ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ, 2020, том 121, № 8, с. 789–793

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ
И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.638.5:537.611.4

О СООТНОШЕНИИ МАКСВЕЛЛА В ФЕРРОМАГНЕТИКАХ И ФЕРРИМАГНЕТИКАХ

© 2020 г. Э. З. Валиев*

Институт физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

**e-mail: valiev@imp.uran.ru*

Поступила в редакцию 29.01.2020 г.
После доработки 19.03.2020 г.
Принята к публикации 01.04.2020 г.

С помощью модельных расчетов показано, что соотношение Максвелла точно выполняется для ферромагнетиков с одним типом магнитных атомов и для двухкомпонентных ферромагнетиков и ферримагнетиков. Эти факты позволяют более уверено применять данные соотношения для расчета основных характеристик магнитокалорического эффекта в указанных случаях. Сделан вывод, что предложенная модель ферримагнетика является самосогласованной и правильной с точки зрения термодинамики. Также показано, что формулы “типа соотношений Максвелла” для производных от намагниченности и энтропии для магнитных подрешеток справедливы лишь приближенно.

Ключевые слова: соотношение Максвелла, ферримагнетик, энтропия

DOI: 10.31857/S0015323020080136

ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известны преимущества магнитных методов охлаждения по сравнению с криогенными методами, использующими расширение и сжатие газов. Эти преимущества: энергетическая эффективность и безопасность по отношению к окружающей среде. Чтобы использовать эти преимущества необходимо иметь ферромагнетики с рекордными значениями адиабатического изменения температуры в магнитном поле ΔT_{ad} и изотермического изменения энтропии ΔS_{iso}. Для этого требуются новые теоретические модели и экспериментальные исследования. В экспериментальных исследованиях магнитокалорического эффекта (МКЭ) применяются прямые и непрямые методы измерения адиабатического изменения температуры и изотермического изменения магнитной энтропии. При измерении величин ΔT_{ad} и ΔS_{iso} часто используется соотношение Максвелла:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{P,T} = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,H}. \quad (1)$$

С помощью (1) для непрямых методов измерения ΔT_{ad} и ΔS_{iso} имеем:

$$\Delta T_{\text{ad}}(T,H) = -\int_0^H \frac{T}{C_{P,H}}\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,H} dH, \quad (2)$$

$$\Delta S_{\text{iso}}(T,H) = \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,H} dH. \quad (3)$$

В формулах (1)–(3) подстрочные значки у производных означают, что производные вычислены при постоянных значениях давления P и магнитного поля H, $C_{P,\,H}$ – теплоемкость.

Эти формулы используют для экспериментального определения характеристик МКЭ не только в однокомпонентных ферромагнетиках, но и в ферромагнитных соединениях, содержащих несколько типов магнитных атомов [1, 2]. Кроме того, соотношения (1)–(3) используют и при экспериментальном определении величин ΔT_{ad} и ΔS_{iso} в ферримагнетиках [3, 4]. Хотя применение соотношения Максвелла в указанных случаях не является очевидным. Вопрос о применимости соотношений Максвелла в ферримагнетиках обсуждался также в работах [5, 6].

В настоящей работе показано, что соотношение (1) выполняется для ферромагнетиков, содержащих более одного сорта магнитных атомов, и ферримагнитных соединений. Оно также точно выполняется для ферромагнетиков с одним типом магнитных атомов и антиферромагнетиков. Этот вывод получен на основании модельных расчетов производных $(\partial M/\partial T)_H$ и $(\partial S/\partial H)_T$. Расчет проведен в приближении молекулярного поля для Гейзенберговской модели ферромагнетика с одним типом магнитных атомов и для ферромагнетиков и ферримагнетиков с двумя магнитными подрешетками.

СООТНОШЕНИЕ МАКСВЕЛЛА ДЛЯ ОДНОКОМПОНЕНТНОГО ФЕРРОМАГНЕТИКА

В приближении среднего поля для модели Гейзенберга модельный (неравновесный) термодинамический потенциал (ТП) ферромагнетика может быть записан в виде [7–9]:

$$F = NJs^2m^2 - NkT\ln Z(x) + (1/2)K^{-1}\omega^2 + P\omega, \quad (4)$$

$$x = (2\mu sH + 2s^2Jm)\beta,$$
$$\beta = (kT)^{-1},\ J = J_0 + \gamma\omega,$$
$$Z(x) = \operatorname{sh}[(1 + (2s)^{-1})x]/\operatorname{sh}[(2s)^{-1}x].$$

Здесь N – число магнитных атомов в единице объема, J – обменный интеграл между выделенным атомом и всеми атомами его окружения, μ – магнетон Бора, s – спин атома, H – внешнее магнитное поле, k – постоянная Больцмана, γ – постоянная обменно-упругого (магнито-упругого) взаимодействия (магнитная константа Грюнайзена), K – сжимаемость, P – давление, $\omega = \Delta V/V$ – относительное изменение объема, m – приведенная намагниченность.

В уравнении (4) первые два слагаемых представляют вклад обменного взаимодействия в приближении молекулярного поля [7, 8], третье и четвертое слагаемые – вклад энергии объемных деформаций. Упомянутые первые два слагаемых представляют при $\gamma = 0$ ТП канонического ферромагнетика. ТП (4) с учетом зависимости обменного интеграла от объема представляет аналог обменно-стрикционной модели, впервые предложенной в работе [10] (по этому поводу см. также [9, 11, 12]).

Из условия минимума ТП (4) по приведенной намагниченности m и относительному изменению объема ω получим равновесные уравнения состояния для магнитной подсистемы и объема:

$$m = Z'(x)/Z(x) = \mathrm{B_s}(x),$$
$$\omega = (\gamma s^2m^2N - P)K. \quad (5)$$

Здесь $\mathrm{B_S}(x)$ – функция Бриллюэна для спина s, ω (при $P = 0$) есть спонтанная объемная магнитострикция, $Z'(x)$ – производная функции $Z(x)$ по аргументу x.

Равновесный ТП получится, если подставить в (1) результаты решения уравнений (5) для $m = m(T, P, H)$ и $\omega = \omega(T, P, H)$. В этом случае ТП (4) можно использовать для расчета термодинамических величин, таких как энтропия, магнитная восприимчивость и других.

Прежде чем проверять равенство (1) для нашей модели, получим формулу для магнитной энтропии ферромагнетика. Из уравнений (4) и (5) следует

$$S = (\partial F/\partial T)_P = Nk(\ln Z(x) - mx). \quad (6)$$

Отметим также, что уравнения (4), (5) и (6) справедливы для ферромагнетиков, испытывающих магнитные фазовые переходы, как второго, так и первого рода [9–12].

Для намагниченности ферромагнетика имеем: $M = 2\mu sNm = 2\mu sN\mathrm{B_S}(x)$. Отсюда несложно получить, что

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{P,T} = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,H} = -2\mu sNkx\mathrm{B_{S'}}(x)\times$$
$$\times[kT(2s^2J + 4\gamma^2s^4m^2NK)\mathrm{B_{S'}}(x)]^{-1}. \quad (7)$$

Здесь $\mathrm{B_{S'}}(x)$ есть производная функции Бриллюэна.

Более короткая формула для производных (7) имеет вид:

$$(\partial S/\partial H)_{P,T} = -Nkx(\partial m/\partial H)_{P,T}, \quad (8)$$

где $(\partial m/\partial H)_T$ – изотермическая восприимчивость ферромагнетика, усиленная за счет магнитоупругого взаимодействия. Явный вид этой восприимчивости следует из сравнения выражений (7) и (8).

Таким образом, соотношение Максвелла (1) точно выполняется в модели ферромагнетика с термодинамическим потенциалом (4). Для ферромагнетиков с магнитными фазовыми переходами первого рода формулы (1) и (7) конечно нельзя применять в области сосуществования парамагнитной и ферромагнитной фаз. Т.е. в области, где МКЭ имеет максимальные значения.

СООТНОШЕНИЕ МАКСВЕЛЛА ДЛЯ ФЕРРО- И ФЕРРИМАГНЕТИКОВ С ДВУМЯ МАГНИТНЫМИ ПОДРЕШЕТКАМИ

В этом случае ТП можно представить в виде [6, 7, 9]:

$$F = (1/2)\big(N_1J_{11}s_1^2m_1^2 + N_2J_{22}s_2^2m_2^2 +$$
$$+ 2N_1J_{12}s_1s_2m_1m_2(\mathbf{e_1e_2})\big) -$$
$$- N_1kT\ln Z_1(x_1) - N_2kT\ln Z_2(x_2). \quad (9)$$

Здесь N_i, s_i, m_i – число атомов типа i в единице объема, спин-атома i, относительная намагниченность атома i соответственно. J_{ik} – интеграл обмена атома сорта i со всеми атомами типа k. $Z_i(x_i) = \operatorname{sh}[(1 + (2s_i)^{-1})x_i]/\operatorname{sh}[(2s_i)^{-1}x_i]$.

$$x_1 = (J_{11}s_1^2m_1 + J_{12}s_1s_2m_2(\mathbf{e_1e_2})$$
$$+ g\mu s_1(\mathbf{e_1H}))\beta,$$
$$x_2 = (J_{21}s_1s_2m_1(\mathbf{e_1e_2}) + J_{22}s_2^2m_2 +$$
$$+ g\mu s_2(\mathbf{e_2H}))\beta,\ \beta = (kT)^{-1},$$

где $\mathbf{e_1}$, $\mathbf{e_2}$ – единичные векторы, определяющие направления намагниченности атомов 1 и 2 сорта, $\mathbf{H}$ – вектор внешнего магнитного поля.

В этом разделе будем считать обменные интегралы постоянными, не зависящими от объема, и не будем учитывать зависимость ТП от объемных деформаций.

Из условия минимума термодинамического потенциала (9) по m_1 и m_2 получим равновесные уравнения состояния для намагниченности подрешеток :

$$m_1 = Z_1'(x_1)\big/Z_1(x_1) = \mathrm{B}_{S1}(x_1);$$
$$m_2 = Z_2'(x_2)\big/Z_2(x_2) = \mathrm{B}_{S2}(x_2). \tag{10}$$

Уравнения (10) представляют систему двух трансцендентных уравнений для определения равновесных значений $m_1(T, H)$ и $m_2(T, H)$. Они решаются численными методами.

Известно [7], что для ферромагнетиков $(\mathbf{e_1e_2}) = 1$ и все обменные интегралы J_{11}, J_{12}, J_{22} неотрицательны. Для ферримагнетиков: $J_{11} > 0$, $J_{22} > 0$, $J_{12} < 0$ и $(\mathbf{e_1e_2}) = -1$.

Из выражения (9) для термодинамического потенциала с учетом (10) получим для магнитной энтропии и намагниченности двухкомпонентного ферромагнетика и ферримагнетика:

$$S = S_1 + S_2 = N_1k\ln\left(lnZ_1(x_1) - m_1x_1\right) + \\ + N_2k\left(\ln Z_2(x_2) - m_2x_2\right), \tag{11}$$

$$M = M_2 \pm M_1 = 2\mu s_2N_2m_2 \pm 2\mu s_1N_1m_1 = \\ = \mu_2N_2m_2 \pm \mu_1N_1m_1. \tag{12}$$

Здесь знак плюс относится к ферромагнитным соединениям, а минус к ферримагнитным; μ_1 и μ_2 – магнитные моменты атомов 1 и 2. Для определенности будем считать, что $M_2 > M_1$ и вектор магнитного поля по направлению совпадает с $\mathbf{e_2}$ $((\mathbf{e_2H}) = H)$.

Несмотря на аддитивную зависимость полных S и M (11), (12) от энтропии и намагниченности подрешеток, сами S_1, S_2 и M_1, M_2 зависят друг от друга. Это следует из формулы (10), которая является системой двух связанных уравнений для определения m_1 и m_2. Зависящими друг от друга являются и производные величин S_1, S_2 по магнитному полю. Также зависимыми друг от друга являются производные величин M_1, M_2 по температуре. Упомянутые производные определяются из системы линейных уравнений. Например, для производных m_1 и m_2 по температуре уравнения имеют вид:

$$\mathrm{A}(\partial m_1/\partial T)_H + \mathrm{B}(\partial m_2/\partial T)_H = \mathrm{E};$$
$$\mathrm{C}(\partial m_1/\partial T)_H + \mathrm{D}(\partial m_2/\partial T)_H = \mathrm{F};$$
$$\mathrm{A} = (1 - B_{S_1}'(x_1)\beta a), \quad \mathrm{B} = -B_{S_1}'(x_1)\beta b_1,$$
$$\mathrm{C} = -B_{S_2}'(x_2)\beta b_2, \quad \mathrm{D} = (1 - B_{S2}'(x_2)\beta c), \tag{13}$$
$$\mathrm{E} = -k\beta x_1B_{S_1}'(x_1), \quad \mathrm{F} = -k\beta x_2B_{S2}'(x_2).$$
$$a = J_{11}s_1^2, \quad b_1 = J_{12}s_1s_2,$$
$$b_2 = J_{21}s_1s_2, \quad c = J_{22}s_2^2.$$

Таким образом, из уравнений (10), (12) и (13) можно получить явный вид производных от намагниченности по температуре. Аналогичным способом вычислены и производные энтропии по магнитному полю. В результате несложных расчетов имеем для ферромагнетика с двумя типами магнитных атомов:

$$(\partial S/\partial H)_T - (\partial M/\partial T)_H = k\beta^2s_1s_2\Delta B_{S_1}'(x_1)\times \\ \times B_{S_2}'(x_2)(N_1J_{12} - N_2J_{21})(\mu_1x_2 - \mu_2x_1). \tag{14}$$

Здесь $\Delta = (AD - CB)^{-1}$.

Соотношение Максвелла точно выполняется, так как $N_1J_{12} = N_2J_{21}$ [7].

Для ферримагнетиков: $(\mathbf{e_1e_2})J_{12} = |J_{12}|$, $(\mathbf{e_2H}) = H$, $(\mathbf{e_1H}) = -H$,

$$(\partial S/\partial H)_T - (\partial M/\partial T)_H = k\beta^2s_1s_2\Delta B_{S_1}'(x_1)\times \\ \times B_{S_2}'(x_2)(N_2|J_{21}| - N_1|J_{12}|)(\mu_1x_2 + \mu_2x_1). \tag{15}$$

Т.е. в этом случае соотношение Максвелла акже выполняется. Оно выполняется и для антиферромагнетиков, при $N_1 = N_2$ и $\mu_1 = \mu_2$.

Таким образом, мы показали, что рассматриваемая модель ферро- и ферримагнетиков является самосогласованной с точки зрения термодинамики (формулы (5), (6) и (10)–(12) правильны в рассматриваемом приближении).

Поэтому, для определения характеристик МКЭ, кроме формул (2) и (3), можно использовать следующие равенства:

$$\Delta S_{\mathrm{iso}}(T, \Delta H) = S(T, H_{\mathrm{F}}) - S(T, 0); \tag{16}$$

$$S_{\mathrm{tot}}(T, 0) = S_{\mathrm{tot}}(T + \Delta T_{\mathrm{ad}}, H). \tag{17}$$

Причем в (16), под $S(T, H_{\mathrm{F}})$ следует понимать магнитную энтропию из формул (6), (11). В формуле (17) $S_{\mathrm{tot}}(T, H)$ есть полная энтропия магнетика (т.е. сумма магнитной, решеточной и электронной частей). Предполагается также, что решеточная и электронная части энтропии слабо зависят от магнитного поля.

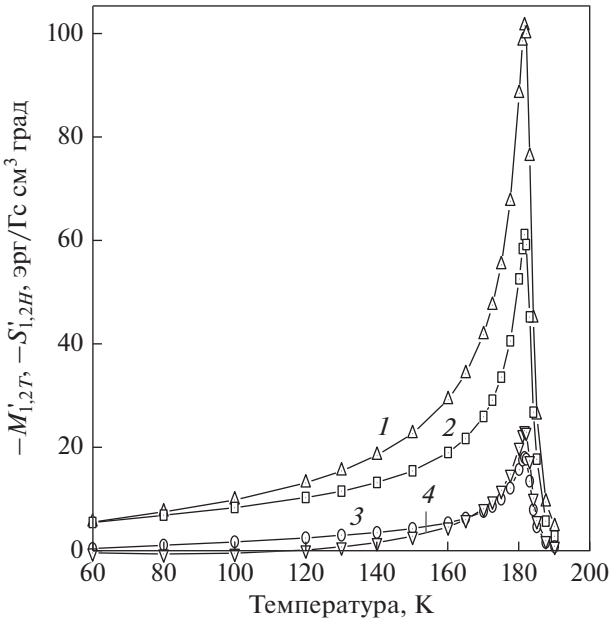

Рис. 1. Температурная зависимость производных от намагниченности и энтропии, для двух подрешеток ферримагнетика. Кривые *1* и *2* для производных $\left(-M'_{2T}\right)$ и $\left(-S'_{2H}\right)$, соответственно. Кривые *3* и *4* для производных: $\left(-M'_{1T}\right)$ и $\left(-S'_{1H}\right)$.

Представляет интерес проверить выполняются ли соотношения Максвелла для парциальных намагниченности (M_1, M_2) и энтропии (S_1, S_2). Т.е. выполняются ли равенства $(\partial M_1/\partial T)_H = (\partial S_1/\partial H)_T$ и $(\partial M_2/\partial T)_H = (\partial S_2/\partial H)_T$?

Прямой расчет показывает, что в ферримагнетиках:

$$\begin{gathered}(\partial M_1/\partial T)_H - (\partial S_1/\partial H)_T = -\Delta N_1 k\beta B'_{S_1}(x_1)\times \\ \times\left[2\mu_1 x_1 D + \beta b_1 B'_{S_2}(x_2)(x_2\mu_1 - x_1\mu_2)\right]; \\ (\partial M_2/\partial T)_H - (\partial S_2/\partial H)_T = \\ = -\Delta N_2 k\beta^2 b_2 B'_{S_1}(x_1)B'_{S_2}(x_2)(x_1\mu_2 + x_2\mu_1).\end{gathered} \tag{18}$$

Т.е. точно формулы “типа соотношений Максвелла” для магнитных подрешеток не выполняются.

Для того чтобы понять с какой ошибкой можно использовать соотношения (18) (с нулевыми значениями правых частей), при оценке характеристик МКЭ для магнитных подрешеток в ферро- и ферримагнетиках проведем численные расчеты. Оценим величину производных от энтропии $S_{1,2}$ по магнитному полю и от намагниченности $M_{1,2}$ по температуре, которые будем обозначать как $S'_{1,2H}$ и $M'_{1,2T}$. Примем следующие численные значения физических величин, входящих в формулы (18):

$$\begin{gathered}s_1 = 1,\ \ s_2 = 7/2,\ \ J_{11} = 0.3\times10^{-14}\ \text{эрг}, \\ |J_{12}| = 1.0\times10^{-14}\ \text{эрг},\ \ J_{22} = 0.3\times10^{-14}\ \text{эрг}, \\ N_1 = 2.7\times10^{22}\ \text{см}^{-3},\ \ N_2 = 4.4\times10^{22}\ \text{см}^{-3}, \\ |J_{21}| = N_1|J_{12}|N_2^{-1}.\end{gathered} \tag{19}$$

При расчете принято также, что $H = 0.1$ Тл.

На рис. 1 показана температурная зависимость производных $S'_{1,2H}$ и $M'_{1,2T}$ для ферримагнетика, с указанными выше численными значениями физических величин. Здесь представлен результат расчета по формулам (18). Этот численный пример соответствует ферримагнетику с превалирующим межподрешеточным обменным взаимодействием и большим различием магнитных моментов атомов подрешеток. Видно, что разность между производными составляет ~40% от их абсолютной величины при температуре $T = T_C = 181.5$ K, где МКЭ максимален. Для ферромагнетика с численными значениями из (19) получается такой же результат, но максимальная относительная разность между производными меньше (~20%). При иных значениях величин, нежели в (19), относительная разность между производными не превышает несколько десятков процентов.

С такой же точностью можно использовать формулы (18) (с нулевыми значениями правых частей) для численной оценки вкладов подрешеток в изотермическое изменение энтропии и адиабатическое изменение температуры ферримагнетика при МКЭ.

Результаты настоящей работы можно рассматривать как еще одно подтверждение справедливости соотношений Максвелла в рассмотренных случаях.

Работа выполнена с использованием УНУ “НМК ИФМ” в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ России (тема “Поток”, № АААА-А18-118020190112-8) при частичной поддержке гранта № 18-10-2-22 программы фундаментальных исследований УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tishin A.M., Spichkin Y.I.* The magnetocaloric effect and its application. Bristol Institute of Physics Publishing, 2003.
2. *Franco V., Blazquez J.S., Ipus J.J., Law J.Y., Moreno-Ramires L.M., Conde A.* Magnetocaloric effect: From material research refrigeration devices // Progress in Material Science. 2018. V. 93. P. 112–232.
3. *Baranov N.V., Proshkin A.V., Czternasty C., Meibner M., Podlesnyak A., Podgornykh S.M.* Butterflylike specific heat, magnetocalorical effect and itinerant metamag-

netism in (Er,Y)Co_2 compound // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. P. 184420.

4. *Chaaba I., Othmani S., Haj-Khlifa S., de Rando, Fruhart D., Cheikhrouhou-Koubaa W., Cheikhrouhow A.* Magnetic and Magnetocaloric properties of $Er(Co_{1-x}Fe_x)_2$ intrmetallic compounds // J. Magn. Magn.Mater. 2017. V. 439. P. 269–280.
5. *Von Ranke P.J., De Oliveira N.A., Alho B.P., Plaza E.J.R., De Sousa V.S.R., Caron L., Reis M.S.* Understanding the inverse magnetocalorical effect in antiferro- and ferromagnetic arrangements // J. Phys.: Condens. Matter. 2009. V. 21. P. 056004.
6. *Валиев Э.З.* Энтропия и магнитокалорический эффект в ферримагнетиках RCo_2 // ЖЭТФ. 2017. Т. 151. № 6. С. 1132–1138.
7. *Тябликов С.В.* Методы квантовой теории магнетизма. Москва. Наука, 1975. 201 с.
8. *Недлин Г.М.* Физика магнитных диэлектриков / Под ред. Г.А. Смоленского, Ленинград: Наука, 1974. 454 с.
9. *Валиев Э.З.* Изотропное магнитоупругое взаимодействие в двух-подрешеточных ферри- и антиферромагнетиках: приближение среднего поля для модели Гейзенберга // ФММ. 2003. Т. 96. № 5. С. 4–11.
10. *Bean C., Rotbell D.* Magnetic disorder as first-order phase transition // Phys, Rev. 1962. V. 126. P. 104–115.
11. *Валиев Э.З.* Энтропия и магнитокалорический эффект в ферромагнетиках испытывающих магнитные фазовые переходы первого и второго рода // ЖЭТФ. 2009. Т. 135. № 2. С. 314–321.
12. *Валиев Э.З., Казанцев В.А.* Магнитокалорический эффект в ферромагнетиках $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$ // ЖЭТФ. 2011. Т. 140. № 6. С. 1143–1149.