

Магнитный вклад в температуру Дебая и решеточную теплоемкость редкоземельных ферромагнитных металлов (на примере гадолиния)

© В.Ю. Бодряков, А.А. Повзнер, О.Г. Зелюкова

Уральский государственный технический университет,
620002 Екатеринбург, Россия

E-mail: phys@povs.rcupl.e-burg.su

(Поступила в Редакцию 20 августа 1998 г.

В окончательной редакции 12 ноября 1998 г.)

На основе теории фазовых переходов второго рода Ландау развивается термодинамический подход, описывающий спонтанный магнитный вклад в температуру Дебая ферромагнитного металла. Показано, что существенной причиной формирования спонтанного магнитного вклада в температуру Дебая является магнито-стрикционное изменение объема. С помощью выражения для спонтанного магнитного вклада в температуру Дебая найден магнито-фононный вклад в решеточную теплоемкость. Полученное обобщенное выражение для температуры Дебая находится в хорошем согласии с экспериментальными данными об упругих постоянных ферромагнитной фазы гадолиния. Найденная магнито-фононная теплоемкость вносит заметный вклад в аномалию теплоемкости гадолиния вблизи точки Кюри.

Редкоземельные магнетики обладают яркими аномалиями физических свойств, возникающими в результате фазовых переходов в магнитоупорядоченное состояние и связанными с гигантскими (по сравнению с традиционными $3d$ -ферромагнетиками) магнито-стрикционными и магнитоупругими взаимодействиями. Экспериментально установлено [1–3], что при магнитном упорядочении редкоземельных (РЗМ) ферромагнетиков взаимосогласованные изменения претерпевает весь комплекс их физических свойств, таких как намагниченность, тепловое расширение (магнито-стрикция), теплоемкость, скорости звука, упругие модули. Согласованным образом при этом изменяется и температура Дебая Θ [4]. Кроме того, при экспериментальном исследовании [1–3,5] было обнаружено заметное влияние на упругие модули внешнего магнитного поля, которое непосредственно проявляется через изменение намагниченности образцов. Последнее прямо указывает на существование магнитного вклада как в упругие модули, так и в связанную с ними температуру Дебая Θ , изменения которой также коррелируют с изменением намагниченности РЗМ [4].

Однако вопрос о выделении магнитного вклада в упругие модули и затем в температуру Дебая из экспериментальных данных до сих пор, строго говоря, остается открытым. Окончательно не выяснены даже механизмы температурных зависимостей упругих модулей в парамагнитной (ПМ) фазе, из которой в ряде работ производится экстраполяция (обычно линейная) в ферромагнитную область как раз с целью выделения магнитного вклада в указанные свойства.

Первые попытки теоретического описания зависимости температуры Дебая от намагниченности предпринимались в работах [6,7]. Однако этими работами был фактически реализован подход в вычислении модуля всестороннего сжатия и температуры Дебая только в рамках стонеровской модели зонного ферромагнетизма

принципиально неприменимой для тяжелых РЗМ с их локализованными магнитными моментами. В предложенном затем обобщении [8] данного подхода на основе теории фазовых переходов второго рода Ландау самосогласованный расчет температуры Дебая не проводился. Вместо этого опять-таки предлагалось определять ее зависимость от намагниченности через по сути дела постулируемые магнитные составляющие упругих модулей Юнга и сдвига, причем первоначально (см., например, [7]) даже утверждалось, что магнитной составляющей модуля сдвига можно пренебречь.

Поскольку до сих пор не был в удовлетворительной степени решен вопрос о взаимосвязи температуры Дебая и намагниченности, не представлялось возможным также провести адекватный анализ различных составляющих полной измеряемой теплоемкости твердого тела $C_P(T)$. С этим, в частности, связано отсутствие надежных данных об электронной составляющей теплоемкости редкоземельных магнетиков. Данные, полученные разными методами, иногда отличаются в несколько раз [9], что связано как раз с проблемой разделения магнитного и электронного вкладов в области низких температур.

В настоящей работе на основе теории фазовых переходов второго рода Ландау развивается схема, описывающая влияние намагниченности на температуру Дебая. При этом проанализирована роль специфических для магнитоупорядоченных тяжелых РЗМ магнито-стрикционных взаимодействий и рассмотрен связанный с данным механизмом магнитный вклад в решеточную теплоемкость. На примере рассмотрения ферромагнитной фазы гадолиния показано, что магнитный вклад в решеточную теплоемкость, связанный с зависимостью температуры Дебая от намагниченности, оказывает заметное влияние на формирование аномалии теплоемкости вблизи точки Кюри.

1. Свободная энергия ферромагнетика

Будем исходить из записи свободной энергии $\nu F(V, T, M)$ свободного однодоменного изотропного ферромагнетика в теории фазовых переходов второго рода [10], дополненной вкладом, связанным с энергией акустических фононов (ν — число молей вещества)

$$\nu F = \nu F_0 + \nu F_p + \nu F_e + \nu F_m. \quad (1)$$

Здесь $F_0 = F_0(V)$ — молярная свободная энергия кристаллической решетки парамагнитной фазы, экстраполированная к нулю температур.

Молярная фононная (дебаевская) часть свободной энергии есть

$$F_p = (9/8)R\Theta + 3RTf(z), \quad (2)$$

где $z = \Theta/T$;

$$f(z) = \ln[1 - \exp(-z)] - (1/3)D(z). \quad (3)$$

Стандартная табулированная функция Дебая есть

$$D(z) = (3/z^3) \int_0^z \frac{y^3 dy}{\exp(y) - 1}, \quad (4)$$

а температура Дебая Θ является функцией объема тела, его температуры и молярной намагниченности: $\Theta = \Theta(V, T, M)$ в условиях постоянства внешнего давления, равного атмосферному, и индукции внешнего магнитного поля.

Молярная магнитная часть свободной энергии

$$F_m = \alpha M^2 + \beta M^4 - BM, \quad (5)$$

где α, β — молярные термодинамические коэффициенты (коэффициенты Ландау); M — молярная намагниченность; B — соответствующим образом нормированная индукция магнитного поля.

Что касается молярной электронной части свободной энергии

$$F_e = -(1/2)\zeta T^2, \quad (6)$$

то, как известно, ее зависимостью от намагниченности можно пренебречь, а слабую зависимость молярного коэффициента электронной теплоемкости от объема следует учитывать только в особых случаях при анализе упругих модулей в парамагнитной области ($\zeta = \zeta(V)$).

2. Температура Дебая

Экспериментально установлено, что изменение температуры Дебая вследствие магнитного упорядочения редкоземельных ферромагнетиков относительно невелико (см., например, [4]). Так, в случае гадолиния изменение температуры Дебая на всем интервале магнитного упорядочения составляет несколько кельвинов при величине самой температуры Дебая $\Theta \sim 180$ К вблизи

абсолютного нуля. Магнитоэстропционная деформация по абсолютной величине также мала. Это дает основания провести разложение температуры Дебая вблизи точки Кюри T_C по двум малым параметрам: магнитоэстропционной деформации ∂V и квадрату молярной намагниченности M^2 (параметру порядка) в условиях постоянства температуры

$$\begin{aligned} \Theta = \Theta_{pm} + & \left[\left(\frac{\partial \Theta}{\partial V} \right) \partial V + \left(\frac{\partial \Theta}{\partial M^2} \right) M^2 \right]_T \\ & + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 \Theta}{\partial V^2} \right) (\partial V)^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 \Theta}{\partial V \partial M^2} \right) \partial V M^2 \right. \\ & \left. + \left(\frac{\partial^2 \Theta}{\partial (M^2)^2} \right) M^4 \right]_T + \dots, \end{aligned} \quad (7)$$

где Θ_{pm} температура Дебая парамагнитной прафазы вблизи $T = T_C$. Вообще говоря, величина Θ_{pm} зависит от температуры. Очевидно, однако, что эта (обычно слабая) зависимость не противоречит изотермическому разложению (7). В случае отсутствия магнитного упорядочения (для парамагнетика) или в ПМ область ферромагнетика имеем, что

$$\Theta = \Theta_{pm}(T), \quad (8)$$

где зависимость $\Theta_{pm}(T)$ описывается уравнениями работы [11].

Отметим, что разложение температуры Дебая должно содержать именно члены, пропорциональные степеням M^2 , а не просто M , ибо температура Дебая, являясь усредненным по объему параметром локальных характеристик магнетика, очевидно, не может зависеть от направления намагниченности, а определяется лишь ее величиной. Поэтому, в частности, следует ожидать, что магнитная составляющая температуры Дебая не обратится точно в нуль в точке Кюри, а останется отличной от нуля и при некотором углублении в ПМ область. Последнее связано с сохранением областей ближнего магнитного порядка в парамагнитной области, когда дальний магнитный порядок уже разрушен, а размеры сохраняющихся областей локального магнитного упорядочения постепенно уменьшаются с нагревом выше T_C . Иная интерпретация этого известного факта состоит в том, что вследствие магнитных флуктуаций в некоторой области выше T_C остается отличным от нуля среднеквадратичное значение локального магнитного момента.

Как будет видно в дальнейшем, для анализа экспериментальных данных в случае гадолиния достаточно ограничиться лишь содержащим первые производные членом разложения (7). С учетом того, что

$$\left(\frac{\partial \Theta}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\Theta}{V} \frac{\partial \ln \Theta}{\partial V} \right)_T = -\gamma \Theta V^{-1}, \quad (9)$$

где

$$\gamma = -(\partial \ln \Theta / \partial \ln V)_T \quad (10)$$

параметр Грюнейзена [12], а относительная магнитоэстропционная деформация ω есть

$$\omega = \left(\frac{\partial V}{V} \right)_T. \quad (11)$$

Согласно (7), с учетом (9)–(11) для магнитной части температуры Дебая $\Theta_m = \Theta - \Theta_{pm}$ вблизи $T = T_C$ имеем

$$\Theta_m \approx \Theta_{pm} \left[-\gamma\omega + \frac{1}{\Omega_{pm}} \left(\frac{\partial \Theta}{\partial M^2} \right) M^2 \right]_T. \quad (12)$$

Первое слагаемое здесь соответствует магнитоэрикссионному изменению температуры Дебая, второе — отвечает явной зависимости температуры Дебая от намагниченности вследствие соответствующей зависимости скорости звука, т. е. в конечном счете упругих модулей.

Экспериментально установлено [3], что для широкого класса ферромагнетиков магнитоэриксии ω пропорциональна квадрату намагниченности, т. е.

$$\omega = \omega' M^2, \quad (13)$$

где величина магнитоэрикссионной постоянной есть

$$\omega' = \left(\frac{\partial \omega}{\partial M^2} \right)_T. \quad (14)$$

Обозначая также

$$\Theta' = \frac{1}{\Theta_{pm}} \left(\frac{\partial \Theta}{\partial M^2} \right)_T. \quad (15)$$

окончательно получим для магнитной части температуры Дебая выражение

$$\Theta_m \approx \Theta_{pm} [-\gamma\omega' + \Theta'] M^2, \quad (16)$$

коэффициенты которого могут быть оценены с помощью процедуры минимизации свободной энергии.

3. Минимизация свободной энергии

В духе теории фазовых переходов второго рода Ландау [10] минимизируем молярную свободную энергию (1) по квадрату намагниченности M^2 при фиксированной температуре вблизи $T = T_C$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial M^2} \right)_T = 0. \quad (17)$$

В результате получаем обобщение уравнения Белова–Арротта [1]

$$\frac{B}{2M} = \alpha + (2\beta - \omega'\alpha\gamma_\alpha) M^2 + W_p \Theta' - \omega'\gamma(W_p + W_e), \quad (18)$$

где в правой части опущены члены более высокого порядка, чем M^2 . Опущено также слагаемое, пропорциональное $(\partial F_0 / \partial M^2)_T = (\partial F_0 / \partial V)_T (\partial V / \partial M^2)_T$, содержащее внешнее давление $p_0 = -\nu(\partial F_0 / \partial V)_T$.

Для фононной и электронной молярных энергий ферромагнетика введены обозначения соответственно

$$W_p = \frac{9}{8} R \Theta + 3RTD(z), \quad (19)$$

$$W_e = \frac{1}{2} \zeta T^2. \quad (20)$$

Аналогично параметру Грюнейзена (10) величину γ_α , соответствующую логарифмической производной параметра Ландау α по объему магнетика

$$\gamma_\alpha = \left(\frac{\partial \ln \alpha}{\partial \ln V} \right)_T, \quad (21)$$

удобно назвать α -магнитным параметром Грюнейзена.

Для спонтанной (в отсутствие внешнего магнитного поля) молярной намагниченности M_s , уравнение (18) дает

$$M_s^2 = -[\alpha + W_p \Theta' - \omega'\gamma(W_p + W_e)] / [2\beta - \omega'\alpha\gamma_\alpha]. \quad (22)$$

Уравнение (22) отличается от известного результата $M_s^2 = -\alpha/2\beta$, получаемого в рамках традиционной теории фазовых переходов второго рода, членами, соответствующими учету, во-первых, магнитоэрикссионной деформации, а во-вторых, изменения температуры Дебая с намагниченностью, связанному с соответствующим изменением упругих модулей.

Условиями применимости традиционного подхода теории Ландау будут следующие:

$$\alpha \gg [W_p \Theta' - \omega'\gamma(W_p + W_e)],$$

$$2\beta \gg \omega'\alpha\gamma_\alpha.$$

Другими словами, традиционная теория будет хорошо "работать" для ферромагнетиков со сравнительно слабой магнитоэриксией и слабой зависимостью упругих модулей от намагниченности. Кроме того, молярная фононная энергия W_p также не должна быть слишком велика.

Полагая далее в духе теории Ландау, что квадрат спонтанной намагниченности обращается в точке Кюри T_C в нуль как

$$M_s^2 = a_m(T_C - T), \quad a_m > 0, \quad (23)$$

получаем в соответствии с (22), что вблизи T_C должны выполняться условия

$$\alpha = \alpha_0 - a_\alpha(T_C - T), \quad a_\alpha > 0 \quad (24)$$

$$\Theta' = \Theta'_0 + a_\Theta(T_C - T), \quad (25)$$

$$\omega' = \omega'_0 + a_\omega(T_C - T). \quad (26)$$

В выражениях (24)–(26) свободные члены не являются независимыми, а связаны приближенным соотношением в пренебрежении электронным вкладом в энергию кристалла, а также слагаемых $\omega'\alpha\gamma_\alpha$ по сравнению с 2β

$$-\alpha_0 + W_p(\Theta'_0 - \omega'_0\gamma) = 0. \quad (27)$$

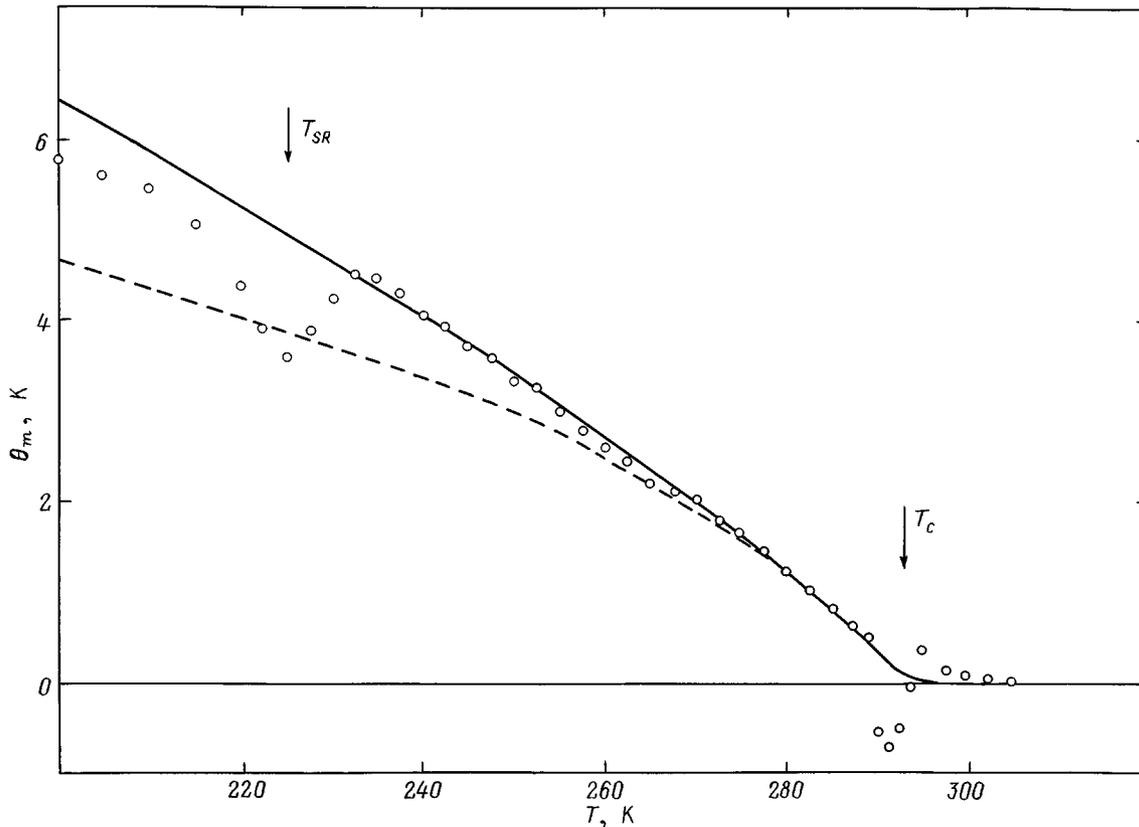


Рис. 1. Температурная зависимость спонтанного магнитного вклада в температуру Дебая гадолиния. Кружки — результат обработки экспериментальных данных [4]. Сплошная линия — результат расчета в рамках развитой теории. Пунктир — результат расчета по формуле работы [8].

В соответствии с (16) и (24)–(26), в выражении для спонтанной магнитной части температуры Дебая

$$\Theta_m \approx -\Theta_{pm} \frac{\alpha + 2\beta M_s^2}{W_p} M_s^2 \quad (28)$$

можно выделить слагаемые, пропорциональные M_s^2 и $(T_C - T)M_s^2$

$$\Theta_{ms} \approx \Theta_{m0} M_s^2 + \Theta_{m1} (T_C - T) M_s^2. \quad (29)$$

Выражение для Θ_{ms} обеспечивает равенство нулю магнитной части температуры Дебая в точке Кюри. При этом, подставляя выражение для магнитной части температуры Дебая в формулу (2) для фоновой части свободной энергии и разлагая затем по степеням намагниченности, можно получить магнитоупругие вклады в свободную энергию, подобные использованным в работах [5,7] и дополнительно учитывающие температурные зависимости магнитоупругих параметров.

4. Анализ эксперимента

На рис. 1 представлена температурная зависимость спонтанного (в отсутствие внешнего магнитного поля) магнитного вклада в температуру Дебая гадолиния.

Температура Дебая $\Theta(T)$ вычислялась на основании измерений скоростей ультразвука [4]. Магнитный вклад в температуру Дебая определялся как разновидность между экспериментальными значениями $\Theta(T)$ в ферромагнитной области и значениями, экстраполированными из парамагнитной. Правомочность применения линейной экстраполяции определяется тем, что величины температуры Кюри $T_C \approx 293$ К и температуры спиновой переориентации $T_{SR} \approx 230$ К заметно больше температуры Дебая.

Согласно проведенным нами расчетам и в соответствии с (7), (8) и (29), температура Дебая Θ , фигурирующая в (2) для свободной энергии решетки в случае гадолиния может быть описана уравнением (в К)

$$\begin{aligned} \Theta(M, T) &= \Theta_{pm}(T) + \Theta_m(T, M_s^2) \\ &= 174.2 - 4.918 \cdot 10^{-3} T \\ &\quad + 7.779 m_s^2 + 10.887 \tau m_s^2, \end{aligned} \quad (30)$$

где $m_s = M_s(T)/M_s(0)$ — приведенная намагниченность; $\tau = 1 - T/T_C$ — приведенная температура. Выражение для Θ_m хорошо "работает" (коэффициент корреляции $R = 0.9054$) в широком интервале температур $232.5 \leq T \leq 282.5$ К, т.е. практически во всей обла-

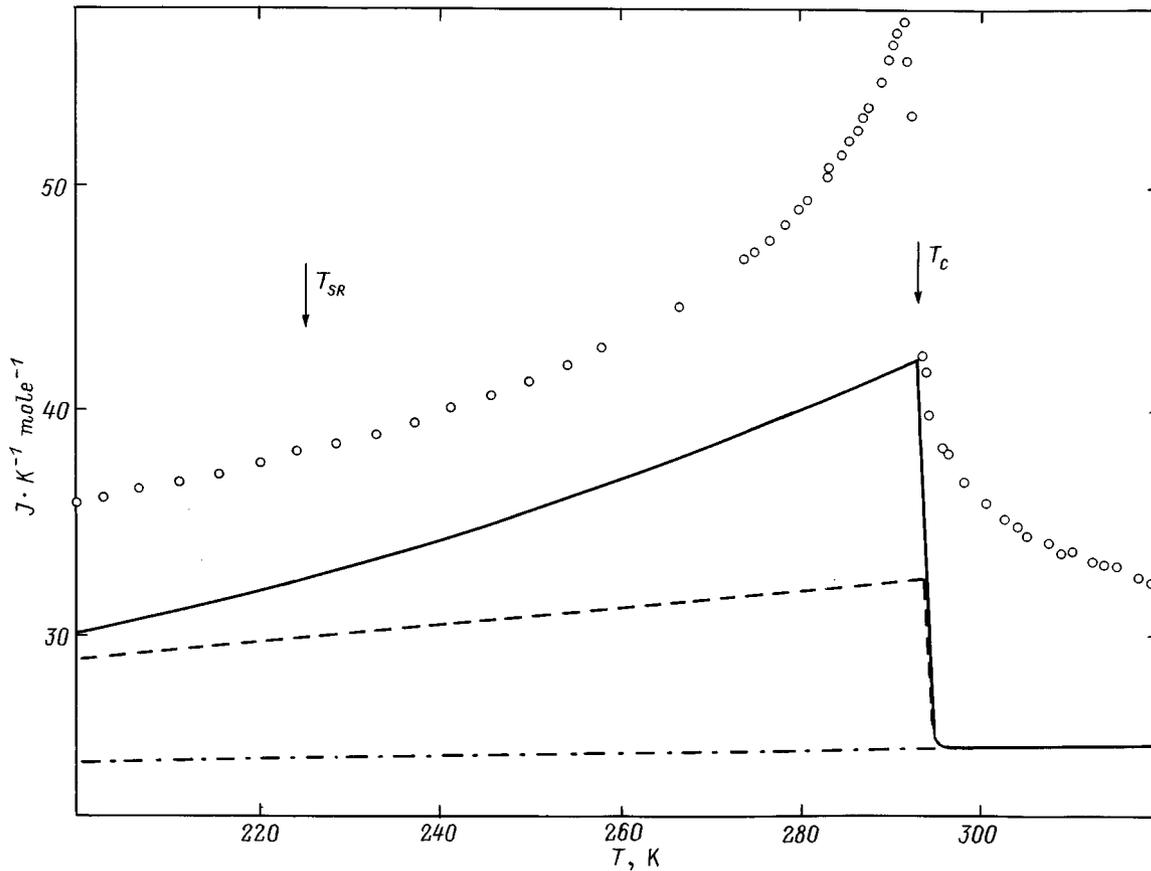


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости гадолиния. Кружки — экспериментальные данные [14]. Линии — расчет. Сплошная линия — расчет с температурой Дебая, определяемой уравнением (30). Пунктирная линия — расчет с температурой Дебая, определяемой по формуле работы [8]. Штрихпунктирная линия — расчет с температурой Дебая, найденной экстраполяцией из парамагнитной области (без учета магнитного вклада).

сти ферромагнитного упорядочения гадолиния. Дополнительное подтверждение правомочности рассмотренного здесь механизма зависимости температуры Дебая от намагниченности вытекает из анализа температурно-полевых зависимостей модуля Юнга гадолиния [13].

В соответствии с полученным уравнением имеют место заметные отклонения зависимости магнитной части температуры Дебая от предсказываемого в работе Кима [6], а вслед за ним и Зверева [7], линейного хода зависимости Θ от M_s^2 (рис. 1). В то же время развитый нами подход ограничен по области применимости температурными интервалами спиновой переориентации и температурной области вблизи точки Кюри (рис. 1).

Описанная температурная зависимость магнитного вклада в температуру Дебая проявляется при формировании аномалий физических свойств в ферромагнитной области. В настоящей работе это показано на примере решеточной теплоемкости гадолиния, магнитный вклад в которую определялся вытекающим из теории Дебая соотношением. Молярная теплоемкость ферромагнетика при постоянном давлении может быть найдена по известным термодинамическим формулам [10], если считать известной температурную зависимость (30) температу-

ры Дебая $\Theta(T)$

$$C_p(T, \Theta) = C_V(T/\Theta) \left[1 - \frac{T}{\Theta} \frac{\partial \Theta}{\partial T} \right]^2 - 3RT \left[\frac{3}{8} - \frac{T}{\Theta} D(T/\Theta) \right] \frac{\partial^2 \Theta}{\partial T^2}. \quad (31)$$

Расчет магнито-фононного вклада в решеточную теплоемкость гадолиния, связанного со спонтанным магнитным вкладом в температуру Дебая, произведен на основе данных, отраженных на рис. 1, и представлен на рис. 2. На этом рисунке приведены экспериментальные данные о теплоемкости [14], а также результаты расчетов. Штрихпунктирной линией показана решеточная теплоемкость, вычисленная на основе данных о температуре Дебая, которые получаются после линейной экстраполяции зависимости $\Theta(T)$ из парамагнитной области. Сплошной линией описывается решеточная теплоемкость, вычисленная с учетом магнитного вклада (29) в температуру Дебая. Наконец, штриховая линия соответствует результатам расчета теплоемкости решетки, в магнитной части температуры Дебая которой содержится неполный магнитный вклад, вытекающий из

работы [7,8]. При этом электронный вклад в расчетах не учитывается. Сопоставление этих данных показывает, что величина магнито-фононного вклада в ферромагнитной области гадолиния весьма велика и сопоставима с обычным магнитным вкладом, пропорциональным dM_s^2/dT [1]. Подчеркнем также важность учета в выражении (29) магнитного вклада, пропорционального $(T_C - T)M_s^2$, который заметно увеличивает магнито-фононную составляющую теплоемкости (сплошная и штриховая линии на рис. 2).

В заключение необходимо подчеркнуть, что использованная при расчетах зависимость параметра порядка $M_s \sim \tau^\beta$ с $\beta = 0.5$ (см. (23)) вслед за теорией Ландау была фактически постулирована. Очевидно, что вычисление критического индекса β лежит за пределами возможностей термодинамического подхода. Последний позволяет лишь получить непротиворечивые соотношения между различными физическими параметрами и находится в удовлетворительном согласии с экспериментом.

Кроме того, фиксируемые на рисунках отклонения экспериментальных точек от расчетной кривой в непосредственной окрестности точки Кюри, очевидно, связаны с усилением флуктуационного вклада, который в рамках теории фазовых переходов второго рода не рассматривается. В этой связи ближайшей задачей является разработка методов учета магнитных флуктуаций в рамках предложенного здесь подхода.

Другой важной и требующей отдельного рассмотрения задачей является теоретическое исследование магнитной составляющей упругих модулей в неколлинеарных магнитных структурах, и, в частности в области спиновой переориентации гадолиния.

Работа получила частичную поддержку грантом Конкурсного центра фундаментального естествознания Министерства общего и профессионального образования РФ (проект № 97-0-7.3-9).

Список литературы

- [1] С.В. Вонсовский. Магнетизм. Магнитные свойства диа-, пара-, ферро-, анти-ферро- и ферримагнетиков. Наука, М. (1971). 1032 с.
- [2] T.E. Scott. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. V. 1. Metals / Ed. by K.A. Gschneidner and L.R. Eyring. North-Holland, Amsterdam (1982). P. 592.
- [3] С.А. Никитин. Магнитные свойства редкоземельных металлов и их сплавов. МГУ, М. (1989) 248 с.
- [4] M. Rosen. Phys. Rev. **174**, 2, 504 (1968).
- [5] В.Ю. Бодряков. Магнитоупругие и неупругие свойства редкоземельных магнетиков. Дисс. канд. физ.-мат. наук. МГУ, М. (1995). 203 с.
- [6] T.J. Kim. Phys. Rev. **25**, 11, 6919 (1982).
- [7] В.М. Зверев, В.П. Силин. ЖЭТФ **93**, 2, 709 (1987).
- [8] В.М. Зверев. ЖЭТФ **112**, 5, 1863 (1997).
- [9] В.Е. Зиновьев. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. Справ. изд. Металлургия, М. (1989). 384 с.

- [10] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. Ч. 1. Наука, М. (1976). 584 с.
- [11] В.Ю. Бодряков, А.А. Повзнер, О.Г. Зелюкова. ФТТ **40**, 9, 1581 (1998).
- [12] С.И. Новикова. Тепловое расширение твердых тел. Наука, М. (1974). 294 с.
- [13] V.Yu. Bodriakov, A.A. Povzner, S.A. Nikitin. European Phys. J. (France) **B4**, 4, 441 (1998).
- [14] R.E. Griffel, F.H. Skochdopole, F.H. Spedding. Phys. Rev. **93**, 4, 657 (1954).