

## Энтропия и магнитокалорический эффект в ферромагнетиках и антиферромагнетиках

Э.З. Валиев, Ф.С. Шеметьев



**В приближении среднего поля для модели Гейзенберга получены аналитические формулы для энтропии ферромагнетика (ФМ) и антиферромагнетика (АФМ), позволяющие рассчитывать зависимость энтропии от магнитного поля в широком интервале температур. Вычислена величина магнитокалорического эффекта (МКЭ), которая удовлетворительно согласуется с экспериментом для классических ферромагнетиков Fe, Ni и Gd. Обсуждается МКЭ в антиферромагнетиках. Показано, что абсолютная величина МКЭ для ферромагнетиков обычно на порядок больше, чем для антиферромагнетиков.**

Магнитокалорический эффект (МКЭ) в магнетиках или адиабатическое изменение температуры  $\Delta T_{AD}$ , которое пропорционально изменению магнитной энтропии  $\Delta S_M = S_M(H) - S_M(0)$  при включении и выключении магнитного поля  $H$ , давно и хорошо известен [1]. В последнее время МКЭ привлекает внимание в связи с применением ферромагнетиков в системах магнитного охлаждения, работающих в большом интервале температур. Величины  $\Delta T_{AD}$  и  $\Delta S_M$  экспериментально измерены для многих ферромагнетиков. Однако до сих пор неясна их функциональная зависимость от магнитного поля, намагниченности и температуры Кюри  $T_C$ . Для целенаправленного поиска материалов с большим МКЭ необходимы расчеты этого эффекта в рамках той или иной модели ферромагнетика. В то же самое время в известной научной литературе практически отсутствуют аналитические выражения, которые позволяли бы проводить количественные оценки изменения энтропии в магнитном поле для ФМ и АФМ.

В настоящей работе проведен расчет магнитной части энтропии для гейзенберговских ФМ и АФМ в магнитном поле. Из полученных выражений следует, что для вычисления энтропии ФМ при произвольной температуре нужно знать только две величины: спин атома и температуру Кюри. Для АФМ кроме этого необходимо задать величину критического магнитного поля  $H_C$ , при котором схлопываются магнитные подрешетки.

Получено аналитическое выражение для  $\Delta S_M^{\max}$  ( $T=T_C$ ) ферромагнетика, которое определяется отношением зеемановской и обменной энергий.

Выражение для магнитной части энтропии следует из формулы для свободной энергии гейзенберговского ферромагнетика в приближении молекулярного поля [2]:

$$S_M = kN[\ln Z(x) - mx], \quad (1)$$

$$Z(x) = \text{sh}[(1+(2s)^{-1})x] / \text{sh}[(2s)^{-1}x],$$

$$x = (2\mu s H + 2s^2 J m) / kT, \quad T_C = 2Js(s+1) / 3k,$$

где:  $N$  - число атомов в моле,  $k$  - постоянная Больцмана,  $m$  - приведенная намагниченность,  $\Delta S_M^{\max}$  - магнетон Бора,  $s$  - спиновое число,  $J$  - обменный интеграл.

Необходимое для расчета энтропии равновесное значение  $m$ , как функции  $T$  и  $H$  следует из решений известного уравнения. Поскольку максимальное значение изменения энтропии ферромагнетика в магнитном поле достигается в точке Кюри, то из (1) имеем

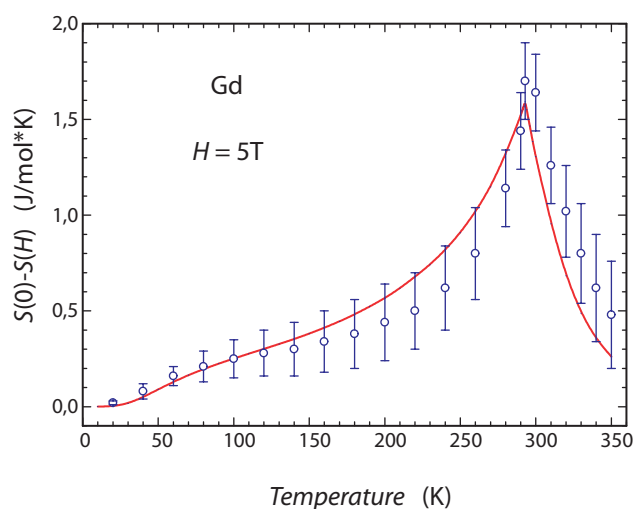
$$\Delta S_M^{\max} = -Nk \cdot A(s) \cdot (2\mu s H / kT_C)^{2/3}, \quad (2)$$

$A(s) \approx 1$ , зависящая от спина постоянная. Другим способом аналогичная формула получена в работе [3].

Выражение (2) используем для оценки величины МКЭ, так как

$$\Delta T_{AD}^{\max} \approx -(T_C / C_L) \Delta S_M^{\max},$$

$C_L$ - решеточная теплоемкость ферромагнетика в точке Кюри. Если принять для Fe, Ni и Gd, значения спина и  $T_C$ :  $s=1$ ,  $T_C=1043\text{K}$ ;  $s=1/2$ ,  $T_C=631\text{K}$ ;  $s=7/2$ ,  $T_C=293\text{K}$ , соответственно, то расчет по формуле (2) при  $H=1\text{T}$  дает  $\Delta T_{AD}^{\max} \approx 3,3\text{K}$ ;  $1,8\text{K}$ ;  $5\text{K}$ . Экспериментально измеренные величины соответственно равны  $2,2\text{K}$ ;  $1\text{K}$ ;  $4\text{K}$ , и сравнение показывает, что они удовлетворительно согласуются с расчетом. При расчете величины  $C_L$  приняты равными  $34,1$  дж/мольК;  $30$  дж/мольК и  $31,6$  дж/мольК для Fe, Ni и Gd, соответственно. На *рис.1* сплошной линией показана температурная зависимость  $\Delta S_M$  гадолиния, рассчитанная по формуле (1). При расчете приняты указанные выше значения  $s$  и  $T_C$ . Видно, что формула (1) позволяет вычислить изменение энтропии ферромагнетика в широком интервале температур с удовлетворительной точностью.



**Рис.1.**

Температурная зависимость изменения магнитной энтропии гадолиния в магнитном поле. Сплошная линия - расчет по формуле (1). Открытые круги – эксперимент из [1]

В настоящей работе получены также формулы для расчета энтропии антиферромагнетика с двумя эквивалентными магнитными подрешетками. Анализ этих формул и модельные расчеты показали, что:

1. При намагничивании антиферромагнетика магнитным полем, направленным перпендикулярно направлению магнитных моментов подрешеток, энтропия не зависит от магнитного поля и МКЭ отсутствует. Этот факт объясняется тем, что в этом случае выигрыш в зеemanовской энергии из-за поворота магнитных моментов атомов в направлении магнитного поля в точности компенсируется проигрышем в обменной энергии.

2. Если вектор магнитного поля направлен вдоль оси антиферромагнетизма, то при конечной температуре магнитные моменты подрешеток будут иметь разную величину и энтропия возрастет по сравнению со случаем  $H=0$ . Тогда температура антиферромагнетика должна понижаться при адиабатическом намагничивании.

3. В парамагнитной фазе или в магнитных полях  $H > H_C$  МКЭ ферромагнетиков и АФ имеет одинаковый знак, но различную абсолютную величину. При прочих равных условиях абсолютная величина МКЭ в ферромагнетиках приблизительно на порядок превосходит аналогичную величину для антиферромагнетиков.

В заключение отметим, что  $\Delta S_M$  для антиферромагнетиков сильно зависит от  $H_C$  (или, что то же самое, от величины межподрешеточного обменного взаимодействия). При постепенном уменьшении  $H_C$  изменение энтропии АФ в магнитном поле возрастает по абсолютной величине и приближается к значениям  $\Delta S_M$  которое наблюдается в ферромагнетиках.

<sup>1</sup> Pecharsky V.K., Gschneitner K.A. Jr., JMMM, 200 (1999) 44.

<sup>2</sup> Валиев Э.З., Шеметьев Ф.С. Труды 34 совещания по физике низких температур, Т.1, Ростов н/Д Изд. РГПУ (2006) с.178.

<sup>3</sup> Oesterreicher H. and Parker F. T., J. Appl. Phys. 55 (1984) 4334.