

# ЭНТРОПИЯ И МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ФЕРРИМАГНЕТИКАХ $\text{RCO}_2$

Э. З. Валиев\*

*Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук  
620990, Екатеринбург, Россия*

Поступила в редакцию 30 января 2017 г.

В терминах обменно-стрикционной модели получены уравнения состояния для магнитной и упругой подсистем ферримагнетика. Дан вывод формул магнитной энтропии, которая представлена как сумма вкладов двух магнитных подрешеток ферримагнетика. Проведен расчет одной из основных характеристик магнитокалорического эффекта — изотермического изменения энтропии  $\Delta S_{iso}$  в магнитном поле для соединений  $\text{RCO}_2$  ( $R = \text{Er}, \text{Ho}, \text{Dy}$ ), испытывающих магнитный фазовый переход первого рода и  $\text{TbCo}_2$  с магнитным фазовым переходом второго рода. Показано, что расчет для  $\Delta S_{iso}$  для этих соединений удовлетворительно количественно согласуется с экспериментом. Рассчитано изменение энтропии ферримагнетика в сильном магнитном поле при переходе от ферримагнитного к ферромагнитному упорядочению. Дан анализ особенностей зависимости магнитной энтропии двухподрешеточного ферримагнетика от магнитного поля.

DOI: 10.7868/S0044451017060141

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В соединениях  $\text{RCO}_2$  наблюдается большой магнитокалорический эффект (МКЭ). Несмотря на многочисленные теоретические и экспериментальные исследования МКЭ в этих соединениях [1–5], нет единой точки зрения, объясняющей величину и происхождение этого эффекта. В нашей статье проведен расчет магнитной части энтропии ферримагнетиков  $\text{RCO}_2$ , на основе обменно-стрикционной модели [6–8]. В этих работах дано обобщение модели Бина и Родбелла [9] для магнетиков с двумя магнитными подрешетками.

План настоящей статьи таков. В разд. 2 из условия минимума модельной свободной энергии ферримагнетика [6, 10] получены уравнения состояния для магнитной подсистемы ферримагнетика и объемных равновесных деформаций. В разд. 3 из выражения для термодинамического потенциала в состоянии равновесия выведены формулы для магнитной энтропии (МЭ) ферримагнетика. В разд. 4 после короткого обсуждения особенностей магнитного фазового перехода (МФП) первого рода в соединениях  $\text{RCO}_2$  представлены результаты расчета температурной зависимости МЭ этих соединений с ( $R = \text{Er},$

$\text{Ho}, \text{Dy}, \text{Tb}$ ). Для них рассчитаны и сравнены с экспериментом величины  $\Delta S_{iso} = S(0, T) - S(H, T)$  — изотермического изменения энтропии в магнитном поле  $H = 0, 4, 5$  Тл. Нам удалось рассчитать парциальные вклады редкоземельной и кобальтовой подрешеток в полную МЭ соединения и сравнить их величину. Показано, что подрешетка ионов кобальта дает больший вклад в  $\Delta S_{iso}$  в окрестности точки Кюри. Также рассчитана зависимость МЭ ферримагнетика  $\text{ErCo}_2$  от сильного магнитного поля, т. е. при переходе от ферримагнитного к ферромагнитному упорядочению через угловую фазу. В угловой фазе МЭ не зависит от магнитного поля и МКЭ отсутствует. Однако этот вывод действителен только в обменном приближении. При учете магнитокристаллической анизотропии он несправедлив [11].

В области температур, где угловая фаза отсутствует, энтропия кобальтовой подрешетки имеет максимальное значение при нулевом значении магнитного момента атомов кобальта. В заключение, обсуждены причины большого МКЭ в соединениях  $\text{RCO}_2$  и изменения величины МКЭ в ряду этих соединений с  $R = \text{Er}, \text{Ho}, \text{Dy}, \text{Tb}$ .

## 2. ОСНОВНЫЕ ФОРМУЛЫ

Будем исходить из выражения модельной свободной энергии ферримагнетика в виде, эквивалент-

\* E-mail: valiev@imp.uran.ru

ном тому, который предложен в монографии [10] и обобщим его с учетом зависимости обменного интеграла  $I'_{11}$  от относительных объемных ( $V$ ) деформаций  $\omega = \Delta V/V$  и упругой энергии, согласно работе [6]. В приближении ближайших соседей для ферри-магнетиков  $\text{RCo}_2$  имеем:

$$F = \frac{1}{2}N_1z_{11}I'_{11}s^2\sigma_1^2 + \frac{1}{2}N_2z_{22}I_{22}(g_J - 1)^2J^2\sigma_2^2 + N_1z_{12}|I_{12}|s(g_J - 1)J\sigma_1\sigma_2 - kTN_1 \ln Z_1(x_1) - kTN_2 \ln Z_2(x_2) + \frac{1}{2}B\omega^2 + p\omega, \quad (1)$$

$$x_1 = \beta [z_{11}I'_{11}s^2\sigma_1 + az_{12}|I_{12}|s(g_J - 1)J\sigma_2 - a\mu_1H],$$

$$x_2 = \beta [az_{21}|I_{12}|s(g_J - 1)J\sigma_1 + z_{22}I_{22}(g_J - 1)^2J^2\sigma_2 + \mu_2H].$$

Здесь

$$Z_1(x_1) = \text{sh}[(1 + (2s)^{-1})x_1] / \text{sh}[(2s)^{-1}x_1],$$

$$Z_2(x_2) = \text{sh}[(1 + (2J)^{-1})x_2] / \text{sh}[(2J)^{-1}x_2],$$

$z_{11}I'_{11} = z_{11}I_{11} + \gamma\omega$ ,  $\sigma_i$  — приведенная намагниченность атомов сорта  $i$ ,  $z_{ij}$  — число ближайших соседей атомов сорта  $j$  в окружении атома  $i$ ,  $\mu_i$  — магнитный момент атома сорта  $i$ ,  $I_{ij}$  — обменный интеграл между атомами  $i$  и  $j$  (в дальнейшем цифрой «1» будем обозначать подрешетку атомов Co, а цифрой «2» — атомы редкоземельных элементов — R,  $I_{11} > 0$ ,  $I_{22} > 0$ ,  $I_{12} < 0$ ),  $N_i$  — число атомов сорта  $i$  в единице объема,  $B$  — модуль объемного сжатия,  $s$  и  $J$  — соответственно спин атома Co и полный механический момент R-атомов,  $g_J$  —  $g$ -фактор R-атомов,  $p$  — давление,  $\gamma$  — постоянная магнитоупругого (магнитообъемного) взаимодействия (см. ниже),  $\beta = (kT)^{-1}$ ,  $k$  — постоянная Больцмана,  $H$  — внешнее магнитное поле ( $\mathbf{H} \parallel \boldsymbol{\mu}_2$ ),  $a = 1$  для ферримагнитного состояния.

Из условия минимума термодинамического потенциала (1) по переменным  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$  и  $\omega$  получим равновесные уравнения состояния для магнитной и упругой подсистем ферримагнетика. Уравнения  $\partial F/\partial\sigma_1 = 0$ ,  $\partial F/\partial\sigma_2 = 0$  и  $\partial F/\partial\omega = 0$  дают:

$$\sigma_1 = B_S(x_1); \quad \sigma_2 = B_J(x_2), \quad (2)$$

$$\omega = \gamma N_1 s^2 B^{-1} \sigma_1^2 / 2 - p B^{-1}. \quad (3)$$

В уравнениях (2) и (3)

$$B_S(x_1) = Z'_1(x_1)/Z_1(x_1), \quad B_J(x_2) = Z'_2(x_2)/Z_2(x_2).$$

Здесь штрих обозначает производную функции по своему аргументу,  $B_S(x_1)$ ,  $B_J(x_2)$  — функции Бриллюэна. Постоянная  $\gamma$  имеет размерность энергии,  $\gamma \sim c(\partial I_{11}/\partial c)$  ( $c$  — постоянная решетки). В (3) первое слагаемое представляет спонтанную объемную магнитоупругость, второе слагаемое учитывает изменение объема под давлением.

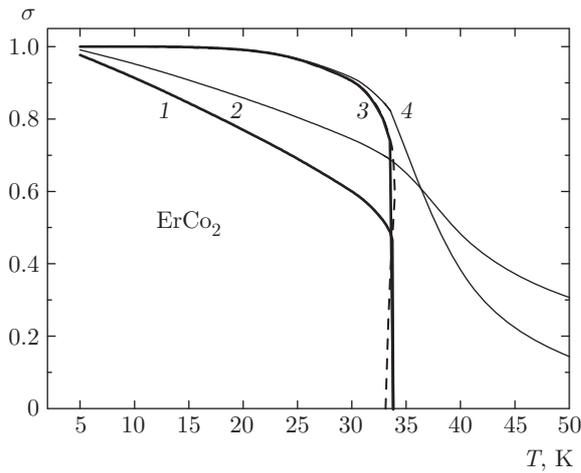
Если подставить в выражение (1) равновесные значения  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$  и  $\omega$ , определенные из уравнений (2) и (3), как функции  $T$ ,  $p$  и  $H$ , то получим равновесный термодинамический потенциал  $F(T, p, H)$ . Для магнитной части энтропии ферримагнетика с двумя магнитными подрешетками  $S = -\partial F/\partial T$  следует:

$$S = S_1 + S_2 = N_1k(\ln Z_1(x_1) - \sigma_1x_1) + N_2k(\ln Z_2(x_2) - \sigma_2x_2). \quad (4)$$

Несмотря на то что в формуле (1) для термодинамического потенциала присутствуют слагаемые упругой энергии (пропорциональные  $\omega$ ), в выражении (4) они сокращаются. Таким образом, МЭ зависит от магнитоупругого взаимодействия только посредством зависимости от него величин  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$ .

Насколько нам известно, формула вида (4) была впервые использована для расчета МЭ антиферромагнетика в работе [12]. Затем она была применена в работе [13] при вычислении энтропии в ферри- и антиферромагнетиках. Последовательного вывода этой формулы в упомянутых работах не дано. Нам не удалось получить формулу (4) из выражения для свободной энергии, предложенного в работе [13], в то время как ее несложно получить из (1).

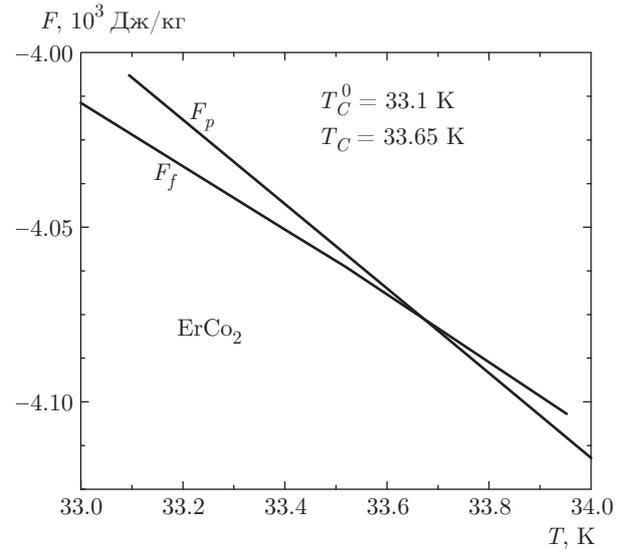
Прежде чем приступить к вычислению энтропии по формулам (2)–(4), рассмотрим некоторые особенности МФП первого рода в соединениях  $\text{RCo}_2$  с точки зрения нашей модели. Вычислим магнитные свойства ферримагнетика  $\text{ErCo}_2$ . Результаты аналогичных вычислений можно найти в работе [8]. Для  $\text{ErCo}_2$  численные значения физических величин в формулах (1)–(4) следующие:  $z_{11} = 6$ ,  $z_{12} = 6$ ,  $z_{21} = 12$ ,  $z_{22} = 4$ ,  $s = 1/2$ ,  $B \approx 1.0 \cdot 10^{12}$  эрг/см<sup>3</sup>,  $N_1 \approx 4.3 \cdot 10^{22}$  см<sup>-3</sup>,  $N_2 = N_1/2$ ,  $J = 15/2$ ,  $g_J = 6/5$ ,  $I_{11} = 0.93 \cdot 10^{-15}$  эрг,  $I_{12} = -0.9 \cdot 10^{-15}$  эрг,  $I_{22} = 2 \cdot 10^{-16}$  эрг,  $\gamma = 1.67 \cdot 10^{-12}$  эрг. С этими значениями параметров температура Кюри, рассчитанная по формуле, справедливой для МФП второго рода,  $T_C^0 = 33.1$  К. Значения обменных интегралов подбирались так, чтобы получить  $T_C$ , совпадающую с температурой Кюри соединений  $\text{RCo}_2$  из работы [2]. В дальнейшем будем сравнивать результаты расчета величины  $\Delta S$  с экспериментальными данными, полученными в этой работе.



**Рис. 1.** Температурные зависимости приведенной намагниченности подрешетки кобальта ( $\sigma_1$ ) и редкоземельной подрешетки ( $\sigma_2$ ) для соединения  $\text{ErCo}_2$  —  $\sigma_2 = 0$  (кривая 1),  $\sigma_2 = 5$  Тл (кривая 2);  $\sigma_1 = 0$  (кривая 3),  $\sigma_1 = 5$  Тл (кривая 4). Штрихами показана область существования двух положительных решений уравнений (2) для кривой 3

На рис. 1 приведен результат расчета температурной зависимости намагниченности подрешеток  $\text{ErCo}_2$  при нулевом магнитном поле (кривые 1, 3) и  $H = 5$  Тл (кривые 2, 4). Эти результаты получены путем численного решения системы уравнений (2) после того, как в аргумент функций Бриллюэна ( $x_1$ ) подставлены равновесные значения  $\omega$  из уравнения (3). Скачок намагниченности в  $T_C$  (при  $H = 0$ ) (рис. 1), характерен для МФП первого рода. Штриховой линией на этом рисунке отмечена область температур (33.1 К–33.95 К), в которой система уравнений (2) имеет два ненулевых положительных решения для  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$ . Точка МФП первого рода находится в этой области температур. Она получена из условия равенства термодинамических потенциалов (1) ферримагнитной ( $F_f(T, \sigma_1 \neq 0, \sigma_2 \neq 0)$ ) и парамагнитной ( $F_p(T, \sigma_1 = 0, \sigma_2 = 0)$ ) фаз (см. рис. 2). Здесь для  $\sigma_1(T)$  и  $\sigma_2(T)$  в ферримагнитной фазе использован результат расчета, показанный на рис. 1.

В магнитном поле  $H = 5$  Тл фазовый переход отсутствует. Это видно на рис. 1 (кривые 3, 4). В магнитном поле МФП первого рода имеет место в интервале магнитных полей от 0 до  $H_{cr}$  [6]. При  $H > H_{cr}$  МФП отсутствует и наблюдается переход от магнитоупорядоченного состояния к «параподобному» в пределах одной фазы. В нашем случае  $H_{cr} \approx 0.5$  Тл, и кривые 3, 4 на рис. 1 демонстрируют этот переход. Температурные зависимости при  $H = 0$  и  $H = 5$  Тл сильно различаются. Как будет показано далее, этот факт является предпосылкой большой величины МКЭ в рассматриваемых соединениях.

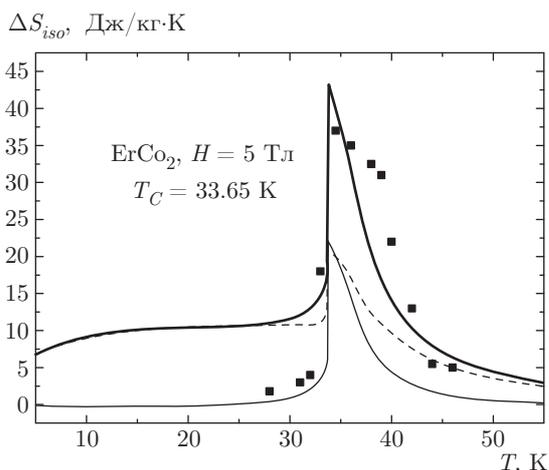


**Рис. 2.** Температурные зависимости термодинамических потенциалов ферримагнитной ( $F_f$ ) и парамагнитной ( $F_p$ ) фаз, для ферримагнетика  $\text{ErCo}_2$ , в окрестности МФП первого рода,  $T_C^0$  — температура Кюри, рассчитанная по формуле справедливой для магнитных фазовых переходов второго рода

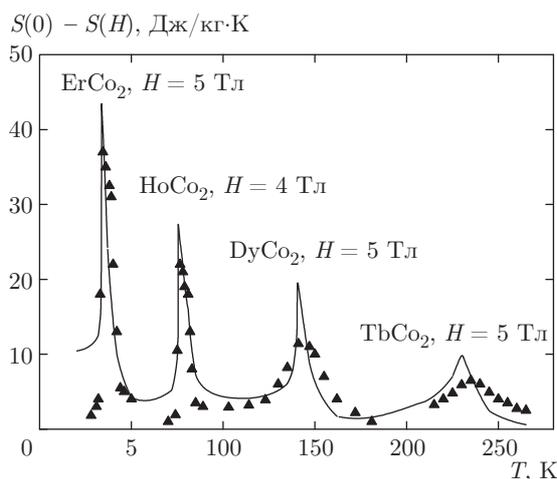
### 3. МАГНИТНАЯ ЧАСТЬ ЭНТРОПИИ СОЕДИНЕНИЙ $\text{RCo}_2$

На рис. 3 показан результат расчета изотермического изменения  $\Delta S_{iso} = S(0) - S(H)$  — магнитной энтропии ферримагнетика  $\text{ErCo}_2$  в зависимости от температуры. На этом рисунке тонкими сплошной и штриховой линиями указаны парциальные вклады соответственно от подрешеток ионов кобальта и эрбия. Толстая линия есть результирующая величина эффекта. Сравнение результатов расчета с экспериментальными данными работы [2] дает удовлетворительное количественное согласие, хотя наблюдается заметное расхождение в области температур ниже точки Кюри. Также эксперимент дает более широкий, чем расчет, интервал температур, в котором наблюдается большой МКЭ.

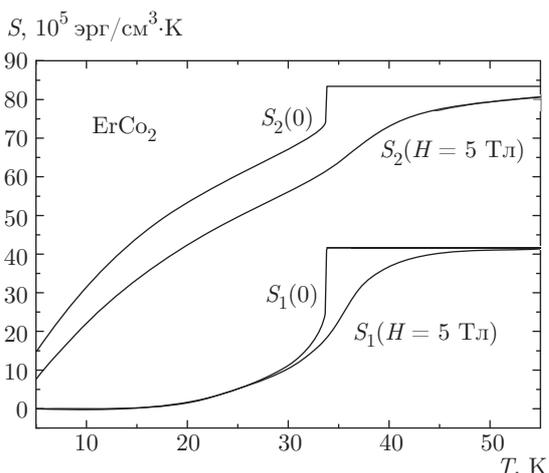
Расчетные кривые температурной зависимости МЭ для подрешеток ионов Co и Er приведены на рис. 4. Несмотря на то что энтропия подрешетки ионов эрбия в несколько раз больше, чем энтропия кобальтовой подрешетки, вклад этих подрешеток в  $\Delta S_{iso}$  практически одинаков в окрестности  $T_C$ . Большая МЭ ионов эрбия объясняется тем, что они имеют большой момент, и их намагниченность сильно зависит от температуры (см. рис. 1). Одинаковая величина вклада подрешеток в результирующую величину  $\Delta S_{iso}$  вблизи  $T_C$  связана с различием вели-



**Рис. 3.** Зависимость от температуры изотермического изменения магнитной энтропии ферритмагнетика  $\text{ErCo}_2$  при изменении магнитного поля от нуля до 5 Тл. Тонкой сплошной линией показан вклад подрешетки кобальта, штрихи — вклад подрешетки ионов эрбия. Сплошные квадраты — экспериментальные данные из [2]



**Рис. 5.** Изотермическое изменение энтропии в магнитном поле для соединений  $\text{RCo}_2$ . Сплошные линии — расчет по формулам (2) и (4). Символы — экспериментальные данные работы [2]



**Рис. 4.** Зависимости энтропии подрешеток кобальта ( $S_1$ ) и эрбия ( $S_2$ ) соединения  $\text{ErCo}_2$  от температуры в магнитных полях  $H = 0$  и  $H = 5$  Тл

чин скачков намагниченности и энтропии ионов Со и Ер при МФП первого рода при  $T_C$  (рис. 1, 4).

Сравнение результатов расчета с экспериментальными данными работы [2] для изотермического изменения энтропии в соединениях  $\text{RCo}_2$  представлено на рис. 5. Как видно, результаты расчета удовлетворительно согласуются с экспериментом. Отметим также, что наш расчет для  $\text{HoCo}_2$  согласуется с экспериментальной оценкой максимального значения  $(\Delta S_{iso})^{max} \approx 6.4$  Дж/моль·К ( $H = 6$  Тл,  $T = 82$  К). Эта величина получена при измерении

$(\Delta T_{ad})^{max} = 5.1$  К в работе [14] и известного из [15] значения теплоемкости соединения  $\text{HoCo}_2$ . У нас для  $\text{HoCo}_2$  при  $H = 6$  Тл получается  $(\Delta S_{iso})^{max} = 29 \cdot 10^5$  эрг/см<sup>3</sup>·К = 28.3 Дж/кг·К  $\approx 8$  Дж/моль·К, т. е. согласие удовлетворительное.

Постепенное уменьшение максимальной величины  $\Delta S_{iso}$  в ряду соединений от Ер до Ть происходит, потому что МФП первого рода становится менее ярко выраженным (в этом ряду уменьшается величина скачка намагниченности при  $T_C$ ). При расчетах температурной зависимости намагниченности подрешеток, величин  $T_C$  и  $\Delta S_{iso}$  выбраны следующие численные значения обменных интегралов и констант  $\gamma$ :  $I_{11} = 4.93 \cdot 10^{-15}$  эрг,  $I_{12} = -1.0 \cdot 10^{-15}$  эрг,  $I_{22} = 2.0 \cdot 10^{-16}$  эрг,  $\gamma = 1.9 \cdot 10^{-12}$  эрг для  $\text{HoCo}_2$ ;  $I_{11} = 8.6 \cdot 10^{-15}$  эрг,  $I_{12} = -1.6 \cdot 10^{-15}$  эрг,  $I_{22} = 2.5 \cdot 10^{-16}$  эрг,  $\gamma = 2.2 \cdot 10^{-12}$  эрг для  $\text{DyCo}_2$ ;  $I_{11} = 12.3 \cdot 10^{-15}$  эрг,  $I_{12} = -2.4 \cdot 10^{-15}$  эрг,  $I_{22} = 3.17 \cdot 10^{-16}$  эрг,  $\gamma = 2.5 \cdot 10^{-12}$  эрг для  $\text{TbCo}_2$ . Почти такие же значения этих переменных использовались в работе [8] при расчете различных магнитных свойств рассматриваемых соединений. С указанными выше численными значениями физических величин уравнения (2) предсказывают МФП первого рода для соединений  $\text{RCo}_2$  с  $\text{R} = \text{Er}, \text{Ho}, \text{Dy}$  и МФП второго рода для  $\text{R} = \text{Tb}$ .

Также как в  $\text{ErCo}_2$  редкоземельная (РЗ) подрешетка дает наибольший вклад в МКЭ соединений с Но, Ду и Ть почти во всем интервале температур от 0 К до  $T > T_C$ . Исключение составляет область температур вблизи  $T_C$ , где для  $\Delta S_{iso}$  наблюдаются

максимальные значения. Здесь вклады подрешеток Co и РЗ-подрешеток сравниваются для ErCo<sub>2</sub>, а для соединений с Ho, Dy и Tb подрешетка кобальта дает приблизительно в 1.5 раза больший вклад, чем РЗ-подрешетка. Этот факт связан с разным характером температурной и полевой ( $H$ ) зависимостей намагниченности подрешеток при  $T \approx T_C$ .

Таким образом, наши результаты показывают, что МФП первого рода, который имеет место в соединениях RCo<sub>2</sub>, является одной из основных причин большой величины МКЭ этих соединений.

#### 4. ЗАВИСИМОСТИ ЭНТРОПИИ ОТ МАГНИТНОГО ПОЛЯ В ФЕРРИМАГНИТНОЙ, УГЛОВОЙ И ФЕРРОМАГНИТНОЙ ФАЗАХ СОЕДИНЕНИЙ RCo<sub>2</sub>

В магнитном поле ферримагнетик может существовать в одной из трех фаз, которые перечислены выше. Уравнения состояния для ферримагнитной фазы имеют вид (2), с  $x_1, x_2$  из (1) и  $a = 1$ . В ферромагнитной фазе справедливы эти же уравнения,  $a = -1$ .

В угловой фазе (см., например, [8, 11]):

$$\begin{aligned} \sigma_1 &= B_s (\beta \mu_1 (\lambda + \lambda_{11}) M_1), \\ \sigma_2 &= B_J (\beta \mu_2 (\lambda + \lambda_{22}) M_2), \end{aligned} \quad (5)$$

где

$$\begin{aligned} \lambda &= 2z_{12}|I_{12}|(g_J - 1)/gg_J\mu_B^2 N_1, \\ \lambda_{11} &= z_{11}I_{11}/(g\mu_B)^2 N_1 + s^2 B^{-1} \gamma^2 \sigma_1^2 / 2(g\mu_B)^2, \\ \lambda_{22} &= 2z_{22}(g_J - 1)^2 I_{22} / (g_J \mu_B)^2 N_1. \end{aligned}$$

Здесь  $M_1 = \mu_1 N_1 \sigma_1 = g\mu_B s N_1 \sigma_1$  и  $M_2 = \mu_2 N_2 \sigma_2 = g_J \mu_B J N_2 \sigma_2$  — намагниченности подрешеток кобальта и редкоземельного элемента,  $g = 2$  —  $g$ -фактор атомов кобальта,  $\lambda, \lambda_{11}, \lambda_{22}$  — коэффициенты молекулярного поля,  $\mu_B$  — магнетон Бора, остальные обозначения те же, что и в (1).

В угловой фазе  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  (5) являются функциями только температуры и не зависят от внешнего магнитного поля. Эти уравнения решаются независимо друг от друга. Угловая фаза существует в ограниченном интервале температуры и магнитного поля. Она возникает в магнитном поле  $H_1$  и исчезает в поле  $H_2$ . Эти критические магнитные поля определяются из уравнений ( $y$  нас  $M_2 > M_1$ ):

$$H_1 = \lambda(M_2 - M_1), \quad H_2 = \lambda(M_1 + M_2). \quad (6)$$

Здесь при заданной температуре значения  $M_1$  и  $M_2$  определяются из уравнений (5). Таким образом,

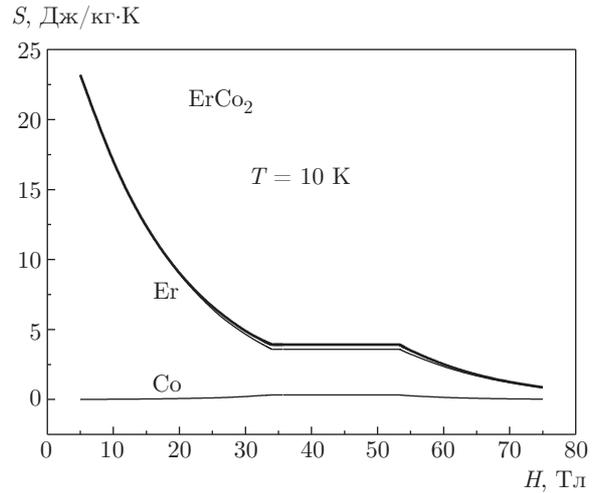


Рис. 6. Зависимость энтропии ErCo<sub>2</sub> от магнитного поля при  $T = 10$  К. Тонкие линии представляют зависимость энтропии подрешеток. Толстая линия — полная магнитная энтропия

ферримагнитная фаза существует при  $H < H_1$ , ферромагнитная при  $H > H_2$ . Границы между фазами (6) есть линии фазовых переходов второго рода.

На рис. 6, в качестве примера, показан результат расчета зависимости энтропии от магнитного поля для соединения ErCo<sub>2</sub> ( $T = 10$  К). При расчете использованы формулы (1)–(6) с численными значениями параметров, указанными для этого соединения выше. Формулы (6) дают для этого случая  $H_1 \approx 33$  Тл,  $H_2 \approx 57$  Тл. Мы видим, что в ферримагнитной фазе МЭ редкоземельной подрешетки уменьшается с увеличением  $H$ , в то время как МЭ подрешетки ионов Co растет. Этот факт связан с различным поведением намагниченности подрешеток ионов Er и Co в магнитном поле для ферримагнитной фазы (см. рис. 7). В угловой фазе  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  не зависят от магнитного поля и энтропия не изменяется при постоянной температуре. Угловая фаза существует в ограниченном интервале температур [8, 11, 16]. Для рассматриваемого нами соединения ErCo<sub>2</sub> это интервал от 0 К до примерно 20 К. При  $T > 20$  К в магнитном поле имеет место непрерывный переход из ферримагнитной фазы в ферромагнитную.

Зависимости намагниченности подрешеток для ErCo<sub>2</sub> от магнитного поля при  $T = 25$  К показаны на рис. 8. В ферримагнитной фазе  $\sigma_1$  убывает с ростом поля и обращается в нуль при  $H \approx 42$  Тл. Объясняется этот факт тем, что в этом интервале магнитного поля направления векторов магнитного момента  $\mu_1$  и магнитного поля противоположны. При  $H \gtrsim 42$  Тл намагниченности  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  увеличиваются

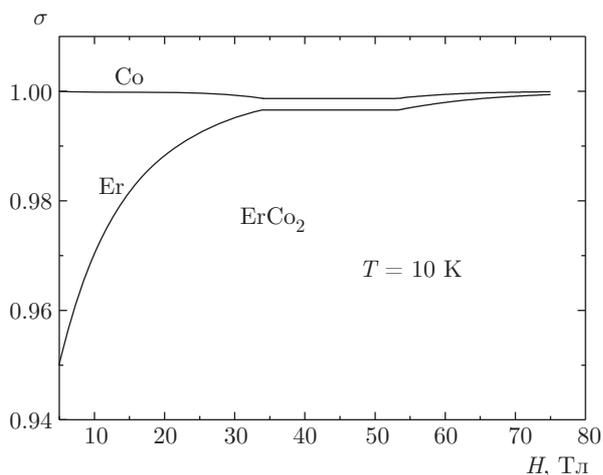


Рис. 7. Зависимости приведенной намагниченности подрешеток Co и Er соединения ErCo<sub>2</sub> от магнитного поля при T = 10 К

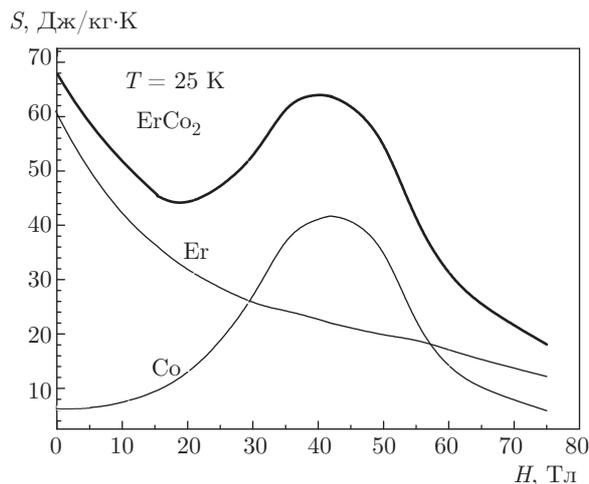


Рис. 9. Магнитная энтропия соединения ErCo<sub>2</sub> как функция магнитного поля при T = 25 К. Показан вклад подрешеток Er и Co и их сумма

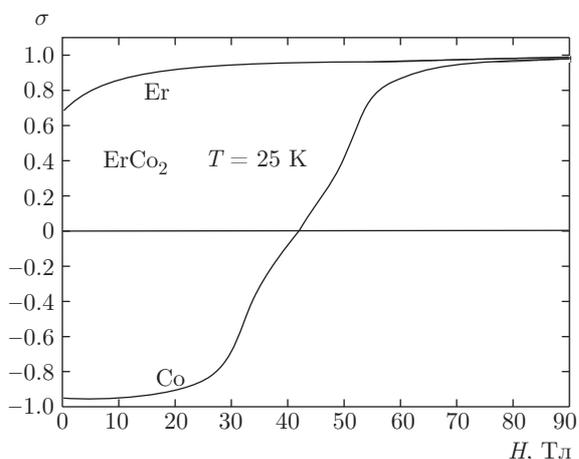


Рис. 8. Зависимости намагниченности подрешеток ( $\sigma_1$ ) и ( $\sigma_2$ ) соединения ErCo<sub>2</sub> от магнитного поля при T = 25 К. Отрицательные значения намагниченности подрешетки атомов Co указывают на противоположные направления намагниченности подрешеток в интервале изменения магнитного поля от нуля до примерно 42 Тл

с ростом  $H$  как и должно быть в ферромагнитной фазе. При этом МЭ подрешетки эрбия уменьшается с увеличением магнитного поля. МЭ кобальтовой подрешетки растет в том интервале магнитных полей, где намагниченность этой подрешетки уменьшается (см. рис. 8, 9). В ферромагнитной фазе МЭ обеих подрешеток уменьшаются, а намагниченность растет, когда напряженность магнитного поля увеличивается.

По-видимому, совпадение знаков величин  $\partial S_i/\partial H$  и  $-\partial M_i/\partial H$  для ферромагнетиков и

антиферромагнетиков является общим явлением. Из термодинамических соотношений следует равенство:

$$(\partial M/\partial H)_T = (\partial S/\partial H)_T / (\partial S/\partial M)_T.$$

Поскольку  $(\partial S/\partial M)_T$  отрицательна, энтропия убывает с увеличением намагниченности, упомянутые выше величины имеют разные знаки, что и подтверждает наш расчет (см. рис. 4, 5). С этим фактом связаны и приведенные в обзоре [17] соотношения, которые можно переписать так:

$$\begin{aligned} \Delta S_1 &\approx (\partial M_1/\partial T)_H \cdot \Delta H, \\ \Delta S_2 &\approx (\partial M_2/\partial T)_H \cdot \Delta H. \end{aligned} \tag{7}$$

В этих соотношениях  $M_1$ ,  $M_2$  и  $H$  фигурируют как векторные величины. Из формул (7) также можно сделать вывод, что  $\Delta S_1$  и  $\Delta S_2$  меняют знак при изменении взаимного направления векторов  $M_i$  и  $H$ , также, по-видимому, должны выполняться соотношения

$$\begin{aligned} \Delta M_1 &\approx (\partial M_1/\partial H)_T \cdot \Delta H, \\ \Delta M_2 &\approx (\partial M_2/\partial H)_T \cdot \Delta H. \end{aligned} \tag{8}$$

Вероятно, в формулах (7), (8) знаки равенства выполняются лишь приблизительно потому, что  $M_1$ ,  $M_2$  и их производные по температуре и магнитному полю не являются независимыми величинами. Они зависят друг от друга согласно формулам (2). По крайней мере, нам не удалось доказать выполнения соотношения Максвелла

$$(\partial S/\partial H)_T = (\partial M/\partial T)_H,$$

исходя из формул (2) и (4), в то время как в случае ферромагнетика с одной магнитной подрешеткой для уравнений аналогичных (2) и (4) это соотношение выполняется точно.

## 5. ВЫВОДЫ

В настоящей работе предложен явный вид термодинамического потенциала ферримагнетика в приближении теории эффективного поля. С использованием этого термодинамического потенциала получена точная в рассматриваемом приближении формула для магнитной части энтропии ферримагнетика. Проведен расчет изотермического изменения энтропии ферримагнетиков  $R\text{Co}_2$  в магнитном поле. Показано, что редкоземельная подрешетка и подрешетка атомов кобальта дают сравнимый вклад в максимальную величину  $\Delta S_{iso}$  этих соединений, причем вклад кобальтовой подрешетки превалирует, несмотря на то, что  $S_1 \ll S_2$  во всем интервале температур. Причиной больших величин МКЭ в  $R\text{Co}_2$  является сильная зависимость намагниченности от температуры и магнитного поля в окрестности МФП первого рода, который имеет место в этих соединениях. Постепенное уменьшение величины МКЭ в ряду соединений с  $R = \text{Er}, \text{Ho}, \text{Dy}, \text{Tb}$  связано с ослаблением резкости МФП первого рода в этом ряду и его исчезновением для  $\text{TbCo}_2$ . Этот факт является следствием увеличения температуры Кюри примерно от 30 К для  $\text{ErCo}_2$  до 270 К для  $\text{TbCo}_2$  (по этому поводу см. [6, 8]).

По результатам нашей работы, а также из анализа результатов работ [13, 17] и др., можно сделать выводы по характеру зависимости энтропии многоподрешеточных ферримагнетиков от магнитного поля. Наши расчеты показывают, что если вектор намагниченности подрешетки ферримагнетика направлен вдоль направления магнитного поля ( $\mathbf{M}_i \uparrow \uparrow \mathbf{H}$ ), то намагниченность подрешетки  $|\mathbf{M}_i|$  увеличится при включении магнитного поля ( $T \neq 0$ ), энтропия при этом уменьшится. Если же ( $\mathbf{M}_i \uparrow \downarrow \mathbf{H}$ ), то намагниченность уменьшится, а энтропия возрастет, но такое поведение наблюдается в ограниченном интервале температур [13]. Этот факт говорит о том, что источником обратного МКЭ ( $\Delta S_{iso} < 0$ ) будет подрешетка с направлением намагниченности противоположным направлению магнитного поля. Каким будет МКЭ всего соединения: прямым ( $\Delta S_{iso} > 0$ ) или обратным ( $\Delta S_{iso} < 0$ ), зависит от величины вкладов подрешеток. Нужно сказать, что впервые упомянутый выше вывод был сделан в обзоре [17] (см. цитированные там работы).

Заключение о применимости соотношения Максвелла в случае ферримагнетиков с двумя магнитными подрешетками требует дополнительного исследования.

Работа выполнена с использованием УНУ «НМК ИФМ» в рамках государственного задания ФАНО России (тема «Поток», № 01201463334) при частичной поддержке гранта № 15-8-2-2 программы фундаментальных исследований УрО РАН.

## ЛИТЕРАТУРА

1. A. Giguere, M. Foldeaki, W. Schnelle and et al., J. Phys.: Condens. Matter **11**, 6969 (1999).
2. N. H. Duc, D. T. Kim, and P. E. Brommer, Physica B **319**, 1 (2002).
3. N. A. de Oliveira, P. J. von Ranke, M. V. Tovar Costa et al., Phys. Rev. B **66**, 094402 (2002).
4. N. K. Singh, K. G. Suresh, A. K. Nigam et al., J. Magn. Magn. Mater. **317**, 68 (2007).
5. J.-D. Zou, B.-G. Shen, and J.-R. Sun, Chin. Phys. Soc. **16**(7), 1817 (2007).
6. Э. З. Валиев, ФММ **96**, 5 (2003).
7. Э. З. Валиев, А. Е. Теплых, Кристаллография **61**(1), 89 (2016).
8. Э. З. Валиев, А. Е. Теплых, ФММ **118**(1), 23 (2017).
9. C. P. Bean and D. S. Rodbell, Phys. Rev. B **12**, 104 (1962).
10. С. В. Тябликов, *Методы квантовой теории магнетизма*, Наука, Москва (1975).
11. К. П. Белов, А. К. Звездин, А. М. Кадомцева, Р. З. Левитин, *Ориентационные фазовые переходы в редкоземельных магнетиках*, Наука, Москва (1979).
12. Э. З. Валиев, ФММ **104**(1), 12 (2007).
13. P. J. von Ranke, N. A. de Oliveira, B. P. Alho et al., J. Phys.: Condens. Matter **21**, 056004 (2009).
14. S. A. Nikitin and A. M. Tishin, Cryogenics **31**, 166 (1991).
15. J. Voiron, A. Berton, and I. Chaussy, Phys. Lett. **50A**(1), 17 (1974).
16. A. E. Clark and E. Callen, J. Appl. Phys. **39**(13), 5972 (1968).
17. А. С. Андреевко, К. П. Белов, С. А. Никитин, А. М. Тишин, УФН **158**(4), 553 (1989).