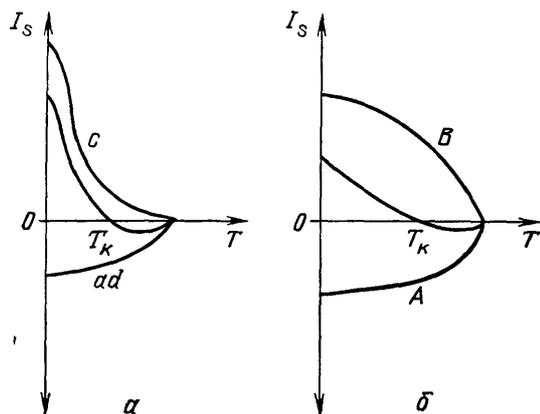


Рис. 2. Схематические кривые подрешеточных намагниченностей в функции температуры для гадолиниевого феррита-граната (а) и феррита-шпинели лития (б)

Рассмотрим теперь более подробно поведение МКЭ в области $T < T_k$. На рис. 2, а приведены схематические кривые подрешеточных намагниченностей для гадолиниевого подрешетки (кривая С) и «результатирующей» железной подрешетки (кривая ad) [10]. Согласно [10] сильно «размытый» характер кривой $I_{Gd}(T)$ объясняется тем, что на ионы Gd^{3+} действует более слабое обменное поле (в основном обменное поле железной подрешетки), чем между ионами железа. Из этого следует, что подсистема ионов Gd^{3+} при

низких температурах находится в значительной степени в разупорядоченном состоянии и в ней при наложении внешнего поля будет возникать большой парапроцесс и, следовательно, большой МКЭ, так как производная dI_{Gd}/dT будет велика (см. (2.2)). Другими словами, в гадолиниевой подрешетке при низких температурах происходит большое изменение магнитной энтропии $-\Delta S_M$ при наложении поля.

Так как при адиабатическом процессе сумма магнитной энтропии S_M и энтропии кристаллической решетки $S_{реш}$ является постоянной величиной:

$$S_M + S_{реш} = \text{const}, \quad (2.3)$$

то, согласно этому условию, возрастает $S_{реш}$, т. е. в гадолиниевой подрешетке возникает большой положительный МКЭ. Наоборот, «результатирующая» железная подрешетка имеет кривую $I_{Fe}(T)$ «вейссовского» типа (на рис. 2, а, кривая ad). При температурах ниже точки Кюри изменение с полем S_M в последней будет небольшим, и, соответственно, выделяемое количество теплоты ΔQ_{Fe} будет также невелико, так как производная dI_{Fe}/dT будет значительно меньше dI_{Gd}/dT (см. формулы (2.1) и (2.2)). Таким образом, в Gd-феррите-гранате в области низких температур (и в районе T_k) суммарный МКЭ определяется почти полностью составляющей ΔQ_{Gd} .

Отметим еще одну особенность на рис. 1, а именно, что при температуре 90 К наблюдается максимум МКЭ. Этот максимум приходится на так называемую «низкотемпературную точку» — T_n , в которой происходит резкое изменение магнитного порядка в подрешетке Gd. Существование ее было предсказано и экспериментально обосновано в работах [9—11].

На рис. 1 (на вставке) приведены данные [4] измерений МКЭ для феррита-шпинели лития, который обладает точкой магнитной компенсации T_k . Видно, что здесь также наблюдается изменение знака МКЭ при переходе T_k . Однако МКЭ в области низких температур невелик, и, в отличие от феррита-граната гадолиния, он обнаруживает тенденцию к уменьшению с понижением температуры. Это связано с тем, что в обеих подрешетках (А и В) этого феррита на магнитные ионы действуют сильные обменные поля и, следовательно, обе они имеют «вейссовские» кривые $I_A(T)$ и $I_B(T)$ (см. рис. 2, б), поэтому в них при наложении поля H возникает небольшой парапроцесс и соответственно небольшие величины ΔQ_A и ΔQ_B .

Путем замещения в гадолиниевом феррите-гранате ионов Fe^{3+} немагнитными ионами можно еще больше ослабить обменное поле, действующее на ионы Gd^{3+} , и создать условия для возникновения большого парапроцесса при низких температурах и, соответственно, больших величин МКЭ в гадолиниевой подрешетке. На рис. 3 приведены кривые

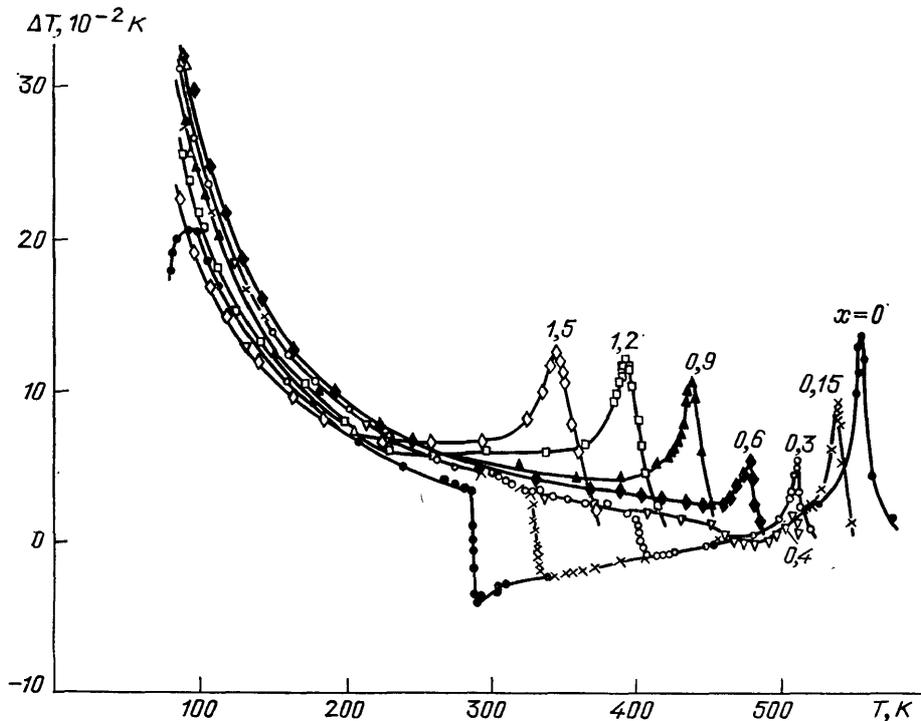


Рис. 3. Температурные зависимости магнитокалорического эффекта для замещенных ферритов-гранатов $Gd_3Ga_xFe_{5-x}O_{12}$ ($x=0-1,5$) в поле $H=16$ кЭ

МКЭ для системы $Gd_3Ga_xFe_{5-x}O_{12}$ при $0 \leq x \leq 1,5$ [12]. Видно, что в области низких температур МКЭ в 2–3 раза больше, чем в точках Кюри. В предельном случае — при полном замещении ионов Fe^{3+} ионами Ga^{3+} — получают антиферромагнитный галлат-гранат $Gd_3Ga_5O_{12}$. На рис. 4 приведены кривые МКЭ (по данным [63]). Видно, что в районе точки Нееля эффект достигает необычайно большой величины, что объясняется большим изменением магнитной энтропии S_M в полях 30–40 кЭ.

На рис. 5 приведены кривые температурной зависимости МКЭ в поле 16 кЭ для ферритов-гранатов тяжелых редкоземельных элементов [13]. Для ферритов-гранатов Tb, Dy, Ho и Er наблюдаются кривые $\Delta T(T)$, похожие на соответствующую кривую для $Gd_3Fe_5O_{12}$ (изменение

знака ΔT в районе их T_k и сильное возрастание положительного ΔT в области ниже T_k). Их низкотемпературные точки T_n лежат при более низких температурах.

В ферритах-гранатах Tm и Yb температуры магнитной компенсации находятся в области гелиевых температур, и особенности поведения МКЭ

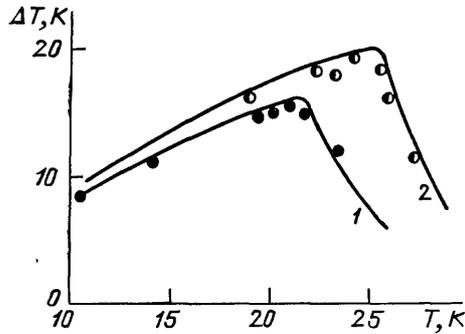


Рис. 4. Магнитокалорический эффект соединений $Gd_3Ga_5O_{12}$ в полях $H=32,6$ кЭ (1) и $46,5$ кЭ (2)

в этих ферритах до сих пор не изучены. Из работы [14], в которой измерялся МКЭ в этих ферритах в полях 110 кЭ, следует, что в области «гелиевых» температур он имеет отрицательный знак. Отметим, что в

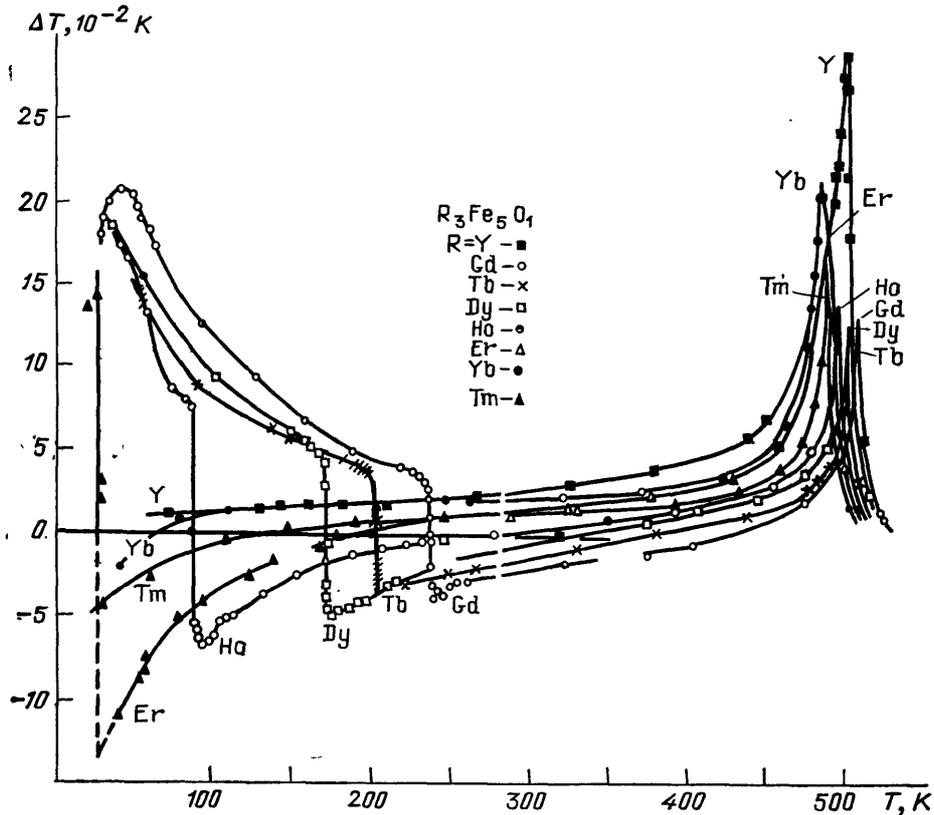


Рис. 5. Температурные зависимости магнитокалорического эффекта ферритов-гранатов Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb и Tm в поле $H=16$ кЭ

районе T_k в величину МКЭ может вносить вклад небольшой необратимый тепловой эффект [19], связанный с магнитным фазовым переходом I рода в поле вблизи T_k .

В работе [15] данные измерения МКЭ в гадолиниевом феррите были использованы для определения $H_{\text{эф2}}$ — эффективного поля, действующего со стороны железной подрешетки на ионы Gd^{3+} . Согласно [16] это поле может быть получено из соотношения

$$(\Delta T)_{Gd} = \frac{2S_2}{g_J J_2 C_p} H_{\text{эф2}} \chi_m H, \quad (2.4)$$

где S_2 — спин иона Gd^{3+} , $J_2 = S_2$, χ_m — молярная восприимчивость подрешетки Gd, C_p — теплоемкость. Из формулы (2.4) найдено для $Gd_3Fe_5O_{12}$ значение $H_{\text{эф2}} = 258$ кЭ, а для $Gd_3Ga_{0,3}Fe_{4,7}O_{12}$ $H_{\text{эф2}} = 232$ кЭ, что согласуется со значениями для $H_{\text{эф2}}$, полученными из магнитных данных.

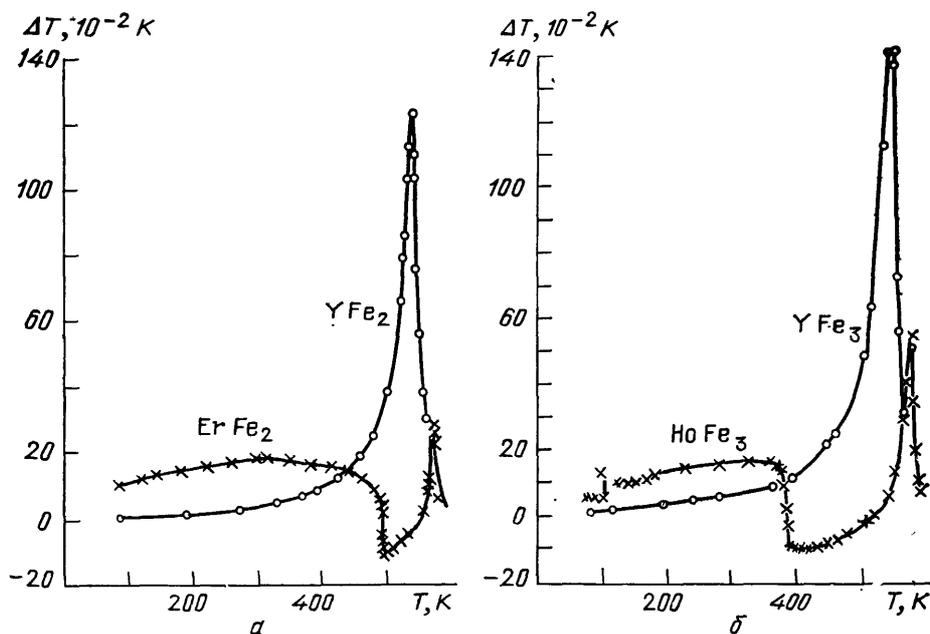


Рис. 6. Температурные зависимости магнитокалорического эффекта для соединений YFe_2 , $ErFe_2$ (a) и YFe_3 , $HoFe_3$ (б) в поле 15,8 кЭ

В работах [17, 18] был исследован МКЭ в интерметаллических соединениях $TbFe_2$, $ErFe_2$, $HoFe_3$, а также YFe_2 и YFe_3 . На рис. 6 дана температурная зависимость МКЭ для соединений $ErFe_2$, $HoFe_2$, YFe_3 и YFe_3 ($H = 15,8$ кЭ). В YFe_2 и YFe_3 , которые вследствие того, что иттрий не имеет магнитного момента, ведут себя в отношении МКЭ как обычные ферромагнетики и имеют только максимум ΔT в точке Кюри. Соединения $ErFe_2$ и $HoFe_3$ являются двухподрешеточными ферримагнетиками, обладающими точками компенсации, расположенными выше комнатных температур. МКЭ вблизи T_c обнаруживает в этих соединениях поведение, аналогичное ферриту-гранату гадолиния: при нагревании образца знак МКЭ меняет знак с положительного на отрицательный при $T = T_c$. Из-за того, что в редкоземельных подрешетках этих соединений действует сильное обменное поле [18, 19] ($H_{\text{эф}} \sim 10^8$ Э), изменение магнитной энтропии в поле при температурах $T < T_c$ в них меньше, чем в редкоземельных ферритах-гранатах. Эти соединения в отношении МКЭ ведут себя приблизительно так же, как феррит-шпинель лития.

В заключение данного раздела отметим, что измерения МКЭ широко используются в лабораторной практике для определения температур магнитных фазовых переходов, при которых этот эффект достигает мак-

симума или изменяет знак. В табл. I даны значения температур Кюри T_C , точек магнитной компенсации T_K а также величина МКЭ при $T=T_C$ в редкоземельных магнетиках.

3. Магнитокалорические эффекты в редкоземельных металлах и их сплавах. При измерении МКЭ в редкоземельных металлах и сплавах весьма важно проводить измерения этого эффекта в достаточно сильных магнитных полях, превышающих эффективные поля магнитной анизотропии и критические магнитные поля, при которых происходит разрушение антиферромагнитных спиральных структур, существующих в большинстве этих металлов и сплавов. Это вызывает необходимость использования сверхпроводящих соленоидов, позволяющих создавать магнитные поля 50—80 кЭ.

Таблица I. Значения температур Кюри T_C и магнитной компенсации T_K в редкоземельных соединениях, определенные из измерения магнитокалорического эффекта, а также величина магнитокалорического эффекта при $T=T_C$

Соединение	T_C , К	T_K , К	ΔT , К, при $T=T_C$
$Gd_3Ga_xFe_{5-x}O_{12}$			
$x = 0,3$	511	402	0,05 [12], 16 кЭ
$x = 0,4$	507	472	0,02 [12], 16 кЭ
$x = 0,9$	438	—	0,41 [12], 16 кЭ
$x = 1,5$	344	—	0,13 [12], 16 кЭ
$x = 5,0$	—	—	20,5 [63], 46,5 кЭ
$R_3Fe_5O_{12}$			
$R = Y$	545	—	0,28 [13], 16 кЭ
$R = Gd$	556	286	0,14 [13], 16 кЭ
$R = Tb$	548	250	0,12 [13], 16 кЭ
$R = Dy$	547	220	0,13 [13], 16 кЭ
$R = Ho$	535	140	0,14 [13], 16 кЭ
$R = Er$	535	80	0,18 [13], 16 кЭ
$R = Yb$	530	5	0,22 [13, 19], 16 кЭ
$R = Tm$	536	5	0,15 [13, 19], 16 кЭ
$TbFe_2$	695	—	0,7 [17, 18], 15,8 кЭ
$ErFe_2$	575	490	0,3 [17, 18], 15,8 кЭ
$HoFe_3$	574	389	0,57 [17, 18], 15,8 кЭ
YFe_2	535	—	1,25 [17, 18], 15,8 кЭ
YFe_3	535	—	1,43 [17, 18], 15,8 кЭ
$Dy_3Al_5O_{12}$	$T_N = 2,54$	—	18 [63], 20 кЭ

При измерении МКЭ обычно используется метод, предложенный Вейссом с сотрудниками [1]. Образец помещается между полюсами магнита, и при быстрых включениях и выключениях электромагнита производятся при адиабатических условиях измерения температуры образца. Этот метод использовался нами при измерениях МКЭ в полях до 16 кЭ. Для измерения в сильных магнитных полях ($H > 16$) кЭ, создаваемых сверхпроводящим соленоидом, данный метод измерения оказывается непригодным. Время, необходимое для установления заданного поля с помощью электромагнита, составляет всего несколько секунд. Однако время, необходимое для установления заданного поля, создаваемого сверхпроводящим соленоидом, может составлять несколько минут. В течение этого промежутка времени происходит заметное рассеяние количества тепла, которое возникает в образце за счет МКЭ. Поэтому измерения МКЭ в сильных магнитных полях проводились следующим образом [65]. Перед началом измерений образец помещался в об-

ласть, где поле отсутствует. После того, как в соленоиде устанавливалось поле заданной величины, в него с максимально допустимой скоростью вводился образец. Измерение температуры образца производилось в тот момент, когда он фиксировался в центре соленоида. Измерения МКЭ производились на образцах, имеющих форму цилиндра диаметром 5–6 мм и длиной 10–12 мм, либо на дисках диаметром ~5 мм и толщиной около 3 мм. Для измерения температуры использовалась термопара медь — железо — медь. Используемая схема стабилизации температуры позволяла поддерживать температуру образца с точностью $1 \cdot 10^{-1}$ К. МКЭ измерялся в магнитных полях до 60 кЭ в области температур 20–300 К. Анализ ошибок измерения показал, что точность измерения МКЭ составляла 8–15% (в зависимости от величины МКЭ).

Магнитные структуры, максимальное критическое поле разрушения геликоидального антиферромагнитного упорядочения ($H_{кр})_{max}$ и величина МКЭ при температуре магнитного упорядочения для тяжелых редкоземельных металлов и ряда их сплавов, обсуждаемых в данном разделе работы, представлены в табл. II.

На рис. 7 приведены кривые МКЭ для поликристаллического Gd в полях до 70 кЭ [16, 41, 64]. В области T_c величина ΔT значительно больше соответствующего эффекта в Ni. В районе температур 200–230 К в этом металле имеет место переход спиновой переориентации, который в данном случае является переходом II рода. Однако ему сопутствует слабое изменение величины МКЭ.

На рис. 8 по данным работы [20] приведены кривые магнитокалорического эффекта для поликристаллических металлов: Tb, Dy, Ho, Er и Tm. МКЭ измерялся в поле сверхпроводящего соленоида ($H=60,2$ кЭ). Видно, что кривые $\Delta T(T)$ для Dy, Ho, Er и Tm имеют очень сложный характер. При интерпретации этих кривых необходимо иметь в виду, что в металлах Tb, Dy, Ho, Er и Tm при изменении температуры возникают магнитные фазовые переходы [16, 19]: ферромагнетизм — геликоидальный антиферромагнетизм (при $T=\Theta_1$) и геликоидальный антиферромагнетизм — парамагнетизм (при $T=\Theta_2$). Первый из них является переходом I рода и сопровождается необратимым тепловым эффектом (скрытой теплотой).

На рис. 9, а в качестве примера приведена схема расположения векторов намагниченности I_s по отношению к гексагональной оси c в диспрозии. Эта схема соответствует геликоидальной антиферромагнитной структуре, которая по нейтронографическим данным существует в диспрозии в отсутствие магнитного поля в интервале температур $\Theta_1 \div \Theta_2$ (85–178 К) [16, 58]. В пределах одной базисной плоскости атомные магнитные моменты упорядочиваются ферромагнитно с результирующей намагниченностью I_s . При переходе от одной базисной плоскости к другой вектор I_s поворачивается на постоянный угол α . Во внешнем поле $H > H_{кр}$, направленном вдоль оси легкого намагничивания — оси a , эта структура разрушается, в результате чего индуцируется ферромагнетизм. Температура $\Theta_1(H)$ смещается в сторону более высоких температур при возрастании поля. На рис. 9, б схематически показано изменение кривых $I_s(T)$ и $I(H)$ в интервале $\Theta_1 \div \Theta_2$. Следует отметить, что температурная зависимость величины критического поля $H_{кр}$ имеет сложный характер (рис. 9, б). Кривые $I_s(T)$ и $I(H)$ носят скачкообразный характер, так как переход в Θ_1 есть переход I рода, тогда как переход в Θ_2 (разрушение магнитного порядка) есть магнитный фазовый переход II рода. В металле Tb температура Θ_1 (219 К) близко расположена к Θ_2 (230 К) и $H_{кр}$ очень мало по величине (~200 Э). Поэтому разрушение геликоидальной магнитной структуры в этом металле почти не сказывается на характере кривой $\Delta T(T)$, снятой в поле $H=60,2$ Э; вид этой кривой для Tb такой же, как и для Gd. В металлах Dy, Ho, Er и Tm

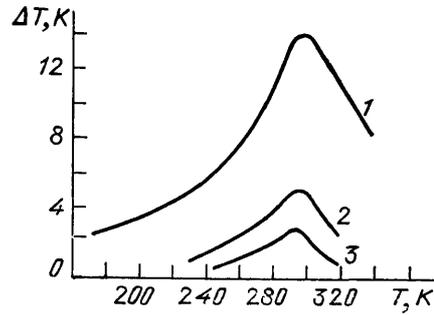


Рис. 7. Магнитокалорический эффект в поликристаллическом Gd в полях H (кЭ) = 70 (1), 20 (2) и 10 (3)

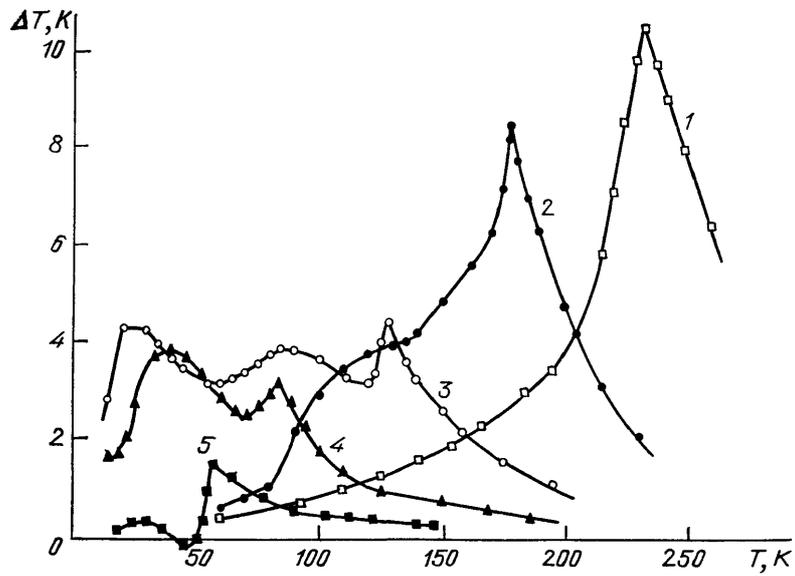


Рис. 8. Температурные зависимости магнитокалорического эффекта металлов Tb (1), Dy (2), Ho (3), Er (4) и Tm (5) в поле $H=60,2$ кЭ

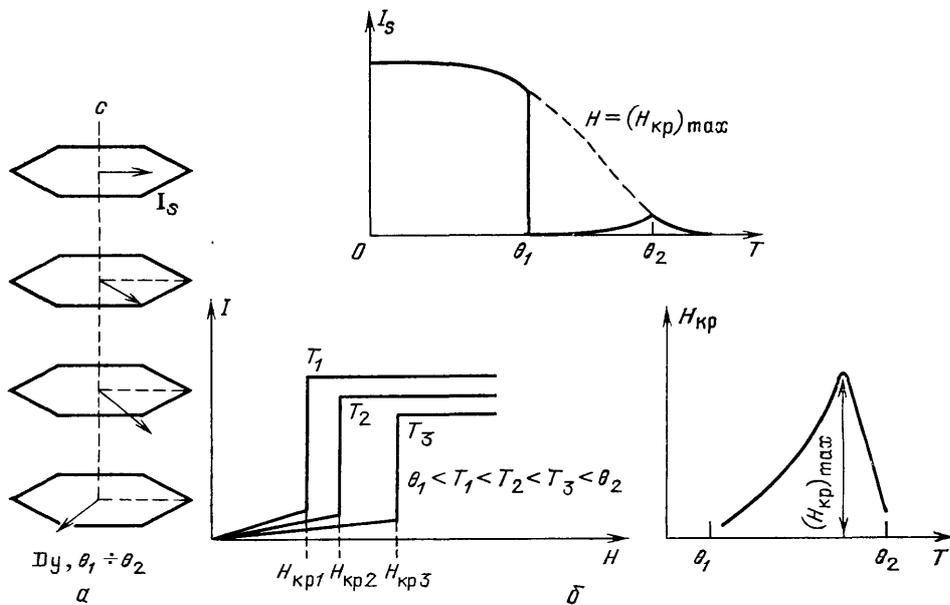


Рис. 9. а – Схематический вид геликоидальной антиферромагнитной структуры для Dy в интервале $\theta \div \theta_2$. б – Схематические кривые $I_s(T)$, $I(H)$ и $H_{кр}(T)$ для Dy

кривые $\Delta T(T)$, помимо максимумов ΔT , соответствующих переходам при $T=\Theta_2$, обладают дополнительными максимумами, которые сопутствуют переходам при $T=\Theta_1$. Критические поля для этих металлов меньше, чем приложенное поле 60,2 кЭ ($H_{кр}=11-29$ кЭ) (табл. II).

Таблица II. Магнитные структуры тяжелых редкоземельных металлов и их сплавов (коллинейрный ферромагнетизм — ФМ, ферромагнитный геликоид — ГФМ, геликоидальный антиферромагнетизм — ГАФМ), максимальное критическое поле разрушения антиферромагнитного упорядочения ($H_{кр})_{max}$ и величина магнитокалорического эффекта при температуре $\Theta_2(T_C)$ в поле, направленном вдоль оси легкого намагничивания

Металл	Магнитные структуры		$(H_{кр})_{max}$, Э	ΔT_{max} , К
Gd	ФМ, $T < T_C = 293$ К		—	14 К [41], $H = 70$ кЭ
Tb	ФМ, $T < \Theta_1 = 219$ К	ГАФМ, $\Theta_1 < T < \Theta_2 = 230$ К	200	10,5 К [20], $H = 60$ кЭ
Dy	ФМ, $T < \Theta_1 = 85$ К	ГАФМ, $\Theta_1 < T < \Theta_2 = 178$ К	11 000	8,3 К [20], $H = 60$ кЭ
Ho	ГФМ, $T < \Theta_1 = 20$ К	ГАФМ, $\Theta_1 < T < \Theta_2 = 133$ К	18 000	4,5 К [20], $H = 60$ кЭ
Er	ГФМ, $T < \Theta_1 = 20$ К	Циклоидальная структура, $\Theta_1 < T < \Theta_1^1 = 53$ К	18 000	3,2 К [20], $H = 60$ кЭ
		Синусоидальная структура, $\Theta_1 < T < \Theta_2 = 85$ К		
Tm	ФМ, $T < \Theta_1 = 25$ К	Синусоидальная структура, $\Theta_1 < T < \Theta_2 = 60$ К	29 000	1,5 К [20], $H = 60$ кЭ
Сплавы Tb _{1-x} Gd _x :				
$x = 0,06$	ФМ, $T < T_C = 232$ К		—	—
$x = 0,30$	ФМ, $T < T_C = 252$ К		—	3,0 К [62], $H = 8$ кЭ
$x = 0,50$	ФМ, $T < T_C = 263$ К		—	—
$x = 0,60$	ФМ, $T < T_C = 270$ К		—	—
$x = 0,80$	ФМ, $T < T_C = 281$ К		—	2,3 К [62], $H = 8$ кЭ
$x = 0,90$	ФМ, $T < T_C = 285$ К		—	—
Tb _{0,835} Y _{0,165}	ФМ, $T < \Theta_1 = 120$ К	ГАФМ, $\Theta_1 < T < \Theta_2 = 205$ К	5 000	2,5 К [62], $H = 8$ кЭ

Так, в Dy (рис. 10) при $H=20,1$ и $30,2$ на кривых температурной зависимости МКЭ возникают широкие максимумы в интервале температур 100—160 К за счет того, что при $H > H_{кр}$ выделяется тепло при разрушении геликоидальной антиферромагнитной структуры, существующей при $H=0$ в интервале температур от $\Theta_1=85$ К до $\Theta_2=178$ К. При любой температуре в интервале $\Theta_1 \div \Theta_2$ в полях $H > H_{кр}$ существует вклад в МКЭ за счет выделения или поглощения тепла при переходе ге-

ликоидальный антиферромагнетизм — ферромагнетизм. Дальнейшее увеличение поля приводит к сглаживанию рассмотренного выше максимума в результате возрастания с полем МКЭ парапроцесса. В области перехода вблизи $H_{кр}$ существует вклад в МКЭ за счет необратимого МКЭ. В H_0 (см. рис. 8, кривая 3) имеют место максимумы при температуре $\Theta_1=20$ К ($\Delta T_{max}=5,1$ К в поле $H=60$ кЭ) и при температуре $\Theta_2=133$ К ($\Delta T_{max}=4,5$ К в поле $H=60$ кЭ). Величина максимума при $T=\Theta_1$

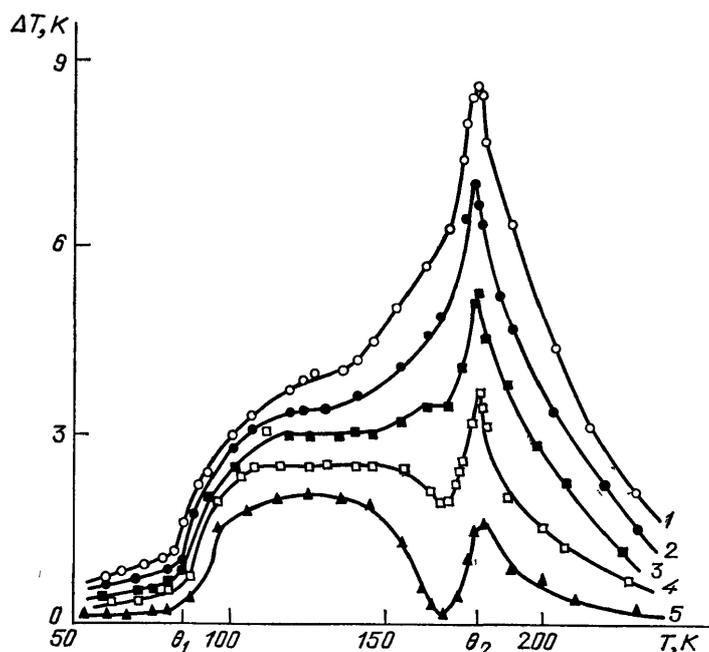


Рис. 10. Температурные зависимости магнитокалорического эффекта в Dy при различных значениях поля H (кЭ)=60,2 (1), 50,2 (2), 40,2 (3), 30,2 (4) и 20,1 (5)

примерно такая же, как при $T=\Theta_2$. На кривой $\Delta T(T)$ в интервале температур 70—90 К, кроме того, наблюдается очень небольшой максимум, который связан со сложной температурной зависимостью $H_{кр}$. В интервале температур $\Theta_1 \div \Theta_2$ спиновая структура представляет собою геликоидальную структуру в базисной плоскости. Под действием поля эта структура разрушается, что и дает вклад в МКЭ. В области температур $T < \Theta_1$ МКЭ в H_0 обусловлен деформацией ферромагнитной спиральной структуры.

В Eg (см. рис. 8, кривая 4) кривая температурной зависимости МКЭ имеет максимум вблизи температуры $\Theta_2=85$ К. В поле $H=60$ кЭ максимальная величина МКЭ при 85 К составляет 3,2 К. В области от $\Theta_1=20$ К до Θ_2 , где при $H=0$ реализуется сложная антиферромагнитная структура с осциллирующей компоненты вдоль оси c , на кривой $\Delta T(T)$ наблюдается максимум, обусловленный ее разрушением под действием магнитного поля. Как и гольмий, эрбий обладает большой величиной МКЭ (около 3 К при $H=60$ кЭ) в широкой температурной области 30—85 К.

В Tm (рис. 11) на кривой температурной зависимости МКЭ имеется максимум вблизи температуры $\Theta_2=60$ К. Величина ΔT равна 1,5 К при $H=60,2$ кЭ. При более низких температурах ΔT -эффект становится отрицательным, что обусловлено поглощением тепла при разрушении магнитным полем антиферромагнитной структуры, которая, согласно нейтронографическим данным (см. [21]), имеет характер статической спи-

новой продольной волны. При еще более низких температурах знак МКЭ снова становится положительным, что, по-видимому, связано с выделением тепла при воздействии поля на антифазную ферромагнитную структуру, которая возникает при температурах ниже $\Theta_1=25$ К.

Таким образом, экспериментальные данные, полученные в [20], указывают на существование в тяжелых редкоземельных металлах больших МКЭ (до 10 К при $H \sim 60$ кЭ) в области магнитных фазовых превращений Θ_2 и Θ_1 (в последнем случае в результате вклада в МКЭ теплоты перехода антиферромагнетизм — ферромагнетизм).

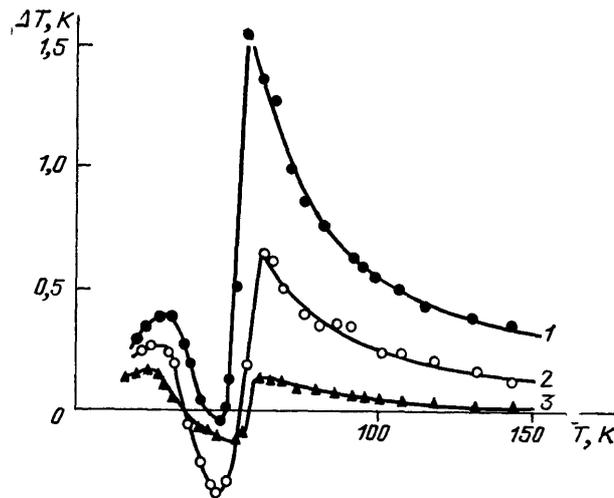


Рис. 11. Температурные зависимости магнитокалорического эффекта в T_m при различных значениях поля H (кЭ)=60,2 (1), 40,2 (2) и 20,1 (3)

Возникает вопрос о предельных значениях МКЭ, которые могут наблюдаться в данном классе магнетиков. Для того, чтобы ответить на этот вопрос, необходимо вычислить изменение магнитной части энтропии $\Delta S_m(H, T)$ под действием внешнего магнитного поля. Помимо данных по МКЭ для этого необходимо определить изменения теплоемкости редкоземельных металлов в магнитном поле — $C_p(H, T)$. Экспериментальные данные по измерению теплоемкости редкоземельных металлов в сильных магнитных полях отсутствуют. В работах [22, 52] из рассмотрения замкнутого цикла на энтропийной диаграмме получено термодинамическое соотношение, которое показывает, что влияние магнитного поля на ход теплоемкости можно вычислить, если известны теплоемкость без поля $C_p(0, T)$ и изменение температуры при включении поля H :

$$C_p(H, T) = C_p(0, T - \Delta T) \frac{T}{T - \Delta T} \left(1 - \frac{d\Delta T}{dT} \right). \tag{3.1}$$

Из этой формулы видно, что физическая природа изменения теплоемкости в поле H непосредственно связана с магнитокалорическим эффектом, т. е. определяется величиной изменения магнитной энтропии в поле H .

Расчет влияния поля на теплоемкость тяжелых редкоземельных металлов, проведенный по формуле (3.1) в работе [23], показывает, что в магнитном поле на кривых температурной зависимости теплоемкости, кроме максимумов при температурах Θ_1 и Θ_2 , появляются дополнительные особенности. В диспрозии в поле $H=20$ кЭ наблюдается дополнительный максимум при температуре $T=\Theta_k=160$ К (рис. 12). Подобное anomalous поведение теплоемкости объясняется тем, что в данной области температур в полях, превышающих поле $H_{кр}$ ($H > H_{кр}$), в диспрозии возникает «вверная» магнитная структура. Как видно из рис. 12

(кривая 3), с увеличением поля особенности, связанные с существованием «веерной» структуры, исчезают, что согласуется с магнитными данными [24] о трансформации «веерной» структуры в ферромагнитную при значительном увеличении магнитного поля.

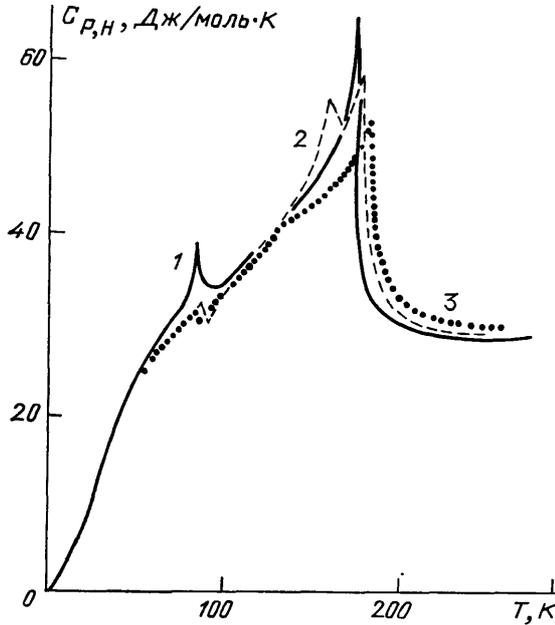


Рис. 12. Температурные зависимости теплоемкости Du в поле H (кЭ)=0 (1), 20 (2) и 60 (3)

Уменьшение пиков теплоемкости при температурах Θ_1 и Θ_2 с увеличением магнитного поля свидетельствует о подавлении спиновых флуктуации в широком интервале температур. Наличие дополнительного максимума при $H > H_{кр}$ в диспрозии при температуре $T = \Theta_k \sim 165$ К указывает на существование трикритической точки, где линия фазовых переходов первого рода: геликоидальный антиферромагнетизм — веерная структура переходит в линию фазовых переходов второго рода: геликоидальный антиферромагнетизм — веерная структура.

Используя данные о величине МКЭ и теплоемкости для тяжелых редкоземельных металлов, можно прове-

сти расчет температурной зависимости изменения магнитной части энтропии $\Delta S_M(H, T)$ при наложении внешнего магнитного поля по следующей термодинамической формуле:

$$\Delta S_M(H, T) = - \frac{\Delta T C_p(H, T)}{T}, \quad (3.2)$$

где ΔT — магнитокалорический эффект. Вычисленные по этой формуле зависимости ΔS_M от температуры представлены для тяжелых и редкоземельных металлов на рис. 13. Видно, что максимальное значение приращения магнитной части энтропии в поле ΔS_M наблюдается в области температур магнитных фазовых переходов Θ_1 и Θ_2 [28].

Сопоставим теперь изменение магнитной части энтропии $\Delta S_M^{(\Theta_2)}$ в точке Θ_2 в поле $H=60,2$ кЭ с максимальной магнитной энтропией S_M^{max} , которая может быть вычислена для бесконечно большого магнитного поля в предположении, что металл является ансамблем трехвалентных свободных ионов с полным механическим моментом, определяемым квантовым числом J . Для статистической модели [25] магнитная часть энтропии, обусловленная полным беспорядком в ориентации магнитных моментов в таком ансамбле, равна

$$S_M^{max} = R \ln(2J + 1), \quad (3.3)$$

где R — универсальная газовая постоянная.

В табл. III по данным работы [20, 65] приведены для тяжелых редкоземельных металлов S_M^{max} и $\Delta S_M^{(\Theta_2)}$ при $H=60,2$ кЭ. Видно, что значения S_M^{max} и $\Delta S_M^{(\Theta_2)}$ отличаются приблизительно на порядок величины. Согласно теории [37] вблизи точки Θ_2 : $\Delta C \sim H^{2/3}$. Отсюда вытекает, что

для получения предельных значений МКЭ требуются поля порядка нескольких сотен килоэрстед. Величина МКЭ в таких полях должна на порядок превышать те значения, которые были измерены в поле $H \sim 60,2$ кЭ, т. е. составлять величину $\Delta T \sim 10^2$ К. Этот вывод совпадает с теоретическими оценками для Tb, полученными в [26].

Таблица III. Максимальное значение магнитной энтропии при полном беспорядке в ориентации магнитных моментов S_M^{\max} и изменение энтропии $S_M^{(\Theta_2)}$ в поле $H=60,2$ кЭ при температуре Θ_2 для тяжелых редкоземельных металлов

	Tb	Dy	Ho	Er
$\Delta S_M^{(\Theta_2)}$, Дж/моль·К	2,4	2,3	1,8	1,2
S_M^{\max} , Дж/моль·К	21,29	23,02	23,52	23,02

Рассмотрим более детально изменение энтропии в магнитном поле в области магнитного упорядочения на примере тербия. Результаты

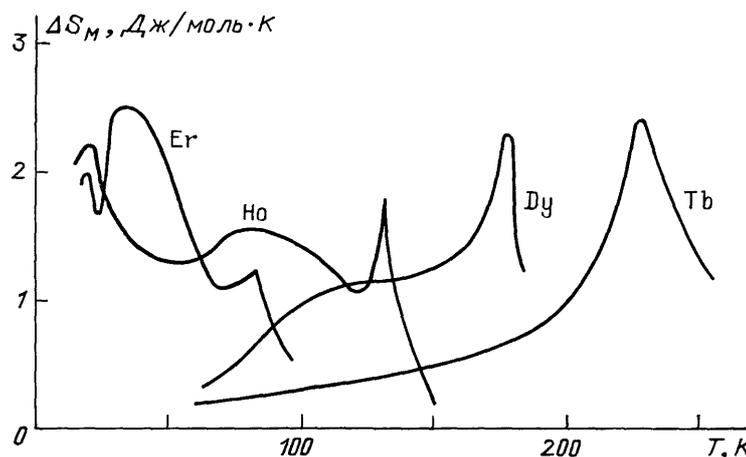


Рис. 13. Температурные зависимости изменения магнитной части энтропии ΔS_M в поле $H=60,2$ кЭ в Er, Ho, Dy и Tb

измерений температурной зависимости МКЭ в монокристалле Tb (рис. 14) и литературные данные по температурной зависимости теплоемкости Tb [27] дают возможность найти термодинамические функции: энтропию и теплоемкость в магнитном поле. Термодинамическая формула

$$S - S_0 = \int_{T_0}^T \frac{C_p(H, T)}{T} dT, \tag{3.4}$$

где S_0 — энтропия при $T=0$ К, а S — энтропия при некоторой конечной температуре, позволяет рассчитать температурную зависимость энтропии $S(H, T)$, если известна температурная зависимость теплоемкости $C_p(H, T)$.

Интегрируя по температуре кривую $C_p(0, T)$, которая была определена для Tb в работе [27], можно определить в соответствии с формулой (3.4) температурную зависимость энтропии тербия. При этом величину S_0 при $T=0$ можно положить в соответствии с теоремой Нернста равной нулю.

Учитывая то, что в условиях эксперимента по измерению МКЭ образец находится в адиабатических условиях, температурную зависимость энтропии $S(H, T)$ в поле $H \neq 0$ можно найти путем сдвига кривой $S(0, T)$, полученной из данных по теплоемкости при $H=0$, на величину МКД измеренного при данной температуре в магнитном поле. Отметим,

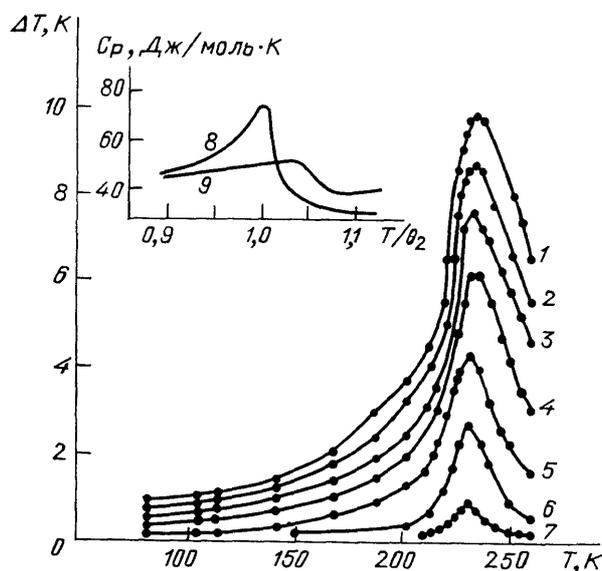


Рис. 14. Температурные зависимости магнитокалорического эффекта в монокристалле Tb в приложенном вдоль оси b поле H (кЭ)=60,2 (1), 50,2 (2), 40,2 (3), 30,1 (4), 20,1 (5), 10 (6), 2,5 (7). На вставке — температурные зависимости теплоемкости монокристалла тербия H (кЭ)=0 (8) и 60,2 (9)

что при воздействии магнитного поля на образец изменяется только магнитная часть энтропии, так как соответствующие изменения фононного и электронного вкладов в теплоемкость пренебрежимо малы.

Если использовать термодинамическое соотношение

$$C_{p,H} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,H}, \quad (3.5)$$

то можно вычислить температурную зависимость теплоемкости в магнитном поле дифференцированием кривой $S(H, T)$ по температуре.

Результаты этих вычислений [20] в поле $H=60,2$ кЭ приведены на вставке на рис. 14 (кривая 2) вместе с измеренной в работе [27] температурной зависимостью теплоемкости тербия при $H=0$ (кривая 1). Видно, что максимум теплоемкости при включении поля становится меньше по величине и более «размытым» по температуре, причем он смещается относительно максимума теплоемкости в нулевом поле в сторону более высоких температур (на 7,5 К при $H=60,2$ кЭ).

Этот эффект можно объяснить тем, что в магнитном поле фазовый переход в точке Θ_2 , строго говоря, исчезает, поскольку магнитное упорядочение существует как ниже, так и выше точки Θ_2 . Тем не менее и в этом случае можно определить некоторую температуру $\Theta_2(H)$, при которой изменение дальнего магнитного порядка, а следовательно, и магнитной части энтропии происходит при охлаждении образца наиболее резко. Этой температуре и соответствует максимум на кривой $C_p(H, T)$. Сдвиг его в сторону более высоких температур при возрастании поля указывает на то, что под действием поля температура резкого изменения дальнего магнитного поля возрастает. Это можно объяснить тем, что внешнее поле усиливает эффективное поле обменного взаимодействия. Таким образом, изучение МКЭ позволяет определить смещение температуры, при которой происходит резкое изменение дальнего магнитного порядка и изменение магнитной части энтропии под действием магнитного поля.

Представляет интерес выяснить, каким общим закономерностям подчиняется величина МКЭ в редкоземельных металлах и их сплавах при магнитных фазовых переходах. Магнитное упорядочение в редкоземельных металлах и их сплавах определяется косвенным обменным взаимодействием через электроны проводимости, которое зависит от атомных постоянных редкоземельных ионов: спина S и полного механического момента J . Парамагнитная температура Кюри, которая характеризует обменное взаимодействие в тяжелых редкоземельных металлах, пропорциональна фактору де Жена G , а температура Нееля $\Theta_2 \sim G^{2/3}$, где фактор

$$G = (g_J - 1)^2 J(J + 1)$$

является средним значением проекции спина на полный механический момент [21].

В работе [28] было установлено, что величина МКЭ в точке Θ_2 в сплавах Gd — Ho и Gd — Er при фиксированном поле пропорциональна $\bar{G}^{2/3}$ (рис. 15); здесь

$$\bar{G} = \sum_i \bar{G}_i x_i,$$

где G_i — фактор де Жена иона редкой земли; x_i — концентрация редкоземельного металла в сплаве.

Таким образом, можно сделать вывод, что МКЭ в точке Θ_2 , как и другие магнитные характеристики [29]: обменная энергия, парамагнитная точка Кюри, температура Θ_2 , разность обменных интегралов в ферро- и антиферромагнитных состояниях — определяется 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 редкоземельных металлов друг с другом. Варьируя соотношение этих металлов, обладающих различными значениями фактора де Жена, можно приготовить сплав, обладающий максимальным МКЭ в заданном интервале температур.

Рассмотрим более детально МКЭ, который возникает при разрушении антиферромагнитной геликоидальной структуры при $H > H_{кр}$. Этот эффект для монокристаллов Tb, Dy и сплавов Tb_xY_{1-x} был изучен в работах [30–32]. Он возникает вследствие того, что энтропии антиферромагнитного и ферромагнитного состояний не равны друг другу. Рассматривая переход геликоидальный антиферромагнетизм — ферромагнетизм (ГАФМ—ФМ) в поле как фазовый переход первого рода, будем иметь МКЭ, обусловленный изменением энтропии при этом переходе:

$$\Delta T_n = - \frac{T}{C_{P,H}} (S_\Phi - S_I), \tag{3.6}$$

где $C_{P,H}$ — теплоемкость, $S_\Phi - S_I$ — скачок энтропии при переходе, S_Φ и S_I — энтропии ферромагнитного и антиферромагнитного геликоидаль-

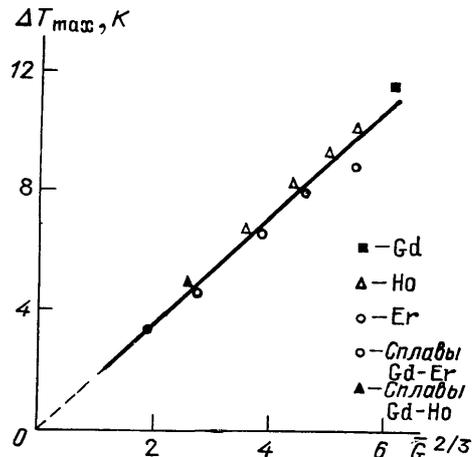


Рис. 15. Зависимость магнитокалорического эффекта в точке Θ_2 при $H=60,2$ кЭ от среднего значения фактора де Жена \bar{G}

ного состояний. Далее будем рассматривать случай, когда поле приложено в базисной плоскости гексагональной кристаллической решетки Tb, Dy и сплавов Tb_xY_{1-x} перпендикулярно оси геликоидальной структуры, которая совпадает с осью *c*. Используя разность термодинамических потенциалов геликоидальной и ферромагнитной фаз [33], а также учитывая, что $S = -(\partial\Phi/\partial T)_{P,H}$, найдем МКЭ, обусловленный переходом ГАФМ — ФМ под действием магнитного поля $H > H_{кр}$:

$$\Delta T_{\pi} = -\frac{T}{C_{P,H}} \left(\frac{\partial \Delta F_{обм}}{\partial T} + \frac{\partial \Delta E_{му}}{\partial T} + \frac{\partial \Delta E_A^{\delta}}{\partial T} - H_{кр} \frac{\partial I}{\partial T} \right). \quad (3.7)$$

Здесь знак Δ — означает скачкообразное изменение термодинамических величин при переходе ГАФМ — ФМ под действием поля. Первый член в круглых скобках является результатом изменения энергии обмена $\Delta F_{обм}$ между магнитными слоями при фазовом переходе, второй обусловлен уменьшением магнитоупругой энергии $\Delta E_{му}$ при $H = H_{кр}$ в основном вследствие магнитоупругой деформации вдоль оси геликоида (оси *c*), третий связан с уменьшением энергии магнитной анизотропии ΔE_A^{δ} в базисной плоскости, четвертый вызван изменением энергии взаимодействия намагниченности *I* с магнитным полем (зеemanовская энергия).

Если воспользоваться определенными температурными зависимостями величин $\Delta E_{му}$, ΔE_A^{δ} , $H_{кр}$, *I* для сплавов Tb_xY_{1-x} [33], то можно по формуле (3.7) найти составляющие МКЭ при переходе ГАФМ — ФМ [33].

На рис. 16 представлен МКЭ для монокристалла сплава Tb_{0,835}Y_{0,165} в интервале температур $\Theta_1 \div \Theta_2$ ($\Theta_1 = 120$ К, $\Theta_2 = 205$ К). В этом интервале температур данный сплав обладает геликоидальной магнитной структурой [21]. Видно, что в полях $H = H_{кр}(T)$ при $T > \Theta_1$ переход ГАФМ — ФМ сопровождается скачкообразным изменением температуры образца. Результаты вычислений составляющих МКЭ для этого сплава представлены в табл. IV, из которой следует, что при $T = 137$ К главный вклад в ΔT_{π} вносят изменение при $H = H_{кр}$ энергии обмена между слоями и изменение магнитоупругой энергии, которое в данном случае весьма велико из-за гигантской магнитоупругости при переходе ГАФМ — ФМ в поле. Однако с повышением температуры относительное значение этого вклада уменьшается, а преобладающими становятся обменный вклад и вклад магнитоупругой энергии. Эти вклады возрастают по абсолютной величине при приближении к температуре $\Theta_2 = 205$ К вследствие уменьшения спонтанной намагниченности магнитных слоев геликоидальной структуры. Вблизи

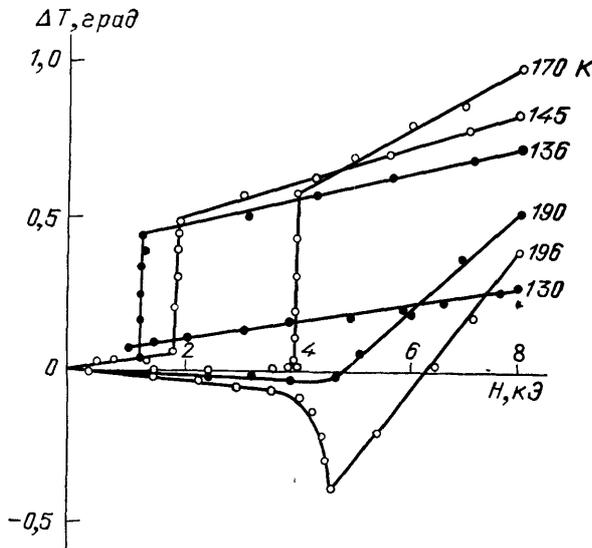


Рис. 16. Зависимость магнитокалорического эффекта от магнитного поля в монокристалле сплава Tb_{0,835}Y_{0,165} при $H \parallel b$ (ΔT в К)

повышением температуры относительное значение этого вклада уменьшается, а преобладающими становятся обменный вклад и вклад магнитоупругой энергии. Эти вклады возрастают по абсолютной величине при приближении к температуре $\Theta_2 = 205$ К вследствие уменьшения спонтанной намагниченности магнитных слоев геликоидальной структуры. Вблизи

$\Theta_K=190$ К, где $dH_{кр}/dT=0$, сумма всех вкладов компенсируется, и $\Delta T_n=0$.

В сплавах Tb_xDy_{1-x} [34] МКЭ в интервале температур $\Theta_1 \div \Theta_2$, так же как и в сплавах Tb_xY_{1-x} , в значительной степени обусловлен изменением магнитоупругой энергии. Он возникает при переходе ГАФМ — ФМ вследствие того, что магнитострикционные деформации в геликоидальной и ферромагнитной фазах отличаются на величину гигантской магнитострикции.

Таблица IV. Составляющие магнитокалорического эффекта при переходе ГАФМ—ФМ для монокристалла сплава $Tb_{0,835}Y_{0,165}$

T, K	$\frac{T}{C_p} \frac{\partial \Delta F_{обм}}{\partial T}, K$	$\frac{T}{C_p} \frac{\partial \Delta E_{му}}{\partial T}, K$	$\frac{T}{C_p} \frac{\partial \Delta E_A^\delta}{\partial T}, K$	$-\frac{T}{C_p} H_{кр} \frac{\partial \Delta I}{\partial T}, K$	$(\Delta T_n)_p, K$	$(\Delta T_n)_э, K$
137	0,42	0,24	0,014	0,088	0,76	0,39
190	-1,42	0,35	0,0045	1,07	0,0045	0

Как известно, редкоземельные металлы и их сплавы обладают громадными значениями констант одноосной магнитной анизотропии [19], которые описывают анизотропию, связанную с поворотом магнитного момента кристалла относительно гексагональной оси c . Энергия магнитной анизотропии в базисной плоскости заметно меньше. Если магнитное поле достаточно велико и значительно превышает как $H_{кр}$, так и эффективное поле магнитной анизотропии, то МКЭ незначительно отличается при измерениях в поле вдоль различных кристаллографических направлений. Например, в тербии в поле $H=60,2$ кЭ, которое превосходит $H_{кр}$ и эффективное поле магнитной анизотропии в базисной плоскости, температурные зависимости МКЭ в поликристаллическом (см. рис. 8) и монокристаллическом (см. рис. 14) образцах практически совпадают (в Tb величина $H_{кр} \sim 200$ Э).

Если магнитное поле сравнимо по величине с эффективным полем магнитной анизотропии, то в редкоземельных металлах и их сплавах в МКЭ заметную роль играет вклад, обусловленный изменением энергии магнитной анизотропии при вращении намагниченности относительно кристаллографических осей (эффект Киренского). Кроме того, в этих металлах наблюдается МКЭ, связанный с увеличением констант магнитной анизотропии при возрастании намагниченности под действием поля в области парапроцесса. Эти эффекты были экспериментально изучены в гадолинии [35] и сплавах Tb_xGd_{1-x} [33]. Выделение МКЭ за счет изменения энергии магнитной анизотропии ΔT_A в данных кристаллах облегчается тем обстоятельством, что они являются ферромагнетиками либо антиферромагнетиками с очень малым значением $H_{кр}$, поэтому в них МКЭ, сопутствующий разрушению геликоидальной структуры, отсутствует, либо им можно пренебречь.

Рассмотрим, например, температурную зависимость МКЭ в Tb и сплавах Tb_xGd_{1-x} вдоль оси легкого намагничивания b , расположенной в базисной плоскости гексагонального кристалла (рис. 17) и вдоль оси трудного намагничивания — оси c (рис. 18). Видно, что МКЭ в точке Кюри T_c при $H \parallel b$ имеет резко выраженный максимум, причем величина ΔT -эффекта в T_c достигает довольно большого значения (2—3 К) в поле 8 кЭ. Этот максимум обусловлен интенсивным парапроцессом. Температуры Кюри сплавов, определенные из измерений МКЭ (по максимуму) и по намагниченности (методом термодинамических коэффициентов [37]), хорошо коррелируют друг с другом.

Температурные зависимости МКЭ в поле $\mathbf{H}||c$ (см. рис. 18) существенно отличаются от случая, когда поле лежит в базисной плоскости. Вблизи T_c при $\mathbf{H}||c$ также существует максимум, однако кривая $\Delta T(T)$ имеет другой характер, а максимум захватывает более широкий интервал температур. Кроме того, при $T < T_c$ уменьшение МКЭ при охлаждении приводит во всех образцах к изменению знака с положительного на отрицательный.

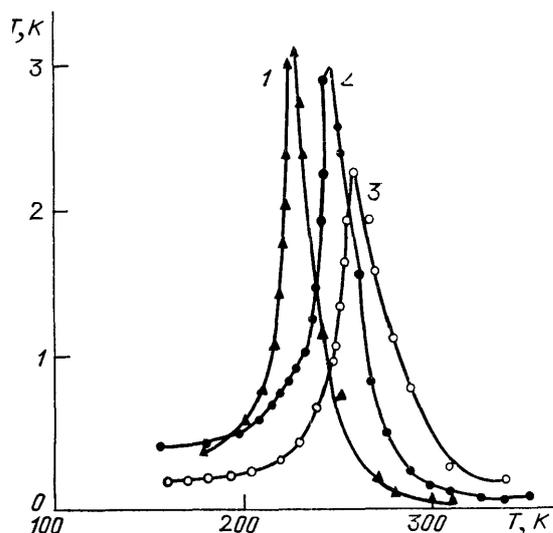


Рис. 17. Температурные зависимости магнитокалорического эффекта в поле $H = 8$ кЭ, приложенного вдоль оси b в тербии (1) и сплавах Tb_xGd_{1-x} , где $x = 0,70$ (2) и $0,20$ (3)

При той же температуре, где наблюдается максимум МКЭ, имеет место максимум на кривой температурной зависимости намагниченности, если МКЭ и намагниченность измерять в одном и том же поле $\mathbf{H}||c$. Температура максимума МКЭ и намагниченности сильно зависит от величины поля, которое смещает его в сторону более низких температур.

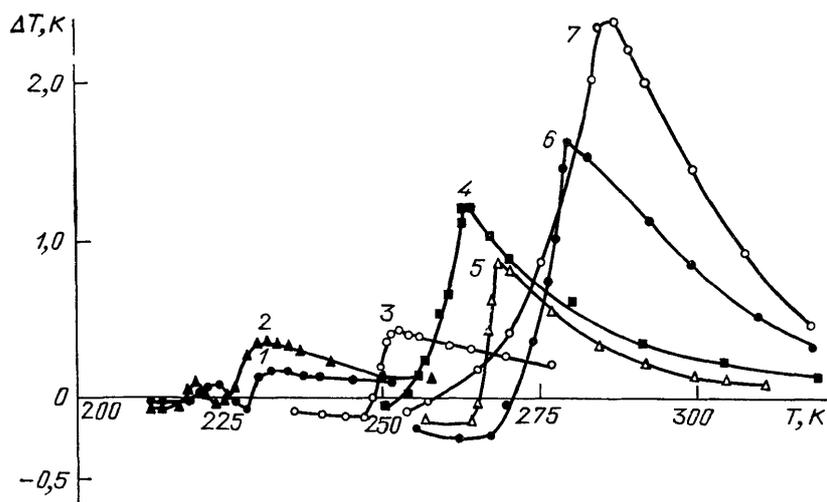


Рис. 18 Температурная зависимость магнитокалорического эффекта в сплавах Tb_xGd_{1-x} в поле $H = 12$ кЭ, приложенном вдоль оси c ; $x = 1$ (1), $0,94$ (2), $0,70$ (3), $0,50$ (4), $0,39$ (5), $0,20$ (6) и $0,09$ (7)

Термодинамический анализ этого явления [38] показал, что вблизи точки Кюри парапроцесс в анизотропном ферромагнетике при $\mathbf{H}||c$ имеет сложный характер. Он сопровождается не только ростом магнитного момента кристалла за счет того, что поле преодолевает дезориентирую-

шее действие теплового движения, но и «выворачиванием» магнитного момента кристалла из базисной плоскости к оси c под действием поля $\mathbf{H} \parallel c$.

Изменение знака МКЭ в этом случае можно объяснить сменой механизмов, приводящих к выделению и поглощению тепла. Вблизи T_c и в парамагнитной области (в «высокосимметричной» фазе, где $I_{\parallel} \neq 0$ и $I_{\perp} = 0$) происходит выделение тепла при включении поля вследствие возрастания степени магнитного порядка и уменьшения энтропии магнитной подсистемы, что в свою очередь, приводит к возрастанию энтропии кристаллической решетки при адиабатическом намагничивании. При температурах ниже точки Кюри (в «низкосимметричной» фазе, где $I_{\parallel} \neq 0$ и $I_{\perp} \neq 0$) превалирует эффект, связанный с работой, производимой внешним магнитным полем против сил магнитной анизотропии. Этот эффект можно, ограничившись основными членами разложения энергии магнитной анизотропии гексагонального кристалла, вычислить при $T \ll T_c$ по формуле, аналогичной формуле (1.2):

$$\Delta T_A = \frac{T}{C_{P,H}} \left(\frac{\partial K_1}{\partial T} \right)_{P,H} (\sin^2 \vartheta_K - \sin^2 \vartheta_0), \quad (3.8)$$

где K_1 — первая константа магнитной анизотропии, ϑ_K и ϑ_0 — углы между направлением намагниченности и осью c после включения поля H и в его отсутствие соответственно.

Поскольку в сплавах Tb_xGd_{1-x} ось легкого намагничивания лежит вдоль оси b , причем $\vartheta = 90^\circ$, $\vartheta_K < \vartheta_0$, $\partial K_1 / \partial T > 0$, $K_1 < 0$, то в соответствии с формулой (3.8) МКЭ, сопровождающий процесс обратимого вращения намагниченности, отрицателен (рис. 18). При понижении температуры МКЭ этого типа становится преобладающим при намагничивании вдоль оси c . Этим механизмом можно объяснить угловую зависимость МКЭ при вращении образца ферромагнитного кристалла сплава $Tb_{0,39}Gd_{0,61}$ в поле в плоскости b, c , включающей направления легкого и трудного намагничивания [36] (рис. 19). Видно, что в парамагнитной области при

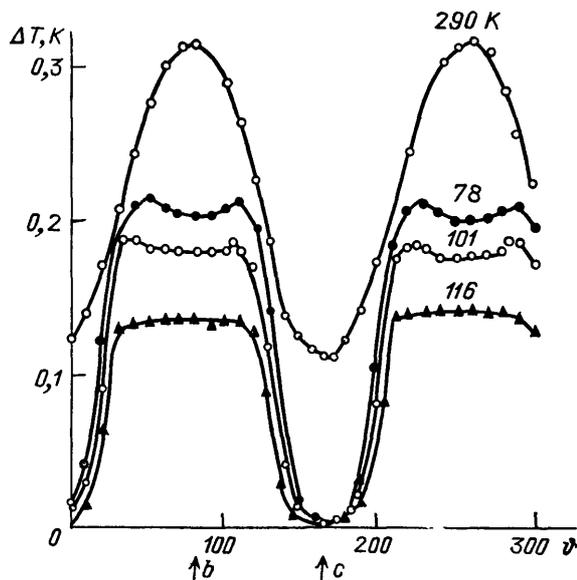


Рис. 19. Зависимость магнитокалорического эффекта от направления приложенного поля $H=8,2$ кЭ в плоскости (b, c) в сплаве $Tb_{0,39}Gd_{0,61}$

$T=290$ К МКЭ данного сплава имеет сравнительно простую угловую зависимость (точка Кюри сплава $T_c=265$ К). В Tb и сплавах Tb_xGd_{1-x} при $x > 0,4$ такая же угловая зависимость наблюдается и при более низких температурах. Однако в сплавах с большим содержанием гадоли-

ния (при $x < 0,4$) зависимость $\Delta T(\Theta)$ становится более сложной. Например, для сплава $Tb_{0,39}Gd_{0,61}$ при температурах от 78 до 101 К на кривых $\Delta T(\Theta)$ вместо одного максимума вдоль оси c обнаруживаются два максимума, расположенные симметрично по отношению к оси c [36]. Для объяснения этих результатов следует предположить, что полярная диаграмма общей энергии (энергии анизотропии и энергии взаимодействия магнитного момента образца с полем) при низких температурах имеет добавочные экстремумы, кроме экстремумов вдоль кристаллографических направлений b и c . Положительный знак МКЭ при $\mathbf{H} \parallel b$ обусловлен парапроцессом.

При вращении ферромагнитного монокристалла редкоземельного сплава вокруг оси c в поле, приложенном в базисной плоскости, должен

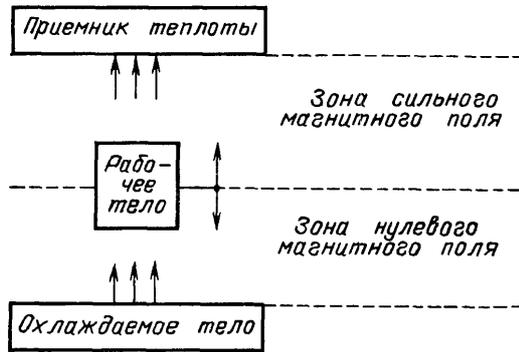


Рис. 20. Принцип действия магнитной холодильной машины

наблюдаться МКЭ, связанный с изменением энергии магнитной анизотропии в базисной плоскости. В работе [39] для монокристалла сплава $Tb_{0,78}Gd_{0,22}$ была определена полярная диаграмма МКЭ при вращении намагниченности в базисной плоскости и проведена оценка анизотропного вклада ΔT_A в МКЭ. В этом случае энергию магнитной анизотропии в базисной плоскости можно записать в виде $F_A = K_6^8 \cos 6\varphi$, где φ — угол, отсчитываемый в ба-

зисной плоскости от оси a . При $T < T_c$ соответствующий вклад в энтропию будет равен $S(H) = -(\partial F_A / \partial T)_H$. При адиабатическом намагничивании изменение энтропии решетки имеет знак, противоположный знаку изменения энтропии магнитной системы. Поэтому анизотропный вклад в МКЭ при вращении намагниченности в базисной плоскости от угла φ_0 до угла φ_k , под которым приложено поле H , будет иметь вид

$$\Delta T_A = \frac{T}{C_{P,H}} \left(\frac{\partial K_6^8}{\partial T} \right)_{P,H} (\cos 6\varphi_k - \cos 6\varphi_0). \quad (3.9)$$

Из формулы (3.9) следует, что при $\varphi_0 = \pi/2$ (ось легкого намагничивания параллельна оси b) и $\varphi_k = 0$ ($\mathbf{H} \parallel a$) (поле предполагается больше поля насыщения), величина МКЭ равна

$$(\Delta T_A)_{\mathbf{H} \parallel a} = \frac{2T}{C_{P,H}} \frac{\partial K_6^8}{\partial T}, \quad (3.10)$$

а при $\mathbf{H} \parallel b$ $(\Delta T_A)_{\mathbf{H} \parallel b} = 0$. Угловая зависимость ΔT_A , следующая из формулы (3.10), была подтверждена экспериментально [39].

4. Перспективы технических приложений. В последние годы проявляется интерес к созданию новых типов холодильных машин, основанных на использовании магнитокалорических эффектов [41–48]. При этом в качестве рабочих тел предлагается применять редкоземельные магнетики, обладающие большим МКЭ и изменением магнитной части энтропии в удобных для работы таких машин интервалах температур [53, 54, 61].

Принцип действия магнитной холодильной машины состоит в следующем (рис. 20). Твердое рабочее тело — магнетик циклически пере-

мешается между приемником и источником теплоты (охлаждаемым телом). В зоне сильного магнитного поля рабочее тело изотермически намагничивается, а теплота, которая выделяется в рабочем теле вследствие МКЭ, передается приемнику теплоты. В зоне, где магнитное поле отсутствует, рабочее тело размагничивается, вследствие чего температура рабочего тела снижается и ему передается теплота от источника теплоты — охлаждаемого тела. После установления равновесия цикл повторяется. Таким образом, имеем магнитотепловой насос, который «откачивает» тепло от охлаждаемого тела.

Следует отметить, что подобный метод охлаждения давно используется в лабораторной практике для получения сверхнизких температур адиабатическим размагничиванием. Он позволяет охлаждать образцы малых размеров от 1 до 10^{-2} К [49]. Идея этого метода принадлежит Дебаю [50] и Жиоку [51]. Наиболее эффективным рабочим телом для реализации такого охлаждения в настоящее время является редкоземельное парамагнитное соединение — церий-магний нитрат $\text{Ce}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ [49]. Благодаря слабому взаимодействию магнитных моментов ионов Ce, а также ничтожному влиянию кристаллического поля на эти ионы магнитная энтропия S_M в этом веществе при приложении магнитного поля изменяется в широких пределах, что является необходимым условием для получения сверхнизких температур.

В ряде работ [42, 46, 48] были сделаны оптимистические прогнозы в отношении использования других редкоземельных парамагнитных соединений для конструирования магнитных холодильных устройств, работающих от 15 до 1 К. Так, в [46] доказывалась целесообразность применения соединения $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ для охлаждения от 4,2 К до 1,8 К, в работах [42, 63] — использование галлата-граната $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ для охлаждения от 16 до 4,2 К, в работах [48, 63] — алюмината-граната $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ для той же цели.

Все вышеперечисленные охладители работают по циклу Карно. На рис. 21 этот цикл представлен в координатах энтропия — температура.

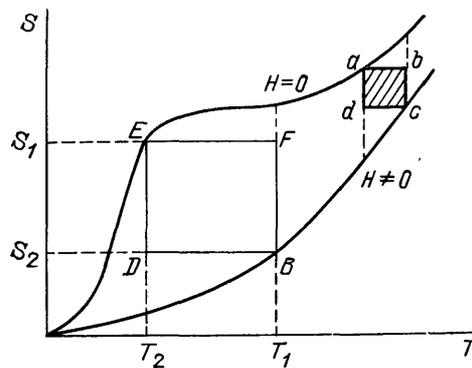


Рис. 21. Схематические температурные зависимости энтропии редкоземельных парамагнетиков в магнитном поле. Индекс 1 — $H=0$, индекс 2 — $H \neq 0$. $EFBD$ и $abcd$ — циклы Карно

Он состоит из двух изотерм FB и DE и двух адиабат BD и EF . После включения поля H рабочее тело адиабатически намагничивается (EF), при этом в рабочем теле выделяется тепло и его температура повышается от T_2 до T_1 . Далее следуют по изотерме FB , при этом возникающее тепло от МКЭ передается приемнику теплоты (см. рис. 20). При достижении точки B поле H уменьшается и следуют по адиабате BD . Здесь рабочее тело охлаждается, причем соответствующее уменьшение температуры равно $\Delta T = T_1 - T_2$. При уменьшении поля до $H=0$ на изотермическом участке DE рабочее тело отнимает тепло от охлаждаемого тела.

В результате от охлаждаемого тела отнимается тепло $\Delta Q = T_2(S_2 - S_1)$ и отдается приемнику теплоты. Этот процесс передачи тепла происходит за счет работы внешнего магнитного поля, равной $(T_1 - T_2)(S_1 - S_2) = \Delta T \cdot \Delta S_M$. Эффект магнитного охлаждения зависит не только от величины магнитокалорического эффекта ΔT , но и от способности S_M сильно изменяться при наложении поля H , т. е. от ΔS_M . При температуре ниже 15 К этой способностью обладают перечисленные выше редкоземельные парамагнитные соединения. Однако при $T > 15$ К, вследствие возрастания решеточной части энтропии $S_{\text{реш}}$, использование цикла Карно в магнитных охладителях с парамагнитным рабочим телом становится неэффективным. В этом случае на диаграмме энтропия — температура (см. рис. 21) можно реализовать только цикл Карно, обладающий малой площадью ($abcd$), т. е. малым количеством тепла, отбираемого у охлаждаемого тела за цикл.

В области более высоких температур более эффективными в качестве рабочих тел являются магнитоупорядоченные вещества, в которых для магнитного охлаждения могут быть использованы большие МКЭ и изменения S_M под влиянием поля H в области температур магнитного упорядочения.

В работе [41] детально рассмотрен магнитный охладитель, использующий в качестве рабочего тела гадолиний. Так как Gd имеет $T_c = 293$ К, то этот охладитель может функционировать при комнатной температуре. На рис. 22 приведена схема такого охладителя. В данном

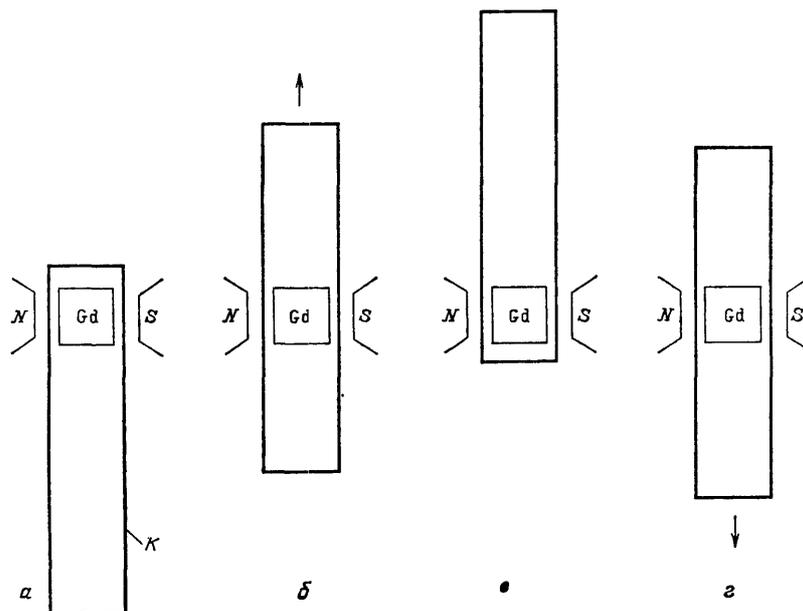


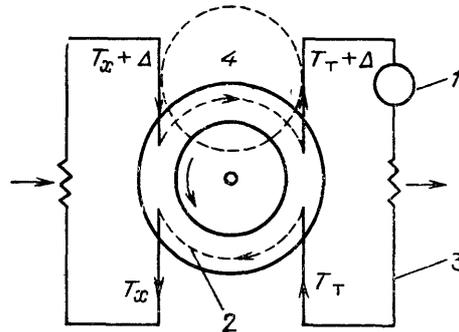
Рис. 22. Схема возвратно-поступательной магнитной холодильной машины, работающей по циклу Стирлинга. *a* — Изотермическое намагничивание. *б* — Регенерация при фиксированном поле. *в* — Изотермическое размагничивание. *г* — Регенерация в нулевом поле

охладителе применяется возвратно-поступательное движение колонны K с регенирующей теплообменной жидкостью и реализуется технический термодинамический цикл Стирлинга, в котором рабочее тело взаимодействует при постоянном магнитном поле [41] с теплообменной жидкостью. На рис. 22, *a* и *б* показаны первая и вторая ступени работы охладителя — включения магнитного поля в тот момент, когда рабочее тело расположено вверху колонны (изотермическое намагничивание) и колонна движется вверх при постоянном поле. На третьей стадии

(рис. 22, в) происходит изотермическое размагничивание и обратное движение регенерационной колонны вниз в отсутствие магнитного поля (рис. 22, г). В магнитном охладителе, работающем по данной схеме, получено [41] значительное охлаждение регенерационной жидкости (через 50 циклов в поле 70 кЭ температура нижней части колонны $T_{\text{хол}} = -1^\circ\text{C}$, а верхней $T_{\text{гор}} = 46^\circ\text{C}$).

Вторым вариантом конструкции магнитной холодильной машины является роторный. Конструкция такой машины была предложена в работе [42] и позволяет при соответствующем регулировании потока теплоносителя реализовать цикл с регенерацией или без нее. Рабочее тело роторной машины выполняется в виде кольца (рис. 23). При

Рис 23. Схема роторной магнитной холодильной машины. 1 — насос, 2 — пористое колесо из рабочего материала (гадолиния), 3 — теплоноситель, 4 — зона действия магнитного поля



вращении рабочее тело проходит через зону сильного магнитного поля. В кольце имеются отверстия для прохождения теплоносителя, циркулирующего при помощи насосов в двух контурах — «холодном» и «теплом». «Холодный» контур отбирает теплоту и передает ее рабочему телу, которое далее попадает в магнитное поле. Теплота намагничивания снимается «теплым» контуром, после чего происходит адиабатическое размагничивание и т. д.

Для получения охлаждения в других диапазонах температур (ниже комнатных) могут быть использованы МКЭ, проявляющиеся вблизи низкотемпературных магнитных фазовых переходов. Как мы видели в разделах 2 и 3 настоящего обзора, таковые существуют в феррите-гранате Gd в области азотных температур (низкотемпературная точка T_H) и при переходах ферромагнетизм — геликоидальный антиферромагнетизм (точка Θ_1) в редкоземельных металлах и их сплавах. Вблизи этих точек в данных веществах МКЭ достигает больших величин и магнитная энтропия при наложении поля H изменяется в широких пределах.

В последнее время сделаны оптимистические прогнозы относительно использования в качестве рабочих тел для магнитных холодильных машин редкоземельных интерметаллических соединений [59, 60]. Система RNi_2 может быть использована, например, при температурах $T > 35\text{ K}$ [60]. Результаты исследования теплоемкости и намагниченности в соединениях RNi_2 позволили авторам работы [60] рассчитать полную энтропию и изменение магнитной части энтропии в поле. Вычисленные показатели, что эти соединения применимы в некоторых типах магнитных охладителей. Большие изменения магнитной энтропии обнаружены в соединениях RAI_2 [59]. Установлено, что эти сплавы перспективны для использования в области температур выше 20 К.

Достоинствами холодильных машин, в сравнении с широко применяемыми в настоящее время газовыми или жидкостными холодильниками, являются термодинамическая эффективность, компактность, широкий интервал рабочих температур, надежность в работе. Они могут быть использованы в электронике, в космической технике и в других

областях техники. Для работы магнитных холодильных машин необходимо применение сильных магнитных полей. В последнее время интерес к конструированию таких машин стимулируется прогрессом в области создания миниатюрных и в то же время очень сильных источников магнитного поля — постоянных магнитов из редкоземельных сплавов типа Sm — Co и Nd — Fe — В, а также в связи с перспективой создания соленоидов из материалов, обладающих высокотемпературной сверхпроводимостью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Weiss P., Piccard A.//C. R. Ac. Sci, Paris. 1918. Т. 166. Р. 352.
2. Киренский Л. В.//Автореферат диссертации ... канд. физ.-мат. наук.— М.: МГУ, 1939.
3. Akulov N. S, Kirensky L. V.//J. Phys. USSR. 1940. V. 3, No. 3, P. 31.
4. Белов К. П., Талалаева Е. В., Черникова Л. А., Ивановский В. И.// Письма ЖЭТФ. 1968. Т. 7. С. 423.
5. Талалаева Е. В., Черникова Л. А., Ивановский В. И.//Вестн. Моск. ун-та. Сер. «Физика, астрономия». 1969. Т. 10, № 6. С. 113.
6. Николаев В. И., Дубовцев И. А., Угодников Г. Т., Якимов С. С.// Изв. АН СССР. Сер. физ. 1966. Т. 30. С. 949.
7. Belov K. P.//Helv. Phys. Acta. 1968. V. 41, No. 617. P. 679.
8. Белов К. П., Никитин С. А.//ЖЭТФ. 1970. Т. 58. С. 937.
9. Белов К. П., Никитин С. А.//Изв. АН СССР. Сер. физ. 1970. Т. 34. С. 957.
10. Белов К. П.//ЖЭТФ. 1961. Т. 41. С. 692.
- [11] Белов К. П.//Изв. АН СССР. Сер. физ. 1961. Т. 25. С. 1320.
12. Белов К. П., Талалаева Е. В., Черникова Л. А., Кудрявцева Т. В.// ЖЭТФ. 1972. Т. 62. С. 2183.
13. Белов К. П., Талалаева Е. В., Черникова Л. А., Кудрявцева Т. В.// Письма ЖЭТФ. 1969. Т. 9. С. 671.
14. Clark A.//Phys. Rev. Lett. 1969. V. 23. P. 307.
15. Белов К. П., Никитин С. А., Талалаева Е. В. и др.//ЖЭТФ. 1971. Т. 61. С. 1101.
16. Белов К. П., Белянчикова М. А., Левитин Р. З., Никитин С. А. Редкоземельные ферро- и антиферромагнетики.— М.: Наука, 1965.
17. Никитин С. А., Талалаева Е. В., Черникова Л. А., Андреевко А. С.//ЖЭТФ. 1973. Т. 65. С. 2058.
18. Никитин С. А., Талалаева Е. В., Черникова Л. А., Андреевко А. С.// ФММ. 1975. Т. 40. С. 967.
19. Белов К. П. Редкоземельные магнетики и их применение.— М.: Наука, 1980.
20. Никитин С. А., Андреевко А. С., Тишин А. М., Архаров А. М., Жердев А. А.//ФММ. 1985. Т. 60. С. 689.
- [21] Тейлор К., Дарби М. Физика редкоземельных соединений.— М.: Мир, 1974.
22. Hirschler W., Rosker W.//Zs. angew. Phys. 1966. Bd 21. S. 368.
23. Никитин С. А., Тишин А. М.//ФТТ. 1987. Т. 29. С. 2812.
24. Herz R., Kropfüller H.//Magn. and Mag. Mater. 1978. V. 9. P. 273.
25. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика.— М.: Наука, 1964.
26. Дружинин В. В., Мельников В. М., Шкарубский В. В.//ФТТ. 1979. Т. 21. С. 1750.
27. Jennigs L., Stanton R., Spedding F.//Chem. Phys. 1957. V. 27. P. 909.
28. Никитин С. А., Андреевко А. С., Тишин А. М. и др.//ФММ. 1985. Т. 59. С. 327.
29. Никитин С. А.//Автореферат диссертации ... докт. физ.-мат. наук.— М.: МГУ, 1982.
30. Никитин С. А., Андреевко А. С., Пронин В. А.//ФТТ. 1979. Т. 21. С. 2808.
- [31] Никитин С. А., Андреевко А. С., Чуприков Г. Е., Посядо В. Н.// ЖЭТФ. 1977. Т. 73. С. 228.
32. Никитин С. А., Андреевко А. С.//ФММ. 1981. Т. 52. С. 67.
33. Никитин С. А.//ЖЭТФ. 1984. Т. 86. С. 1734.
34. Никитин С. А., Иванова Т. И., Леонтьев П. И., Талалаева Е. В.// Вести. Моск. ун-та. Сер. «Физика, астрономия». 1986. Т. 27, № 3. С. 52.
35. Никитин С. А., Талалаева Е. В., Чуприков Г. Е. и др.//ЖЭТФ. 1978. Т. 74. С. 205.
36. Никитин С. А., Андреевко А. С., Чуприков Г. Е.//Вести. Моск. ун-та. Сер. «Физика, астрономия». 1981. Т. 22, № 1. С. 64.
37. Белов К. П. Магнитные превращения.— М.: Физматгиз, 1959.
38. Никитин С. А., Андреевко А. С., Звездин А. К., Попков А. Ф.//Изв. АН СССР. Сер. физ. 1980. Т. 44. С. 1343.

- 39 Талалаева Е В, Черникова Л А, Никитин С А и др //ФММ 1982 Т 54 С 495
- 40 Белов К П Упругие, тепловые и электрические явления в ферромагнетиках — М Наука, 1957
- [41] Brown G //J Appl Phys 1976 V 47 P 3673
- 42 Steyert W //Ibidem 1978 V 49 P 1216
- 43 Бродянский В М //Низкотемпературные процессы и криогенные системы — М Криогенмаш, 1979 — Вып 427 С 34
- 44 Архаров А М, Брандт Н Б, Жердев А А //Холод техника 1980 № 8 С 13
- 45 Hashimoto T, Namasawa T, Shino M, Okado T Cryogenics 1981 V 21 P 647
- 46 Delrieux C, Beranger R, Mardion G, Claudet G, Locaze A // Ibidem P 579
- 47 Архаров А М, Жердев А А, Никитин С А, Андреев А С Деп в ВИНТИ АН СССР 14 12 83 г, № 216 84 — Москва, 1983
- 48 Oesterreicher H, Parker F //J Appl Phys 1984 V 55 P 4334
- 49 Методы получения и измерения низких и сверхнизких температур //Под ред Б И Веркина — Киев Наукова думка, 1987
- 50 Debye P //Ann of Phys 1926 Bd 81 S 1154
- [51] Glaugue W F //J Am Chem Soc 1927 V 49 P 1864
- 52 Ивановский В И, Черникова Л А //Физика магнитных явлений — М Мир, 1974
- 53 Никитин С А, Тишин А М Деп в ВИНТИ АН СССР 10 02 88 г, № 1136 В88 — Москва, 1988
- 54 Wood E Potter W H //Cryogenics 1985 V 25 P 667
- 55 Herpin A Meriel P //J Phys et rad 1957 T 245 P 2033
- 56 Bertant E Foviat F, Herpin A, Meriel P //C R Ac Sci, Paris 1956. T 243 P 898
- 57 Prince E //Acta Cryst 1957 V 10 P 787
- 58 Бессергенов Б Г, Гогова В В, Манджаридзе А Г и др //Письма ЖЭТФ 1988 Т 47 С 92
- 59 Hashimoto T Matsumoto K, Kurihara T et al //Adv Cryog and Eng Mater 1986 V 32 P 279
- 60 Tomokyo T Yaayama H, Wakabayashi H et al //Ibidem P 295
- [61] Никитин С А, Тишин А М //Письма ЖТФ, 1988 Т 14 С 735
- 62 Андреев А С //Автореферат диссертации канд физ мат наук — М МГУ, 1978
- 63 Hashimoto T, Numazawa T, Watanabe Y //ICEC 9 Kobe, Japan, 1982 — Guildford Surrey, England Butterworth, 1982 V 1 P 26
- 64 Hashimoto T Numazawa T, Shino M //Physica Ser B 1981 V 108 P 1107
- 65 Тишин А М //Автореферат диссертации канд физ-мат наук — М МГУ, 1988