

Теплоемкость гексаборида неодима в области магнитного фазового превращения

© Н.Н. Сирота, В.В. Новиков, С.В. Антипов

Московский государственный университет природообустройства,
101000 Москва, Россия
Брянский государственный педагогический университет,
241000 Брянск, Россия

(Поступила в Редакцию 25 ноября 1996 г.)

Настоящее исследование посвящено экспериментальному изучению температурной зависимости теплоемкости гексаборида неодима в температурной области 4.2–30 К, включающей интервал фазового превращения от антиферромагнитного состояния к парамагнитному при $T_N = 7.74$ К [1].

Порошок гексаборида неодима синтезирован из стехиометрической смеси окиси неодима ОСЧ и химически чистого аморфного бора при температуре около 1700°C в вакууме в соответствии с методикой, изложенной в [2]. Проведенный рентгеновский фазовый анализ показал наличие лишь одной фазы NdB₆. Плотность образца на 2.2% ниже рентгеновской.

Адиабатический калориметр и методика измерения теплоемкости аналогичны описанным ранее [3]. Погрешность определения теплоемкости в интервале температур 10–30 К не превышает 1%. В области скачка теплоемкости при $T < 10$ К погрешность выше. Значения теплоемкости определены с шагом около 0.3–1 К.

На рис. 1 приведены экспериментальные величины изобарной теплоемкости NdB₆ в интервале температур 4.2–30 К. В области температур 4.2–12 К на кривой $c(T)$ выявлена аномалия с максимумом при $T = 7.703$ К, характерным для антиферромагнитного превращения.

Теплоемкость NdB₆, обладающего металлической проводимостью, складывается из решеточной c_l , магнитной

c_m , электронной c_e и ядерной c_n составляющих:

$$c = c_l + c_m + c_e + c_n.$$

В дебаевском приближении $c_l = a_l T^3$, $a = \frac{12}{5} R \pi^4 \Theta^{-3}$, где Θ — характеристическая дебаевская температура. $c_e = a_e T$, $a_e = \frac{2}{3} R \pi^4 k (dn/dE)_{E=E_F}$, $(dn/dE)_{E=E_F}$ — плотность электронных состояний на поверхности Ферми. Ядерная теплоемкость, зависящая от спина ядра и эффективного магнитного поля электронов на поверхности ядра, в исследуемом интервале температур пренебрежимо мала.

В области ниже температуры перехода теплоемкость антиферромагнитной фазы пропорциональна кубу температуры: $c_{m1} = a_{m1} T^3$, $a_{m1} = \frac{4}{5} R \pi^4 \Theta_N^{-3}$, где Θ_N — характеристическая температура системы магнов ($\Theta_N \neq T_N$) [4,5]. При повышенных температурах ($T > T_N$) теплоемкость парамагнитной фазы пропорциональна T^{-2} : $c_{m2} = a_{m2} T^{-2}$. Здесь коэффициент a_{m2} учитывает вклад Шоттки, диполь-дипольное или обменное взаимодействие магнитных ионов неодима, взаимодействия ядерных и электронных спинов [6]. Таким образом, для области температур $T < T_N$, пренебрегая ядерным вкладом в теплоемкость, можно записать

$$c = a_e T + (a_l + a_{m1}) T^3.$$

Отсюда получаем $c/T = a_e + (a_l + a_{m1}) T^2$.

На рис. 2 приведены значения c/T в зависимости от T^2 . Как видно из этого рисунка, точки хорошо ложатся на прямую, пересечение которой с осью ординат дает значение коэффициента электронной теплоемкости $a_e = 0.073 \text{ J}(\text{mol} \cdot \text{K}^2)$. Тангенс угла наклона этой прямой к оси абсцисс определяет сумму коэффициентов решеточной и антиферромагнитной составляющих теплоемкости $a_l + a_{m1} = 3.442 \cdot 10^{-2} \text{ J}(\text{mol} \cdot \text{K})^4$.

При температурах выше 7.703 К, когда тепловое движение разрушает антиферромагнитное упорядочение, в области парамагнитного состояния определяющими становятся решеточный, электронный и парамагнитный вклады

$$c = a_e T + a_l T^3 + a_{m2} T^{-2}.$$

Используя полученное выше значение коэффициента a_e , преобразуем это выражение к виду

$$(c - 0.073T) T^2 = a_l T^5 + a_{m2}.$$

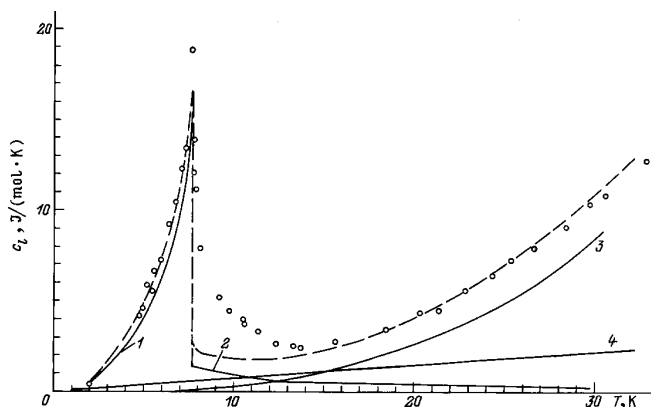


Рис. 1. Низкотемпературная теплоемкость гексаборида неодима. Точки — экспериментальные величины, 1 — c_{m1} , 2 — c_{m2} , 3 — c_l , 4 — c_e , штриховая линия — расчетная зависимость $c(T) = c_e + c_l + c_{m1} + c_{m2}$.

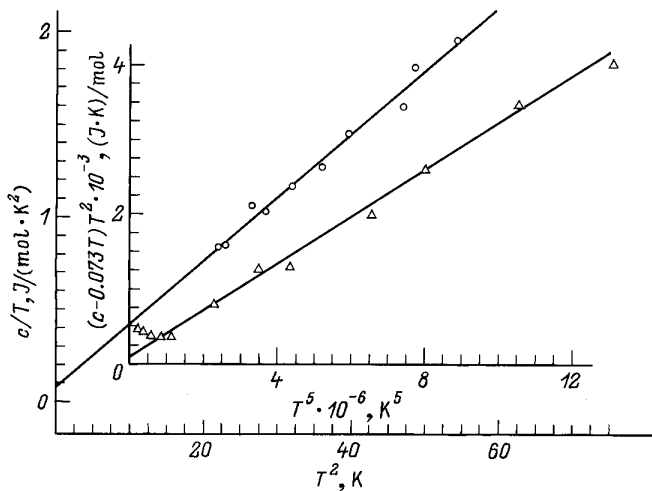


Рис. 2. Зависимости величин c/T от T^2 и величин $(c - 0.073T)T^2$ от T^5 для гексаборида неодима.

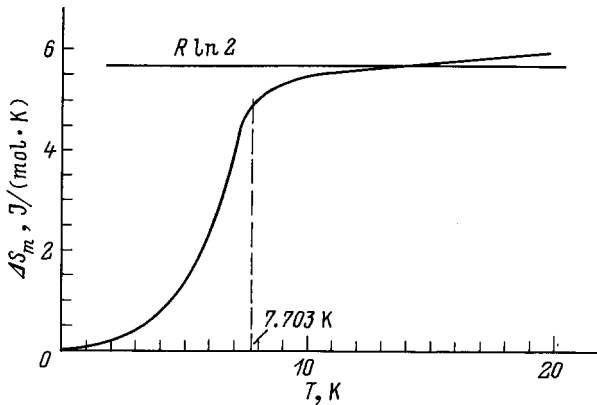


Рис. 3. Температурная зависимость магнитной составляющей энтропии NdB_6 , рассчитанная по коэффициентам a_{m1} и a_{m2} .

На рис. 2 приведена экспериментальная зависимость величин $(c - 0.073T)T^2$ от T^5 . Прямая, на которую ложатся экспериментальные точки, позволяет рассчитать коэффициенты решеточной и парамагнитной составляющих теплоемкости: $a_l = 3.185 \cdot 10^{-4} \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}^4)$, $a_{m2} = 100 \text{ (J} \cdot \text{K)}/\text{mol}$. Вычитанием величины a_l из найденного для области температур 0–7.703 К значения суммы $a_l + a_{m1}$ определен коэффициент антиферромагнитного вклада в теплоемкость $a_{m1} = 3.41 \cdot 10^{-2} \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}^4)$. Температурные изменения выявленных вкладов в теплоемкость приведены на рис. 1.

По величинам коэффициентов a_l , a_{m1} , a_e рассчитаны некоторые характеристики гексаборида неодима: характеристическая дебаевская температура при абсолютном нуле $\Theta_0 = 349 \text{ K}$, плотность электронных состояний на поверхности Ферми $(dn/dE)_{E=E_F} = 1.38 \cdot 10^{19} \text{ J}^{-1}$, характеристическая температура для магнитной теплоемкости $\Theta_N = 51 \text{ K}$.

Магнитная составляющая энтропии в принятом приближении может быть рассчитана по коэффициентам a_{m1}

и a_{m2} для интервалов температур 0–7.703 К и 7.703–30 К соответственно. Для температур ниже 7.703 К

$$\Delta S_M = \int_0^T a_{m1} T^2 dT = \frac{a_{m1}}{3} T^3.$$

Для температур выше 7.703 К

$$\begin{aligned} \Delta S_M &= \frac{a_{m1}}{3} (7.703)^3 + \int_{7.703}^T \frac{a_{m2} T^{-2}}{T} dT \\ &= \frac{a_{m1}}{3} (7.703)^3 + \frac{a_{m2}}{2(7.703)^2} - \frac{a_{m2}}{2T^2}. \end{aligned}$$

Рассчитанная кривая $\Delta S_M(T)$ приведена на рис. 3. Как видно из этого рисунка, магнитная составляющая энтропии достигает значения $R \ln 2$, соответствующего величине полного момента импульса электронов неодима $J = 1/2$, при температуре, близкой к максимуму теплоемкости, и слабо увеличивается при дальнейшем росте температуры.

Определенные нами термодинамические характеристики магнитного фазового перехода в гексабориде неодима близки к значениям соответствующих величин для ряда других гексаборидов, например для LaB_6 , YbB_6 [7].

Список литературы

- [1] N. Ali, S.B. Woods. Phys. Lett. **104A**, 4, 212 (1984).
- [2] Г.В. Самсонов, Ю.Б. Падерно, В.С. Фоменко. Порошковая металлургия. **6**, 24 (1963).
- [3] N.N. Sirota, A.M. Antjuchoy, V.V. Novikov, V.A. Fjodorov. Cryst. Res. Technol. **17**, 36, 279 (1982).
- [4] К.П. Белов. Магнитные явления в редкоземельных магнетиках. Наука, М. (1990). 95 с.
- [5] Ч. Киттель. Квантовая теория твердых тел. М. (1967). 491 с.
- [6] Р. Карлин. Магнетохимия. Мир. М. (1989). 399 с.
- [7] J. Etourneau, J.-P. Mercurio, R. Naslain, P. Hagenmuller. J. Sol. Stat. Chem. **2**, 332 (1970).