

водников, по-видимому, не лишены смысла. Особенно это относится к теллуриду кадмия, связи в решетке которого характеризуются высокой степенью ионности (до 67.5 %) [14].

#### Список литературы

- [1] Alexander H., Haasen P. // Sol. St. Physics. N. Y. and London. 1968. V. 22. P. 27—158.
- [2] Никитенко В. И. Динамика дислокаций. Киев, 1975. С. 7—26.
- [3] Maeda K., Nakagawa K., Takeuchi S. // Phys. St. Sol. (a). 1978. V. 48. N 2. P. 587—591.
- [4] Gutmanas E. Yu., Haasen P. // Phys. St. Sol. (a). 1981. V. 63. N 1. P. 193—202.
- [5] Лубенец С. В., Фоменко Л. С. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 2. С. 145—150.
- [6] Inoue M., Teramoto I., Takayanagi S. // J. Appl. Phys. 1962. V. 33. N 8. P. 2578—2582.
- [7] Инденбаум Г. В., Бароненкова Р. П., Бойных Н. М. // Физ. и хим. обраб. материалов. 1971. № 2. С. 91—96.
- [8] Braun C., Helberg H. W., George A. // Phil. Mag. A. 1986. V. 53. N 2. P. 277—284.
- [9] Nakagawa K., Maeda K., Takeuchi S. // Appl. Phys. Lett. 1979. V. 34. N 9. P. 574—575.
- [10] Gridneva I. V., Milman Yu. V., Trefilov V. I., Chugunova S. I. // Phys. St. Sol. (a). 1979. V. 54. N 1. P. 195—206.
- [11] Лубенец С. В. Физические процессы пластической деформации при низких температурах. Киев, 1974. С. 220—252.
- [12] Gilman J. J., Johnston W. G. // Sol. St. Physics. N. Y. and London. 1962. V. 13. P. 147—222.
- [13] Lee F. M., Shyne J. C., Nix W. D. // Mater. Sci. Engng. 1969/70. V. 5. P. 179—192.
- [14] Phillips J. C. // Rev. Mod. Phys. 1970. V. 42. N 3. P. 317—356.

Физико-технический институт  
низких температур АН УССР  
Харьков

Поступило в Редакцию  
27 января 1989 г.

УДК 537.638 : 546.664

Физика твердого тела, том 31, в. 7, 1989  
Solid State Physics, vol. 31, № 7, 1989

## МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ И ОБЪЕМНАЯ МАГНИТОСТРИКЦИЯ СОЕДИНЕНИЯ $Gd_3Al_2$

С. А. Никитин, Ю. И. Спичкин, А. М. Тишин

В настоящее время накоплено большое количество данных о магнитных свойствах интерметаллических соединений. Однако магнитотепловые и магнитообъемные эффекты в интерметаллических соединениях практически не изучены. В данной работе проведены измерения магнитокалорического эффекта (МКЭ) и исследовано влияние давления на намагниченность соединения  $Gd_3Al_2$ . Поликристаллический образец  $Gd_3Al_2$  был приготовлен в электродуговой печи на медном водоохлаждаемом поду в атмосфере аргона. Гомогенизирующий отжиг проводился при температуре 700 °С в течение 50 ч. Методика измерения МКЭ и намагниченности подробно изложена в работах [1, 2].

Соединение  $Gd_3Al_2$  имеет тетрагональную структуру типа  $Zr_3Al_2$  [3] и является типичным ферромагнетиком с парамагнитной температурой Кюри, почти равной точке Кюри  $T_C$  [4]. Парамагнитная восприимчивость соединения следует закону Кюри—Вейса, а эффективный магнитный момент редкоземельного атома близок к моменту свободного иона  $Gd^{3+}$  [4].

Максимум МКЭ наблюдается вблизи температуры Кюри (рис. 1, 1, 2). При увеличении поля температура максимума МКЭ смещается в сторону низких температур. В поле 55 кЭ максимальная величина МКЭ составляет

$\Delta T_{\text{макс}} = 4.6 \text{ К}$  при  $T = 273 \text{ К}$ . Зависимость удельной намагниченности  $\sigma_p^*(T)$  соединения  $\text{Gd}_3\text{Al}_2$  является характерной для ферромагнетика (рис. 1, 3). Температура Кюри, определенная нами термодинамическим методом [5], оказалось равной  $279.2 \pm 0.1 \text{ К}$  при атмосферном давлении и  $281.8 \pm 0.1$  при давлении  $10^{10}$  дин/см<sup>2</sup>.

Из данных по влиянию давления на намагниченность были рассчитаны температурные и полевые зависимости производной удельной намагниченности по давлению  $d\sigma/dp$  (рис. 1, 5, 6). Вблизи температуры Кюри на полевых зависимостях  $d\sigma/dp$  наблюдается максимум в области слабых магнитных полей, после которого происходит монотонное уменьшение величины эффекта при увеличении поля. В поле 1 кЭ величина  $d\sigma/dp$  имеет резкий максимум вблизи температуры Кюри. Из рис. 1, 6 видно, что при увеличении поля знак  $d\sigma/dp$  изменяется на противоположный.

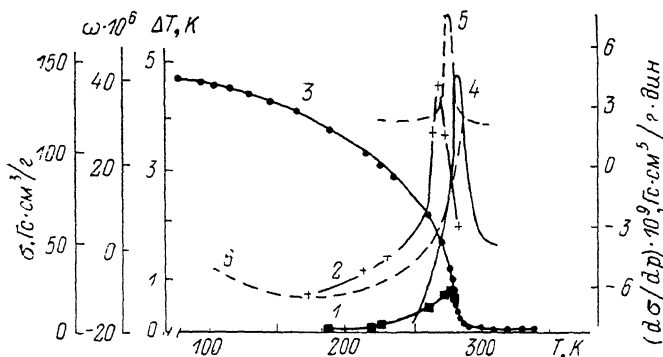


Рис. 1. Температурные зависимости магнитокалорического эффекта  $\Delta T$  (1, 2), намагниченности (3), объемной магнитострикции (4) и производной удельной намагниченности по давлению  $d\sigma/dp$  (5, 6) соединения  $\text{Gd}_3\text{Al}_2$ .

$H$ , кЭ: 1 — 10; 2 — 55; 3, 4, 6 — 13; 5 — 1.

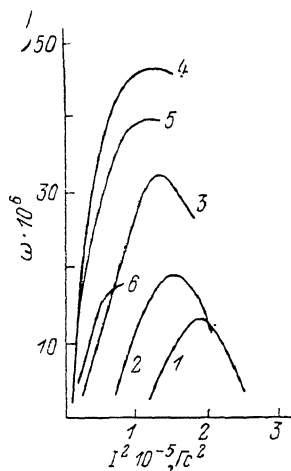


Рис. 2. Зависимость объемной магнитострикции  $\omega$  от квадрата намагниченности  $I^2$  в  $\text{Gd}_3\text{Al}_2$ .

$T$ , К: 1 — 270, 2 — 275, 3 — 279, 4 — 282, 5 — 285, 6 — 290.

Из данных по влиянию давления на намагниченность проведены вычисления объемной магнитострикции  $\omega$ . В расчетах использовалось известное термодинамическое соотношение [6]

$$\omega(H) = - \int_0^H \frac{\partial I}{\partial p} dH, \quad (1)$$

где  $I$  — намагниченность. На кривой температурной зависимости объемной магнитострикции наблюдается положительный максимум вблизи температуры Кюри (рис. 1, 4). Зависимость  $\omega$  от квадрата намагниченности вблизи точки Кюри характеризуется возрастанием  $\omega$  при увеличении  $I^2$  и последующим уменьшением ее величины при дальнейшем росте  $I^2$  (рис. 2). При  $T = 279 \text{ К}$   $d\omega/dH > 0$  при  $H \leq 9 \text{ кЭ}$  и  $d\omega/dH < 0$  при  $H > 9 \text{ кЭ}$ , т. е. вблизи температуры Кюри знак  $d\omega/dH$  изменяется с положительного на отрицательный при увеличении поля. Согласно термодинамическим соотношениям, отрицательному значению  $d\omega/dH$  в сильных магнитных полях должен соответствовать положительный знак производной  $dT_C/dp$ , что согласуется с нашими экспериментальными данными для  $\text{Gd}_3\text{Al}_2$ , согласно которым  $dT_C/dp = 26 \cdot 10^{-11} \text{ К} \cdot \text{см}^2/\text{дин}$ .

Представляло интерес сравнить значения интеграла косвенного объема  $A_{\text{косв}}$  и его производной от атомного объема  $\partial A_{\text{косв}}/\partial \ln V_0$  для  $\text{Gd}_3\text{Al}_2$  и для  $\text{Gd}$  [7], который обладает близкой к  $\text{Gd}_3\text{Al}_2$  точкой Кюри  $T_C = 293 \text{ К}$ .

Эти величины могут быть рассчитаны по формулам теории косвенного обмена [8]:

$$A_{\text{косв}} = \frac{3}{2} \frac{\Theta_p}{\bar{G}}, \quad \frac{\partial A_{\text{косв}}}{\partial \ln V_0} = \frac{3}{2} \frac{dT_C}{dp} \frac{1}{\alpha \bar{G}}, \quad (2)$$

где  $\bar{G} = 3/5 G_{\text{Gd}}$  — среднее значение фактора де Жена для соединения;  $G_{\text{Gd}}$  — фактор де Жена для Gd, который полагался равным 15.75;  $\alpha$  — объемная сжимаемость;  $\Theta_p$  — парамагнитная температура Кюри. Объемные сжимаемости Gd и  $\text{Gd}_3\text{Al}_2$  принимались равными  $-2.5 \cdot 10^{-12}$  и  $-1.4 \times 10^{-12}$  см<sup>2</sup>/дин [9] соответственно. Парамагнитная температура Кюри Gd полагалась равной 316 К, в  $\text{Gd}_3\text{Al}_2$   $\Theta_p = 285$  К [4]. Результаты расчета  $A_{\text{косв}}$  и  $A_{\text{косв}}/\partial \ln V_0$  для Gd и соединения  $\text{Gd}_3\text{Al}_2$  представлены в таблице. Вблизи точки Кюри в области парапроцесса зависимость  $\Delta T$  ( $I^2$ ) является линейной [5], причем тангенс угла наклона кривой  $\Delta T$  ( $I^2$ ) в точке Кюри пропорционален обменному параметру. Полученное из экспериментальных данных отношение величины МКЭ  $\Delta T$  к квадрату намагниченности  $I^2$  в точке Кюри приведено в таблице. Сопоставление этих величин для Gd и  $\text{Gd}_3\text{Al}_2$  а также значений  $A_{\text{косв}}$ , найденных по формуле (2), приводит к выводу, что значения обменных параметров отличаются незначительно.

Различие между Gd и  $\text{Gd}_3\text{Al}_2$ , содержащих магнитоактивные атомы одного сорта, заключается в том, что в  $\text{Gd}_3\text{Al}_2$  расстояние между ионами Gd значительно больше из-за разбавления ионами «немагнитного» Al. По всей видимости, это обстоятельство приводит к тому, что значения  $A_{\text{косв}}/\partial \ln V_0$  Gd и  $\text{Gd}_3\text{Al}_2$  отличаются по величине и знаку (см. таблицу).

Значения фактора де Жена  $G$ , отношения величины магнитокалорического эффекта  $\Delta T$  к квадрату намагниченности  $I^2$ , сдвиг температуры Кюри под действием давления  $dT_C/dp$ , интеграл косвенного обмена  $A_{\text{косв}}$  и производная интеграла косвенного обмена по атомному объему  $\partial A_{\text{косв}}/\partial \ln V_0$  для Gd и соединения  $\text{Gd}_3\text{Al}_2$

Материал	$G$	$\Delta T/I^2$ , К/Гс <sup>2</sup> при $T_C$	$\frac{dT_C}{dp}$ , К/см <sup>2</sup> /дин	$A_{\text{косв}}$ , К	$\frac{\partial A_{\text{косв}}}{\partial \ln V_0}$ , К
$\text{Gd}_3\text{Al}_2$	9.45	$(4.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-6}$	$(26 \pm 3) \cdot 10^{-11}$	$44 \pm 1$	$-29 \pm 3$
Gd	15.75	$(9.6 \pm 0.5) \cdot 10^{-6}$	$(-13 \pm 2) \cdot 10^{-10}$	$28 \pm 1$	$49 \pm 3$

Полученное нами значение положительного смещения  $T_C$  с давлением  $dT_C/dp$  для  $\text{Gd}_3\text{Al}_2$  коррелирует с найденным для этого соединения в работе [9] значением  $dT_C/dp = 36 \cdot 10^{-11}$  К · см<sup>2</sup>/дин. Бушоу [10] показал, что в  $\text{Gd}_3\text{Al}_2$  величина плотности состояний на уровне Ферми нечувствительна к изменению концентрации электронов проводимости. Следовательно, знак и величину  $dT_C/dp$  определяет изменение интеграла  $s$ - $f$ -обмена  $\Gamma_{s-f}$  под действием давления. Положительный знак  $dT_C/dp$  в интерметаллических соединениях может быть объяснен на основе модифицированной теории [8], в которой для отражения не  $\delta$ -видного характера обмена учитывается зависимость перекрытия волновых функций  $s$ - и  $4f$ -электронов от отношения расстояния между ближайшими соседями к радиусу  $4f$ -орбитали [11].

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Тишин А. М. // Автореф. канд. дис. М., МГУ, 1988. 13 с.
- [2] Леонтьев П. И. // Автореф. канд. дис. М., МГУ, 1988. 14 с.
- [3] Buschow K. H. J. // J. Less-Comm. Metals. 1965. V. 8. N 1. P. 209—212.
- [4] Barbara V., Beale C., Lemaire R., Pathenet R. // J. Appl. Phys. 1968. V. 39. N 2. P. 1084—1085.
- [5] Белов К. П. Магнитные превращения. М.: Физматгиз, 1959. 259 с.
- [6] Белов К. П. Упругие, тепловые и электрические явления в ферромагнетиках. М.: Гостехиздат, 1957. 279 с.
- [7] Никитин С. А., Бездушный Р. В. // Тез. докл. XVII Всес. конф. по физике магнитных явлений. Донецк, 1985. С. 233—234.

- [8] de Geenes P. // J. Phys. et Rad. 1962. V. 23. N 8—9. P. 510—517.  
 [9] Parviainen S. // Phys. St. Sol. (a). 1980. V. 60. N 1. P. 13—16.  
 [10] Buschow K. H. J. // J. Less-Comm. Metals. 1975. V. 43. N 1. P. 55—59.  
 [11] Robinson L. B., Ferguson L. N. Jr., Milstein F. // Phys. Rev. 1971. V. B3. P. 1025—1035.

Московский государственный  
 университет им. М. В. Ломоносова  
 Москва

Поступило в Редакцию  
 16 августа 1988 г.  
 В окончательной редакции  
 30 января 1989 г.

УДК 539.216.2 : 546

Физика твердого тела, том 31, в. 7, 1989  
 Solid State Physics, vol. 31, № 7, 1989

## ДИФФУЗИЯ УГЛЕРОДА НА ПОВЕРХНОСТЬ ПЕРЕСЫЩЕННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

В. Н. Льяной

Распад пересыщенных твердых растворов углерода в никеле, кобальте и железе при определенных термообработках в вакууме сопровождается образованием и ростом на готовых поверхностях раздела углеродной пленки [1]. К таким поверхностям относят и границу твердый раствор—вакуум. Выделение углерода на ней связано с меньшими энергетическими затратами, чем внутри раствора.

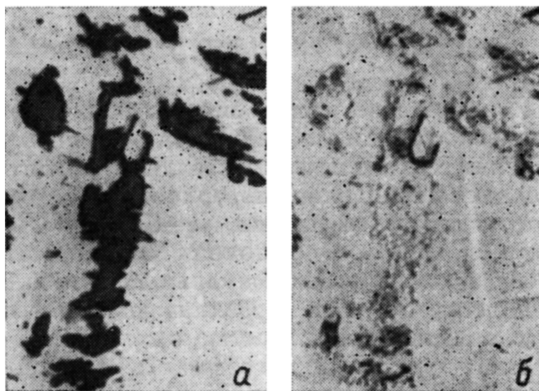


Рис. 1. Один и тот же участок поверхности Ni—C (0.3 % C) сплава с графитовыми кристалликами (а) и после их растворения (б).  $\times 200$ .

Механизм роста графитовой пленки обычно связывают с диффузионными потоками углерода, которые возникают в контактом приповерхностном слое пересыщенного твердого раствора [2, 3]. При этом полагают, что графитовые сетки в процессе роста располагаются параллельно поверхности раствора. В настоящем сообщении приводятся некоторые новые экспериментальные факты, которые сопровождают процесс формирования углеродной пленки.

Первая группа опытов убеждает в том, что рост графитовой пленки происходит в результате возникновения не только диффузионных потоков углерода, но и матрицы. Об этом свидетельствует визуальное наблюдение за состоянием поверхности матрицы после растворения графитовых кристалликов. Если образцы Ni—C, Co—C или Fe—C сплавов с выделившимися на поверхности графитовыми кристалликами нагревать до области