

# Низкотемпературная теплоемкость и намагниченность ферромагнетиков

© В.В. Новиков

Брянский государственный университет им. акад. И.Г. Петровского,  
Брянск, Россия

E-mail: vvpovikov@mail.ru

(Поступила в Редакцию 10 декабря 2008 г.  
В окончательной редакции 16 февраля 2009 г.)

Изменение намагниченности ферромагнетика с ростом температуры, обусловленное нарушением упорядоченности в системе атомных магнитных моментов, сопоставлено с изменением энтропии магнитной подсистемы. Получено соотношение для расчета магнитной составляющей теплоемкости ферромагнетика, удовлетворительно описывающее температурную зависимость теплоемкости Fe, Co, TbB<sub>2</sub>, DyB<sub>2</sub> при низких температурах.

Работа поддержана грантом Минобрнауки РФ (РНП 2.1.1/422).

PACS: 64.40.Ba, 75.50.Gg

## 1. Введение

Уменьшение самопроизвольной намагниченности ферромагнетика и переход в парамагнитное состояние с ростом температуры обуславливают наличие характерного „магнитного“ вклада в его различные физические характеристики — термодинамические, электрические, оптические и т. д. Корректное выделение магнитной составляющей из полной величины физической характеристики ферромагнетика является исходным пунктом анализа экспериментальных температурных зависимостей его свойств. На кривой температурной зависимости  $c_p(T)$  фазовый переход ферромагнетик–парамагнетик в простых случаях проявляется в виде резкого максимума вблизи температуры Кюри  $T_c$  [1,2]. При сложном характере перехода, как, например, в некоторых редкоземельных металлах и их соединениях, когда переход от упорядоченной магнитной фазы к неупорядоченной происходит в несколько этапов, на зависимостях  $c_p(T)$  может быть более одной резкой аномалии, а также размытые аномалии шотткиевского типа [1,3].

В простейшем случае анализ низкотемпературного участка зависимости  $c_p(T)$  ферромагнетика может быть проведен с помощью аппроксимации

$$c_p(T) = a_1 T + a_2 T^{3/2} + a_3 T^3, \quad (1)$$

где слагаемые представляют собой электронный, магнитный и решеточный (дебаевский) вклады соответственно. Этот подход не универсален. Дебаевский закон  $T^3$  оказывается справедлив лишь в области низких температур  $T \ll \Theta$ . Если температура Кюри ферромагнетика невысока, ниже 10–30 К, то величины всех трех рассмотренных вкладов в низкотемпературном приближении (1) оказываются одного порядка. Погрешность их разделения без привлечения данных других экспериментов может оказаться высокой.

В ряде случаев для сильно анизотропных структур решеточная составляющая теплоемкости не подчиняется закону  $T^3$  [4–6]. В этом случае требуется знание зависимости  $c_p(T)$  немагнитного изоструктурного аналога, и решеточный вклад в теплоемкость ферромагнетика вычисляется с помощью различных вариантов метода соответствия [7–9].

Приближение молекулярного поля позволяет получить лишь оценочные величины магнитного вклада. Лучшее согласие с опытом достигается с привлечением более сложных моделей (Гейзенберга, Изинга и др.) [1,2]. В этой связи представляет несомненный интерес попытка расчета магнитного вклада в теплоемкость вещества  $c_m(T)$  исходя из экспериментальных данных о температурных изменениях его намагниченности.

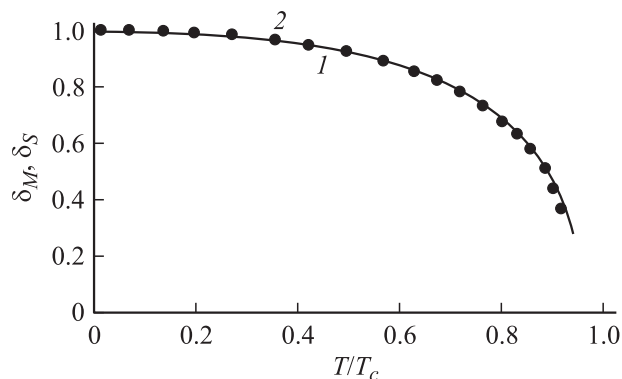
## 2. Описание подхода

При абсолютном нуле атомные магнитные моменты ферромагнетика находятся в полностью упорядоченном состоянии, которому соответствуют максимальное значение самопроизвольной намагниченности  $M(0)$  и нулевая энтропия магнитной подсистемы. С ростом температуры тепловое движение нарушает упорядоченность в магнитной подсистеме, намагниченность  $M(T)$  уменьшается. Мерой упорядоченности в системе атомных магнитных моментов (параметром порядка) обычно служит величина относительной намагниченности  $\delta_M = M(T)/M(0)$ . Неупорядоченность соответственно характеризуется величиной относительного изменения намагниченности

$$(M(0) - M(T))/M(0) = \Delta M(T)/M(0) = 1 - \delta_M, \quad (2)$$

при низких температурах по закону Блоха пропорциональной  $T^{3/2}$  [10].

Рост неупорядоченности в магнитной подсистеме приводит к увеличению ее энтропии  $S_m(T)$ . Переходу к



**Рис. 1.** Величины  $\delta_M$  (1) и  $\delta_S$  (2) для железа в зависимости от относительной температуры  $T/T_c$  ( $T_c$  — температура Кюри).

полностью неупорядоченному (парамагнитному) состоянию моля ферромагнетика соответствует изменение энтропии его магнитной подсистемы

$$\Delta S_{\max} = R \ln(2s + 1), \quad (3)$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $s$  — спин иона [2]. В этом случае отношение  $S_m(T)/\Delta S_{\max}$  можно рассматривать как меру неупорядоченности магнитной подсистемы. Тогда упорядоченность в системе будет характеризоваться величиной  $\delta_S = 1 - S_m(T)/\Delta S_{\max}$ . На рис. 1 приведены изменения величин  $\delta_M$  и  $\delta_S$  для железа в зависимости от относительной температуры  $T/T_c$  ( $T_c$  — температура Кюри), рассчитанные по данным [11,12]. Величины  $S_m(T)$  рассчитывались интегрированием зависимостей  $c_m(T)/T$ . Как видно из рисунка, в области низких температур величины  $\delta_M$  и  $\delta_S$  для железа очень близки. Только вблизи  $0.9 T_c$  их различие достигает 5% и продолжает увеличиваться с ростом температуры. Поэтому, полагая в области низких температур величины  $\delta_M$  и  $\delta_S$  равными, получим

$$M(T)/M(0) = 1 - S_m(T)/\Delta S_{\max}. \quad (4)$$

Из соотношений (2)–(4) следует

$$S_m(T) = R \ln(2s + 1) (\Delta M(T)/M(0)). \quad (5)$$

Отсюда по известному термодинамическому соотношению  $c = T(dS/dT)$  получаем для магнитной составляющей теплоемкости при низких температурах

$$c_m(T) = RT \ln(2s + 1) d(\Delta M(T)/M(0))/dT. \quad (6)$$

Если в соотношение (6) подставить выражение закона Блоха для относительного изменения намагниченности  $\Delta M(T)/M(0) = AT^{3/2}$ , где  $A$  — константа, зависящая от типа кристаллической структуры, спина иона и характера взаимодействия в магнитной подсистеме вещества, то приходим к известному „закону трех вторых“ для низкотемпературной магнитной теплоемкости ферромагнетика

$$c_m(T) = RT \ln(2s + 1) d(AT^{3/2})/dT = BT^{3/2}. \quad (7)$$

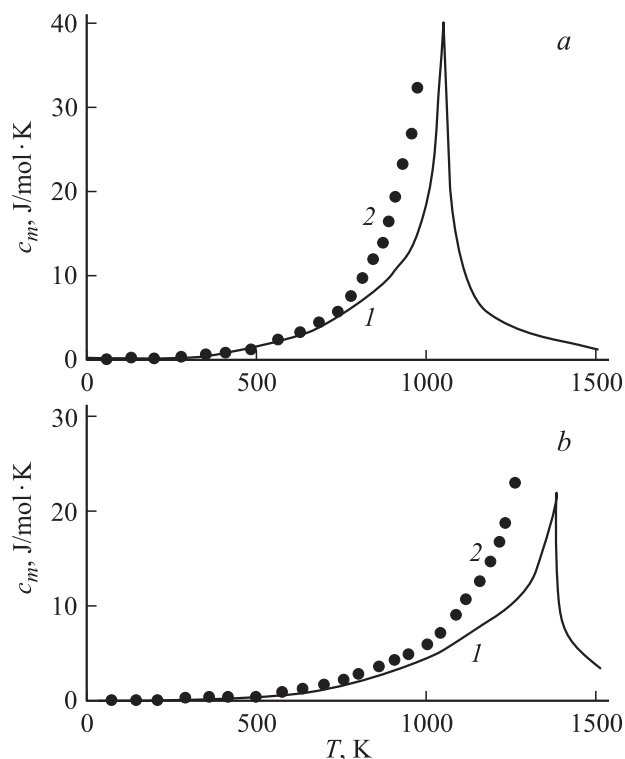
Здесь  $B$  — постоянная величина для данного вещества.

### 3. Сопоставление с данными эксперимента

Для проверки соответствия результатов расчета магнитного вклада в теплоемкость по соотношению (6) данным эксперимента выбраны классические ферромагнетики — железо, кобальт, а также ферромагнитные дибориды тербия  $TbB_2$  и диспрозия  $DyB_2$ . Температурные изменения относительных намагниченностей Fe и Co взяты из работы [12].

На рис. 2 приведены кривые магнитной составляющей теплоемкости Fe, Co, определенные из экспериментальных калориметрических данных работы [11] и сопоставленные с результатами расчета по соотношению (6). Как видно из рисунка, при низких температурах имеет место удовлетворительное соответствие величин магнитного вклада в теплоемкость рассмотренных веществ, определенного по данным калориметрических  $c_{cal}$  и магнитных  $c_m$  измерений. С повышением температуры становится все более заметным превышение величин  $c_m$  над  $c_{cal}$ , и при повышенных температурах расчет по соотношению (6) оказывается некорректным.

В отличие от случая простого ферромагнитного упорядочения железа и кобальта на кривых температурной зависимости намагниченности диборидов тербия и диспрозия (рис. 3) отчетливо наблюдаются аномалии, свидетельствующие о сложном характере ферромагнитного превращения в этих соединениях. Аномальные



**Рис. 2.** Магнитные составляющие теплоемкости железа (а) и кобальта (b). 1 — калориметрические данные, 2 — расчет по соотношению (6).

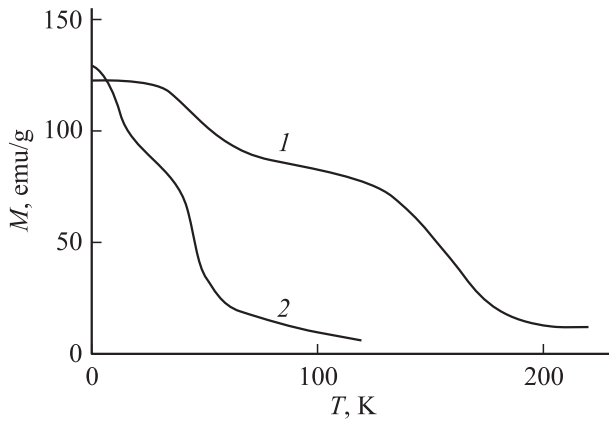


Рис. 3. Удельные намагниченности  $\text{TbB}_2$  (1) и  $\text{DyB}_2$  (2) по данным работ [13,14].

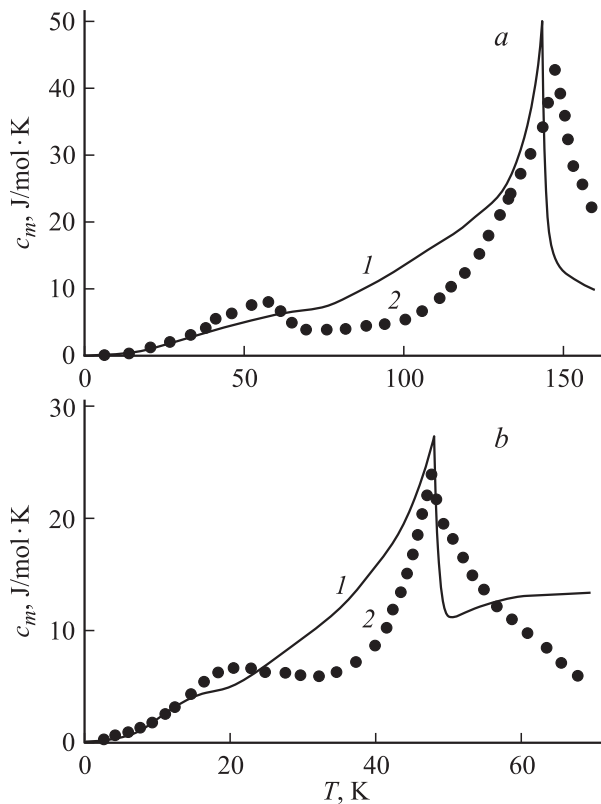


Рис. 4. Магнитные составляющие теплоемкости диборидов тербия (а) и диспрозия (б). 1 — calorиметрические данные, 2 — расчет по соотношению (6).

изменения их магнитной энтропии и магнитного вклада в теплоемкость с ростом температуры в значительной мере обусловлены имеющей место в диборидах сильной магнитно-кристаллической анизотропией [13,14], приводящей к немонотонному уменьшению упорядоченности в системах атомных магнитных моментов.

Магнитный вклад в теплоемкость  $c_m(T)$   $\text{TbB}_2$  и  $\text{DyB}_2$  (рис. 4), рассчитанный по магнитным данным, удовлетворительно соответствует calorиметрическим величинам

нам  $c_{\text{cal}}(T)$  [15,16] лишь в области самых низких температур ( $T < T_c/5$ ). При более высоких температурах наблюдается качественное соответствие особенностей рассчитанной и экспериментальной кривых магнитной составляющей теплоемкости диборидов при заметных количественных различиях.

#### 4. Заключение

В области низких температур величины относительного изменения энтропии магнитной подсистемы  $\delta_S$  ферромагнетика изменяются с температурой аналогично относительной намагниченности  $\delta_M$  — пропорционально  $T^{3/2}$ .

Предложенный в работе энтропийный подход оценки величины магнитного вклада в теплоемкость ферромагнетиков по экспериментальным величинам намагниченности при низких температурах соответствует известным теоретическим положениям и позволяет удовлетворительно воспроизводить результаты calorиметрических измерений.

#### Список литературы

- [1] С.В. Вонсовский. Магнетизм. Наука, М. (1974). 1032 с.
- [2] Р. Карлин. Магнетохимия. Мир, М. (1989). 399 с.
- [3] N.N. Sirota, V.V. Novikov. J. Mat. Proc. Manufact. Sci. **7**, 111 (1988).
- [4] Н.Н. Сирота. ДАН СССР **47**, 1, 40 (1945).
- [5] В.В. Тарасов. ДАН СССР **58**, 4, 577 (1947).
- [6] В.В. Тарасов. ЖФХ **26**, 1, 11 (1950).
- [7] J.W. Stout, E. Catalano. J. Chem. Phys. **23**, 11, 2013 (1955).
- [8] E.F. Westrum, jr., R. Burriel, J.B. Gruber, P.E. Palmer, B.J. Beaudry, W.A. Plautz. J. Chem. Phys. **91**, 8, 4838 (1989).
- [9] В.В. Новиков. ФТТ **43**, 2, 289 (2001).
- [10] Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела. Наука, М. (1978). 791 с.
- [11] V.M. Braun, R. Kohlas. Phys. Status Solidi **12**, 429 (1965).
- [12] J. Crangle, G.M. Goodman. Proc. Roy. Soc. A **321**, 477 (1971).
- [13] G. Will, K.H.J. Buschow, V. Lehman. Inst. Phys. Conf. Ser. **37**, (Ch. 8), 255 (1978).
- [14] K.H.J. Buschow. In: Boron and refractory borides / Ed. V.I. Matkovich. N.Y. (1977). P. 494.
- [15] V.V. Novikov, A.V. Matovnikov. J. Therm. Anal. Calorim. **88**, 2, 597 (2007).
- [16] В.В. Новиков, А.В. Матовников. Неорган. материалы **44**, 1, 176 (2008).