

УДК 538.621.318.1

© 1990

АНИЗОТРОПИЯ МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА В ФЕРРОМАГНИТНЫХ КРИСТАЛЛАХ

Е. В. Бабкин, Х. О. Уринов

Получены выражения для изэнтроп магнитокалорического эффекта в кубических и одноосных ферромагнетиках при различной ориентации внешнего магнитного поля и выражение для магнитокалорического эффекта в ферромагнитном поликристалле. Проведено сравнение последнего с экспериментальными результатами.

Магнитокалорический эффект (МКЭ) в магнитоупорядоченных веществах, заключающийся в изменении температуры тела при адиабатическом намагничивании, широко используется как метод изучения магнитных фазовых переходов, обменных взаимодействий и других магнитных свойств [1, 2]. МКЭ в анизотропных ферромагнетиках может проявляться в двух принципиально различных экспериментальных ситуациях: при помещении образца во внешнее магнитное поле, когда уменьшение энтропии спиновой подсистемы вызывает нагревание тела, и при вращении образца во внешнем магнитном поле, когда работа на вращение магнитного момента относительно оси легкого намагничивания затрачивается из его собственных энергетических ресурсов, что также ведет к изменению температуры. Впервые анизотропию МКЭ наблюдали в [3].

Несмотря на длительное исследование МКЭ в магнитоупорядоченных веществах, аналитические выражения для его описания представляются не всегда корректными, что затрудняет количественную интерпретацию эффекта. С другой стороны, МКЭ неожиданно привлек внимание инженеров в связи с разработкой магнитных холодильных машин [4], и оценки эффективности охлаждения невозможны без подробного анализа МКЭ.

В настоящей работе получены формулы для описания МКЭ в кубических и одноосных ферромагнетиках при различной ориентации внешнего магнитного поля, получено выражение для МКЭ в ферромагнитном поликристалле.

Рассмотрим плотность свободной энергии кубического ферромагнетика, помещенного во внешнее магнитное поле напряженностью H

$$f = f_0 + k_1 (\alpha_1^2 a_2^2 + \alpha_2^2 a_3^2 + \alpha_3^2 a_1^2) + k_2 \alpha_1 \alpha_2 \alpha_3^2 - MH, \quad (1)$$

где f_0 — не зависящая от магнитного состояния плотность свободной энергии; α_i — направляющие косинусы вектора намагниченности M относительно главных осей кристалла; k_1, k_2 — константы магнитной кристаллографической анизотропии.

Величина МКЭ определяется наклоном изэнтропии на плоскости (T, H)

$$(\Delta T / \Delta H)_s = (\partial s / \partial H)_T / (\partial s / \partial T)_H, \quad (2)$$

где s — энтропия, $s = -df/dT$.

Если вектор напряженности магнитного поля находится в плоскостях (100), (110), (111), выражение (1) может быть записано следующим образом:

$$f_{(100)} = f_0 + k_1 \sin^2 \theta \cos^2 \theta - MH \cos(\psi - \theta), \quad (3)$$

$$f_{(110)} = f_0 + k_1 \sin^2 \theta (\sqrt{3}/4 \cos^2 \theta + 1/4) + 1/4 k_2 \sin^4 \theta \cos^2 \theta - MH \cos(\psi - \theta), \quad (4)$$

$$f_{(111)} = f_0 + \sqrt{3}/2 k_2 \cos^2 \theta (1 - 24 \cos^2 \theta + 144 \cos^4 \theta) - MH \cos(\psi - \theta), \quad (5)$$

где ψ , θ — соответственно углы между выделенным направлением и направлениями векторов напряженности магнитного поля и намагниченности.

В первых двух случаях углы ψ и θ отсчитываются от направления типа [100], в третьем случае — от направления $[1/\sqrt{2}, 1/\sqrt{2}, 1]$.

Считая изменение температуры при МКЭ малым, можно ограничиться линейным разложением намагниченности и констант анизотропии по температуре. Производные угла θ по температуре и полю находятся из условия равновесия $df/d\theta=0$.

Конечные выражения для изэнтроп имеют вид

$$\begin{aligned} \left(\frac{\Delta T}{\Delta H}\right)_{s(100)} &= \frac{T}{c_H} \frac{k_1 \sin^2 4\theta}{4MH [2k_1 \cos 4\theta + MH \cos(\psi - \theta)]} \times \\ &\times \left(M \frac{\partial k_1}{\partial T} - k_1 \frac{\partial M}{\partial T}\right) - \frac{T}{c_H} \frac{\partial M}{\partial T} \cos(\psi - \theta), \end{aligned} \quad (6)$$

где

$$c_H = c_0 + \frac{T \sin^2 4\theta}{4M^2 [2k_1 \cos 4\theta + MH \cos(\psi - \theta)]} \left(M \frac{\partial k_1}{\partial T} - k_1 \frac{\partial M}{\partial T}\right)^2, \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\Delta T}{\Delta H}\right)_{s(110)} &= \frac{T}{c_H} \left[k_1 \sin 2\theta \left(\frac{3}{4} \cos^2 \theta + \frac{1}{4}\right) - \frac{3}{2} k_1 \sin^2 \theta \cos \theta + \right. \\ &+ k_2 \sin^3 \theta \cos^3 \theta - \frac{1}{4} k_2 \sin^4 \theta \sin 2\theta \left. \left[\sin 2\theta \left(\frac{3}{4} \cos^2 \theta + \frac{1}{4}\right) \left(M \frac{\partial k_1}{\partial T} - k_1 \frac{\partial M}{\partial T}\right) - \right. \right. \\ &- \frac{3}{2} \sin^3 \theta \cos \theta \left(M \frac{\partial k_1}{\partial T} - k_1 \frac{\partial M}{\partial T}\right) + \sin^3 \theta \cos^3 \theta \left(M \frac{\partial k_2}{\partial T} - k_2 \frac{\partial M}{\partial T}\right) - \\ &- \frac{1}{4} \sin^4 \theta \sin 2\theta \left(M \frac{\partial k_2}{\partial T} - k_2 \frac{\partial M}{\partial T}\right) \left. \right] \left(MH \left\{ k_1 \left[\cos 2\theta \left(\frac{3}{4} \cos^2 \theta + \frac{1}{4}\right) - \frac{3}{4} \sin^2 2\theta - \right. \right. \right. \\ &- \frac{9}{4} \sin^2 2\theta + \frac{3}{4} \sin^4 \theta \left. \right] + k_2 \left[3 \sin^2 \theta \cos^4 \theta - 3 \sin^4 \theta \cos^2 \theta - \sin^3 \theta \sin 2\theta \cos \theta - \right. \\ &\left. \left. \left. - \frac{1}{2} \sin^4 \theta \cos 2\theta \right] + MH \cos(\psi - \theta) \right\}^{-1} - \frac{T}{c_H} \frac{\partial M}{\partial T} \cos(\psi - \theta), \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} c_H &= c_0 + \frac{T}{M^2} \left\{ \left[\sin 2\theta \left(\frac{3}{4} \cos^2 \theta + \frac{1}{4}\right) - \frac{3}{4} \sin^2 \theta \sin 2\theta \right] \left(M \frac{\partial k_1}{\partial T} - k_1 \frac{\partial M}{\partial T}\right) + \right. \\ &+ \left. \left(\sin^3 \theta \cos^3 \theta - \frac{1}{4} \sin^4 \theta \sin 2\theta \right) \left(M \frac{\partial k_2}{\partial T} - k_2 \frac{\partial M}{\partial T}\right) \right\}^2 \times \\ &\times \left\{ k_1 \left[2 \cos 2\theta \left(\frac{3}{4} \cos^2 \theta + \frac{1}{4}\right) - \frac{3}{4} \sin^2 2\theta - \frac{9}{4} \sin^2 2\theta + \frac{3}{2} \sin^4 \theta \right] + \right. \\ &+ k_2 \left[3 \sin^2 \theta \cos^4 \theta - 3 \sin^4 \theta \cos^2 \theta - \sin^3 \theta \sin 2\theta \cos \theta - \right. \\ &\left. \left. - \frac{1}{2} \sin^4 \theta \cos 2\theta \right] + MH \cos(\psi - \theta) \right\}^{-1}, \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\Delta T}{\Delta H}\right)_{s(111)} &= \frac{T}{c_H} \frac{k_2}{MH} \left(M \frac{\partial k_2}{\partial T} - k_2 \frac{\partial M}{\partial T}\right) \times \\ &\times \left(-\frac{3}{2} \sin 2\theta + 144 \cos^3 \theta \sin \theta - 1296 \cos^5 \theta \sin \theta\right)^2 \times \\ &\times \left[k_2 \left(-\frac{3}{2} \cos \theta - 432 \cos^2 \theta \sin^2 \theta + 144 \cos^4 \theta + 6480 \cos^4 \theta \sin^2 \theta - 1296 \cos^6 \theta\right) + \right. \\ &\left. + MH \cos(\psi - \theta) \right]^{-1} - \frac{T}{c_H} \frac{\partial M}{\partial T} \cos(\psi - \theta), \end{aligned} \quad (10)$$

$$c_H^{\text{III}} = c_0 + \frac{T}{M^2} \left(M \frac{\partial k_2}{\partial T} - k_2 \frac{\partial M}{\partial T}\right)^2 \left(-\frac{3}{2} \sin 2\theta + 144 \cos^3 \theta \sin \theta - 1296 \cos^5 \theta \sin \theta\right)^2 \times$$

$$\times \left[k_2 \left(-\frac{3}{2} \cos \theta - 432 \cos^2 \theta \sin^2 \theta + 144 \cos^4 \theta + \right. \right. \\ \left. \left. + 6480 \cos^4 \theta \sin^2 \theta - 1296 \cos^6 \theta \right) + MH \cos(\psi - \theta) \right]^{-1}. \quad (11)$$

В отсутствие магнитной анизотропии ($k_1 = k_2 = 0$) выражения (6), (8), (10) переходят в известное для изотропного ферромагнетика [5]. Соотношения между $M(T)$, $k_1(T)$, $k_2(T)$ в первых членах (6), (8), (10) обеспечивают нагревание либо охлаждение кристалла.

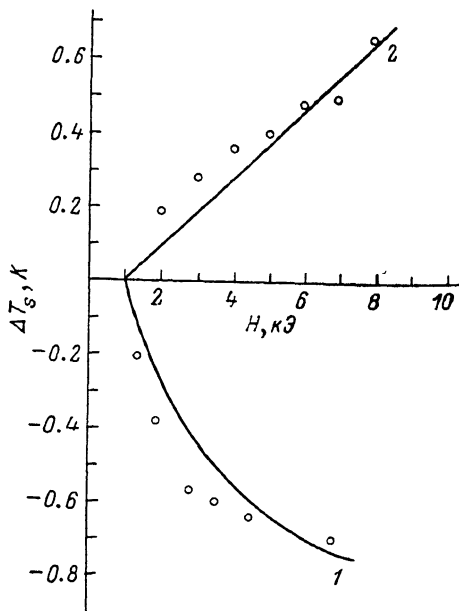
Рассмотрим МКЭ в одноосном кристалле. Плотность свободной энергии можно записать следующим образом:

$$f = f_0 + k_1 \alpha_3^2 + k_2 \alpha_3^4 - MH. \quad (12)$$

Это выражение может быть преобразовано к виду

$$f = f_0 + k_1 \sin^2 \theta + k_2 \sin^4 \theta - MH \cos(\psi - \theta), \quad (13)$$

где ψ и θ — соответственно углы между выделенной осью и направлениями векторов напряженности магнитного поля и намагниченности.



Изотермы МКЭ поликристаллического ГПУ-кобальта при температурах 504 (1) 612 К (2).

Конечное выражение для изэнтропии имеет вид

$$\left(\frac{\Delta T}{\Delta H} \right)_s = \frac{T}{c_H MH} (k_1 \sin 2\theta + 4k_2 \sin^3 \theta \cos \theta) \left[\sin 2\theta \left(M \frac{\partial k_1}{\partial T} - k_1 \frac{\partial M}{\partial T} \right) + \right. \\ \left. + 4 \sin^3 \theta \cos \theta \left(M \frac{\partial k_2}{\partial T} - k_2 \frac{\partial M}{\partial T} \right) \right] [2k_1 \cos 2\theta + 12k_2 \sin^2 \theta \cos^2 \theta - \\ - 4k_2 \sin^4 \theta + MH \cos(\psi - \theta)]^{-1} - \frac{T}{c_H} \frac{\partial M}{\partial T} \cos(\psi - \theta), \quad (14)$$

$$c_H = c_0 + \frac{T}{M^2} \left[\sin 2\theta \left(M \frac{\partial k_1}{\partial T} - k_1 \frac{\partial M}{\partial T} \right) + 4 \sin^3 \theta \cos \theta \left(M \frac{\partial k_2}{\partial T} - k_2 \frac{\partial M}{\partial T} \right) \right]^2 \times \\ \times [2k_1 \cos 2\theta + 12k_2 \sin^2 \theta \cos^2 \theta - 4k_2 \sin^4 \theta + MH \cos(\psi - \theta)]^{-1}. \quad (15)$$

Представляет интерес исследовать МКЭ в поликристаллическом образце. В то время как макроскопическая изотропность поликристалла обеспечивает отсутствие вращающего момента во внешнем магнитном поле (среднее от вращающих моментов кристаллитов — векторных величин — равно нулю), ситуация с МКЭ совершенно иная. При намагничивании поликристаллического ферромагнетика вклад в МКЭ по-прежнему дают процессы вращения намагниченности, так как в данном случае усредняется скалярная величина — работа намагничивания.

Продемонстрируем это на примере поликристалла с одноосными кристаллитами — аналоге ГПУ-кобальта. Для упрощения ситуации пренебрежем второй константой магнитной кристаллографической анизотропии и вкладом процессов вращения в теплоемкость. Задача сводится к усреднению выражения (14) по полному телесному углу. Для случая $MH \gg k_1$ вторым членом в разложении функции $\cos(\psi - \theta)$ можно пренебречь. Поскольку оси кристаллов изотропно распределены по объему образца, угол θ равномерно распределен от 0 до $\pi/2$. В результате усреднения имеем

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_{s, \text{поликр}} \simeq \frac{2T}{3c_0 M H} \left(M \frac{\partial k_1}{\partial T} - k_1 \frac{\partial M}{\partial T}\right) - \frac{T}{c_0} \frac{\partial M}{\partial T}, \quad (16)$$

откуда

$$\Delta T_{s, \text{поликр}} \simeq \frac{2T}{3c_0 M H} \left(M \frac{\partial k_1}{\partial T} - k_1 \frac{\partial M}{\partial T}\right) \ln \frac{H}{H_1} - \frac{T}{c_0} \frac{\partial M}{\partial T} (H - H_1), \quad (17)$$

где H_1 — некоторая начальная напряженность магнитного поля, относительно которой измеряют МКЭ.

Здесь первый член также вносит существенный вклад в МКЭ. Для иллюстрации на рисунке (точки) показаны результаты экспериментального исследования МКЭ в поликристаллическом образце ГПУ-кобальта при фиксированных температурах, взятые из работы [6]; сплошные линии — кривые $\Delta T_s(H)$ для данных температур по формуле (17). Температурные зависимости $M(T)$ и $k_1(T)$ взяты из работ [7, 8]. Хорошее согласие между этими результатами свидетельствует о существенном вкладе процессов вращения в МКЭ.

Авторы благодарны Г. А. Петраковскому за плодотворное обсуждение результатов работы.

Список литературы

- [1] Андреевко А. С., Белов К. П., Никитин С. А., Тишин А. М. // УФН. 1989. Т. 58. № 4. С. 553—579.
- [2] Белов К. П., Никитин С. А. Магнитные свойства кристаллических и аморфных сред. Новосибирск: Наука, 1989. С. 19—42.
- [3] Akulov N. A., Kirensky L. V. // J. Phys. (USSR). 1940. N 3. P. 3—7.
- [4] Архаров А. М., Брандт Н. Б., Жердев А. А. // Холодильная техника. 1980. № 8. С. 13—18.
- [5] Вонсовский С. В. Магнетизм. М.: Наука, 1972. 1032 с.
- [6] Ивановский В. И. // ФММ. 1959. Т. 7. № 1. С. 29—39.
- [7] Sucksmith W., Tomson J. E. // Proc. Roy. Soc. 1954. V 225. P. 362.
- [8] Myers H. P., Sucksmith W. // Proc. Roy. Soc. 1951. V. 207. P. 427.

Институт физики им. Л. В. Киренского
СО АН СССР
Красноярск

Поступило в Редакцию
11 декабря 1989 г.