

Магнетизм и поляризованные нейтроны

Моделирование магнитных и магнитокалорических свойств гидридов соединения $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ приложением отрицательного давления

© Э.З. Валиев

Институт физики металлов УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: valiev@imp.uran.ru

На основе модельного расчета показано, что эффект гидрирования ферромагнитных соединений $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}\text{H}_y$ количественно удовлетворительно описывается введением отрицательного давления. Расчеты проведены для соединений с $y = 0, 0.5, 1, 1.5$. Получено, что им соответствуют значения давления $P = 0, -0.95, -1.85, -2.8$ ГПа. Результаты расчета температуры Кюри, намагниченности, характеристик магнитокалорического эффекта и других величин удовлетворительно согласуются с экспериментом.

Работа выполнена по плану РАН (тема № 01.2.006 13394, шифр „Импульс“), при частичной поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН (проект № 12-П-2-1019 УрО РАН).

1. Введение

Ферромагнетики $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ (кубическая решетка, структурный тип NaZn_{13}) испытывают в окрестности $x \sim 0.9$ магнитный фазовый переход первого рода при температурах $T_C \sim 200$ К. При магнитном фазовом переходе (МФП) значительно изменяется объем образца $\omega = \Delta V/V \approx 10^{-2}$ [1], а намагниченность и объем сильно зависят от давления и магнитного поля. В настоящее время эти соединения интенсивно изучаются с точки зрения возможности их применения в качестве перспективных материалов для систем магнитного охлаждения и магнитоэлектриков. В работе [1] установлено, что в гидридах соединения $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}\text{H}_y$ температура Кюри увеличивается от 195 К ($y = 0$) до 323 К ($y = 1.5$), при этом сохраняются род МФП и большой магнитокалорический эффект. Этот факт дает возможность значительно расширить температурный интервал практического применения этих соединений и лучше понять причины, ответственные за их магнитные свойства.

Поскольку одним из последствий гидрирования является увеличение объема решетки, можно предположить, что, приложив отрицательное давление, мы получим тот же самый эффект. В настоящей работе на основе нашей модели ферромагнетика [2] показано, что эффект гидрирования соединений $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}\text{H}_y$ количественно удовлетворительно описывается введением отрицательного давления. Расчеты проведены для четырех образцов с $y = 0, 0.5, 1, 1.5$. Рассчитаны температуры Кюри, увеличение постоянных решетки, температурные зависимости намагниченности при различных значениях магнитного поля, изотермическое изменение энтропии при включении и выключении магнитного поля и некоторые другие величины. Получено удовлетворительное согласие с экспериментом. Сделан вывод, что основным

эффектом гидрирования соединения $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ является увеличение удельного объема решетки и, как следствие, соответствующее изменение его физических свойств.

2. Основные формулы и обозначения

При анализе экспериментальных данных мы использовали формулы для расчета физических свойств ферромагнетика, поэтому рассмотрим сначала основные представления принятой модели ферромагнетика. Используем термодинамический потенциал ферромагнетика, который включает обменную энергию и энергию однородных объемных деформаций:

$$F = nJs^2m^2 - nkT \ln Z(x) + (1/2)K_0\omega^2 + P\omega, \quad (1)$$

где $Z(x) = \text{sh} [(1+(2s)^{-1}x)] / \text{sh} [(2s)^{-1}x]$, $x = [2\mu sH + 2s^2Jm]/kT$. Основной особенностью этой модели является зависимость обменного интеграла J от объема

$$J = J_0 + \gamma\omega. \quad (2)$$

Из выражений (1) и (2) при условиях $\partial F/\partial m = 0$, $\partial F/\partial \omega = 0$ получим равновесные уравнения состояния для магнитной и упругой подсистем

$$m = B_s(x), \quad x = (2\mu sH + 2s^2Jm)(kT)^{-1}, \\ \omega = [ns^2m^2\gamma - P]K_0^{-1}. \quad (3)$$

Здесь $B_s(x)$ — функция Бриллюэна для спина s ; k — постоянная Больцмана; μ — магнетон Бора; n — число магнитных атомов в единице объема; P — давление, H — внешнее магнитное поле; K_0 — модуль всестороннего сжатия; γ — постоянная магнитоупругого взаимодействия.

После подстановки решений уравнений (3) для m и ω в выражение (1) термодинамический потенциал становится равновесным, зависящим от T, P, H , и может быть использован для расчета энтропии ферромагнетика и температуры Кюри в случае магнитного фазового перехода первого рода. Для магнитной энтропии ферромагнетика $S = -(\partial F/\partial T)_P$ получаем

$$S_m = nk(\ln Z - mx). \quad (4)$$

Формулы (1)–(4) использовались в работе [2] для расчета свойств ферромагнетика $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ в зависимости от температуры, магнитного поля и положительного давления. В настоящей работе эти формулы использованы для моделирования свойств гидридов $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}\text{H}_y$ при отрицательном давлении.

3. Расчет свойств гидридов $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}\text{H}_y$

В работе [1] отмечается, что кубическая структура типа NaZn_{13} соединений $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ сохраняется после поглощения водорода, а значение температуры Кюри (T_C) при этом значительно увеличивается. Рост T_C сопровождается увеличением постоянной решетки [3]. Первым этапом моделирования свойств гидридов $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}\text{H}_y$ было установление соответствия между величиной y и значением отрицательного давления P . Это соответствие определяли таким образом, чтобы экспериментально измеренное значение $T_C(y)$ было равно рассчитанной по формулам (1)–(3) величине $T_C(-P)$. В работе [1] для образцов с $y = 0, 0.5, 1, 1.5$ получены значения $T_C = 195, 233, 274, 323$ К соответственно. Для этих значений T_C расчет дает следующие величины давлений ($H = 0$): $P = 0, -0.95, -1.85, -2.8$ ГПа. При расчете были приняты следующие значения величин в формулах (1)–(3): $\gamma = 4.95 \cdot 10^{-13}$ эрг, $K_0 = 1.2 \cdot 10^{12}$ эрг/см³, $s = 1$, $n = 6.07 \cdot 10^{22}$ см⁻³, $T_C^0 = 189$ К, $T_C^0 = 2s(s+1)J_0/3k$ — это температура Кюри без учета магнитоупругого взаимодействия. Это почти те же самые значения, которые использовались в [2] для объяснения свойств соединения $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$. Обсуждение деталей численных расчетов можно найти в работах [2,4].

На рис. 1 показан результат расчета температурной зависимости приведенной намагниченности для четырех значений давления: $P = 0, -0.95, -1.85, -2.8$ ГПа. Расчет проведен по формулам (1)–(3) при нулевом значении магнитного поля. Намагниченность рассчитана по формуле (3), а температура Кюри определена исходя из условия равенства термодинамических потенциалов (1) для ферромагнитной ($m \neq 0$) и парамагнитной ($m = 0$) фаз. Видно, что МФП первого рода сохраняется для указанных значений давления и численные значения T_C равны величинам T_C для гидридов с $y = 0, 0.5, 1$ и 1.5 . Таким образом, было установлено соответствие между содержанием водорода в гидридах $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}\text{H}_y$ и

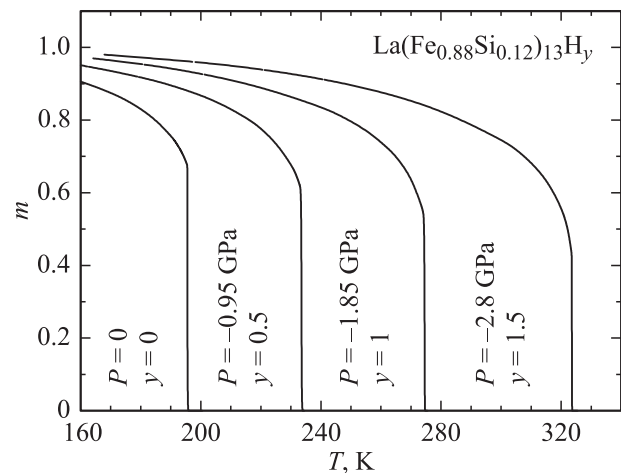


Рис. 1. Расчет температурной зависимости приведенной намагниченности соединения $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}\text{H}_y$ для четырех значений давления.

значениями отрицательного давления в формулах нашей модели. Основной причиной, приводящей к росту T_C при гидрировании и приложении отрицательного давления, является увеличение объема элементарной ячейки.

На рис. 2 показано, как увеличивается постоянная решетки (a) образца $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ под действием отрицательного давления и приведены экспериментальные значения этой постоянной при комнатной температуре для четырех упомянутых выше образцов гидридов. Здесь использованы экспериментальные данные работы [3]. При этом для образца с $y = 1.5$ принято значение, экстраполированное на парамагнитное состояние, так как он при комнатной температуре находится в ферромагнитной фазе и его постоянная решетки увеличена из-за объемной магнитоупругости.

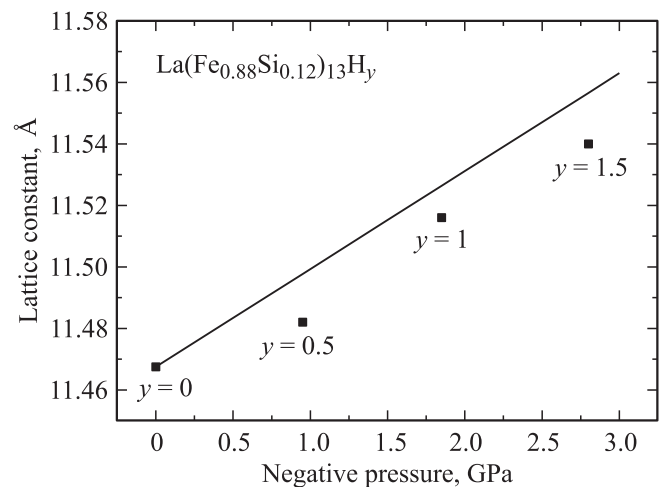


Рис. 2. Зависимость постоянной решетки образца $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ от величины отрицательного давления. Точки — значения постоянной решетки для гидридов $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}\text{H}_y$ (данные эксперимента из работы [3]).

Расчет зависимости $a(P)$ выполнен по формуле $a(P) = a_0(1 + \omega/3)$, $\omega = |P|/K$. Здесь $a_0 = 11.4675$ — постоянная решетки образца с $y = 0$ [3]. Мы также предположили линейное уменьшение модуля сжатия K от значения $1.2 \cdot 10^{12}$ erg/cm³ при $P = 0$ до $1.0 \cdot 10^{12}$ erg/cm³ при $P = -2.8$ GPa, что приблизительно отражает смягчение решетки при увеличении объема. Из данных рис. 2 следует, что для того, чтобы получить экспериментально наблюдаемые значения T_C , нужно в формулах (1)–(3) задать большее увеличение объема, чем наблюдается на опыте.

Следующим этапом является расчет температурной зависимости намагниченности в магнитном поле 2Т. На рис. 3 показан результат расчета и экспериментальные данные работы [1]. Видно, что результат расчета удовлетворительно согласуется с экспериментом, хотя имеется некоторое несоответствие. На рис. 3 экспериментальные точки находятся выше расчетных кривых. Это свидетельствует о том, что магнитное поле оказывает более сильное влияние на поведение намагниченности в окрестности T_C , чем это следует из результатов расчета. В работе [2] такое расхождение результатов расчета и эксперимента для образца $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}\text{H}_y$ объяснялось тем, что расчет дает меньшую величину магнитной восприимчивости, чем эксперимент. Аналогичное поведение магнитной восприимчивости имеет, по-видимому, место и в гидридах $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}\text{H}_y$.

Результат расчета изотермического изменения магнитной энтропии ΔS_{iso} при включении и выключении магнитного поля $H = 2\text{Т}$ показан на рис. 4 сплошными линиями. Расчет проведен по формуле (4) с использованием выражений (2) и (3). Чтобы найти величину энтропии (в J/kg · К) необходимо результат, полученный по формуле (4), разделить на плотность $\rho = 7.24$ г/см³. Точками на этом рисунке показаны экспериментальные данные, полученные в работе [1]. Несогласие расчета и эксперимента для ΔS_{iso} в соединении $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ обсуждалось в работах [2,4]. Здесь же можно назвать

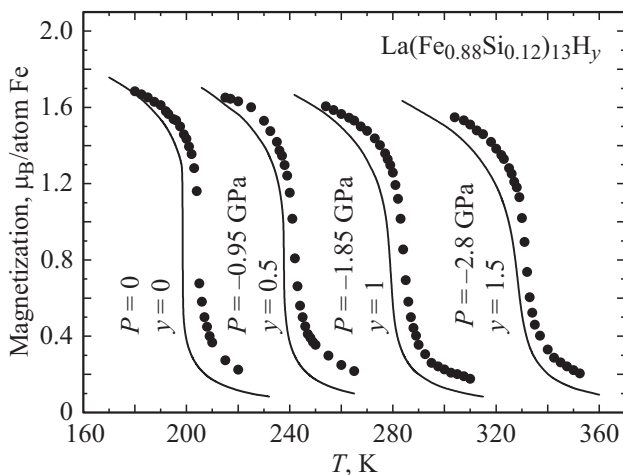


Рис. 3. Кривые намагниченности в магнитном поле 2Т. Точки — экспериментальные данные работы [1].

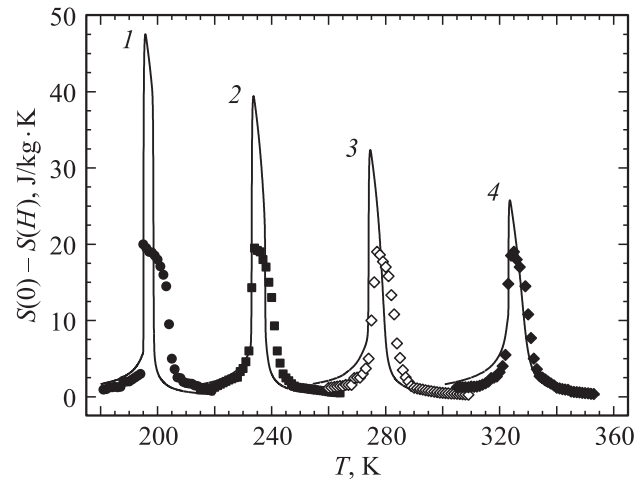


Рис. 4. Температурная зависимость изменения магнитной энтропии в магнитном поле (0–2)Т для соединений $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}\text{H}_y$. Сплошные линии — расчет по формулам (см. текст). Точки — эксперимент [1]. Кривые соответствуют значениям $y = 0$ (1), 0.5 (2), 1 (3) и 1.5 (4).

еще одну причину указанного несоответствия. Дело в том, что экспериментальные данные для ΔS_{iso} в работе [1] получены с использованием соотношения Максвелла. Однако согласно соображениям, приведенным авторами работы [5], это соотношение нельзя применять в окрестности МФП первого рода, т. е. использование соотношения Максвелла для гидридов $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}\text{H}_y$ является спорным. Указанная причина для объяснения расхождения результатов расчета с экспериментом подтверждается тем, что с увеличением y величина расхождения уменьшается (рис. 4). Согласно нашим результатам, с ростом y величина скачка намагниченности при T_C уменьшается (рис. 1). Это означает, что МФП первого рода с увеличением содержания водорода приближается к непрерывному МФП, т. е. к МФП второго рода. При этом ошибки результатов, полученных с использованием соотношения Максвелла, уменьшаются, а согласие наших расчетов с экспериментом улучшается.

4. Заключение

Таким образом, моделирование магнитных свойств гидридов с помощью предложенной модели дает удовлетворительные количественные результаты и может быть использовано для расчета свойств соединений $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ в большом интервале давлений, температур и величин магнитных полей. Влияние водорода в решетке этих соединений сводится в основном к увеличению их удельного объема и не оказывает влияния на электронную структуру. В заключение отметим, что рассматриваемая нами модель ферромагнетика имеет в основном феноменологический характер. Согласно этой модели, все особенности магнитных свойств соединений $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ (первый род магнитного фазового пере-

хода, зависимость T_C от магнитного поля и давления) определяются сильным магнитоупругим взаимодействием, т.е. величиной постоянной γ (см. работы [2,4,6]). Чтобы глубже понять природу их магнитных свойств, необходимо ответить на вопрос о том, почему в соединениях $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ наблюдается сильная зависимость температуры Кюри от объема или давления.

Список литературы

- [1] A. Fujita, S. Fujieda, Y. Hasegawa, K. Fukamichi. Phys. Rev. B **67**, 104416, (2003).
- [2] Э.З. Валиев, ЖЭТФ **135**, 2, 314 (2009).
- [3] A. Fujita, Y. Akamatsu, K. Fukamichi. J. Appl. Phys. **85**, 4756, (2001).
- [4] Э.З. Валиев, В.А. Казанцев. ЖЭТФ **140**, 6, 1143 (2011).
- [5] N.A. de Oliveira, P.J. von Ranke. Phys. Rep. **489**, 89 (2010).
- [6] Э.З. Валиев. УФН **191** 143 (1991).