

确定磁性体在绝热磁化过程中达到最高温度的方法*

陈辉 张国营† 杨丹 高娇

(中国矿业大学理学院物理系, 徐州 221008)

(2011年6月3日收到; 2011年9月28日收到修改稿)

在磁性体磁化过程中, 决定其能够达到的最高温度, 对磁热材料的优化选取是重要的. 本文以钆镓石榴石 ($\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$) 为例, 根据高磁场下趋近饱和和定律的思想, 给出了低温、超强磁场下, $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 晶体等效磁化率的定量形式. 在外磁场从 0—40 T 范围内, 计算了该晶体的磁熵变、声子熵变以及磁性体温度随外磁场的变化, 结果均与实验值符合较好. 利用声子熵变与饱和磁熵变曲线交点的唯一性, 给出了在磁性体磁化过程中, 确定其温度达到最大值的方法, 预言了 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 晶体在绝热磁化过程中达到的最高温度为 64.7K. 该方法还可以对所加外磁场大小进行预言或估计.

关键词: $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 晶体, 饱和磁熵变, 声子熵变, 磁热效应

PACS: 75.30.Sg

1 引言

研究磁性材料在绝热磁化过程中的热变化 (磁热效应), 一方面可以获得磁性体内部磁性状态的信息, 特别是材料内部磁性离子间相互作用的信息. 另一方面可为潜在的磁制冷技术提供理论依据. 因此, 磁热效应的理论和实验研究一直受到人们的关注, 成为磁学研究的热点课题之一 [1–3].

钆镓石榴石 ($\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$) 因其独特的性质, 被实验工作者证实是最有希望在磁制冷技术中获得应用的材料之一. 由于在绝热磁化过程中, 磁性体的温度随外磁场增加而升高, 当外磁场极高时, 温度变化才能达到饱和. 所以, 在实验中, 人们广泛使用强磁场. 到底加多高的外磁场温度才能达到极大呢? 理论上尚缺乏研究. 另外, 在超强的磁场下, 材料的磁化率会随外磁场非线性变化 [4], 对材料磁性、磁热等性质产生重要影响. 本文利用晶场的唯象模型 [5], 计算了 Gd^{3+} 离子的晶场能级和波函数. 然后, 利用高磁场下趋近饱和和定律的思想, 给出了强磁场下, $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 晶体等效磁化率随外磁场的变化关系, 进而计算了该晶体的磁熵变、声子熵变和磁热效应. 根据饱和磁熵变曲线与声子熵变曲线交点的唯一性, 得到了确定磁性体在磁化过程中, 温度达到最高值的方法. 成功预言了 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 晶

体在绝热磁化过程中, 温度达到的最大值为 64.7K, 磁化前后的最大温差为 60.5K.

2 基本理论与计算

2.1 Gd^{3+} 离子晶场能级的计算

由于受到激发态 ${}^6P_{7/2}$ 等的干扰, 在 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 晶体中, Gd^{3+} 离子的基态不是纯的 S 态, 且具有不为零的轨道角动量. 因此, 可以采用唯象的方法 [5], 用点电荷模型计算其晶场 (CF) 能级和波函数.

在 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 晶体中, 作用在 Gd^{3+} 离子体系的 Hamiltonian 可表示为

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{CF}} + \hat{H}_{\text{Zee}}, \quad (1)$$

式中 \hat{H}_{CF} 为晶场 Hamiltonian, \hat{H}_{Zee} 为 Zeeman 效应 Hamiltonian. \hat{H}_{CF} 可表示为

$$\hat{H}_{\text{CF}} = \sum_{n,m} B_n^m O_n^m, \quad (2)$$

式中 B_n^m 为晶场参数, O_n^m 为 Stevens 等价算符 [6].

$\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 晶体结构属于 O_h^{12} 空间群 [7], Gd^{3+} 离子的周围环境具有 D_2 对称性, 其 $4f^7$ 组

* 中央高校基础研究基金 (批准号: 2010LKWL07) 资助的课题.

† E-mail: zhang57168@sina.com.cn

态的晶场哈密顿可简化为

$$H_{CF} = \sum_{n=2,4,6} B_n^0 O_n^0 + \sum_{n=2,4,6} B_n^2 O_n^2 + \sum_{n=4,6} B_n^4 O_n^4 + B_6^6 O_6^6. \quad (3)$$

为了求出晶场波函数, 我们对 Onn 等^[8] 由实验得到的晶场能级进行了拟合, 不为零的晶场参数是 B_2^0 , B_4^0 , B_6^0 , 其值分别为 -7.749×10^{-3} , 8.410×10^{-4} 和 $2.234 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$.

利用这组晶场参数, 通过解久期方程

$$\left\| \langle \varphi_a | \hat{H}_{CF} | \varphi_b \rangle - E_g^{(0)} \delta_{ab} \right\| = 0, \quad (4)$$

Gd^{3+} 离子的晶场能级 $E_g^{(0)}$ 和波函数 $|\varphi_i\rangle$ 可以得到. 式中 $|\varphi_a\rangle$ 和 $|\varphi_b\rangle$ 是自由离子未受微扰的波函数. 计算表明, 在 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 晶体中, Gd^{3+} 离子的晶场能级是双重兼并的, 其值分别为 0, 0.21, 1.11 和 2.57 cm^{-1} .

2.2 Gd^{3+} 离子 Zeeman 能级的计算

$\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 晶体的奈尔温度是 0.8 K ^[9], 因此, 当温度大于 0.8 K 时, $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 是顺磁性的, 其磁化率 χ 遵守 Curie-Weiss 定律. 暗示晶体中不同磁性离子的电子间存在超交换作用^[10-13], 其大小可等效为一个与磁化强度 M 成正比的有效场 H_m , 即

$$H_m = \lambda M. \quad (5)$$

式中 λ 是有效场系数, $M = \chi H_e$, χ 是磁化率, H_e 是外磁场. 于是, 作用在稀土离子 Gd^{3+} 上的总磁场 H_a 是外磁场 H_e 和超交换作用有效场 H_m 的总和

$$\begin{aligned} H_a &= H_e + H_m = (1 + \lambda\chi)H_e \\ &= (1 + \chi_m)H_e, \end{aligned} \quad (6)$$

式中 $\chi_m = \lambda\chi$ 是等效磁化率.

在 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 晶体中, 作用在 Gd^{3+} 离子体系的 Zeeman 效应 Hamiltonian 可表示为

$$\hat{H}_m = \mu_B \hat{H}_a 2\hat{S}_z = \mu_B (1 + \chi_m) H_e 2\hat{S}_z, \quad (7)$$

式中 μ_B 是玻尔磁子, \hat{S} 是自旋角动量算符.

在低温强磁场下, 磁性体的等效磁化率 χ_m 会随强磁场而变化^[4]. 因此, 正确确定 χ_m 的形式是至关重要的. 根据低温高磁场下趋近饱和定律的思想^[14], 通过磁熵实验值^[15] 的分析, 我们认为在 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 晶体中, χ_m 的形式应为

$$\chi_m = aH_e^{-\frac{1}{2}}, \quad (8)$$

式中 a 为常数. 考虑到文献 [16] 在使用饱和定律时, 外磁场强度在 $0.08\text{--}1 \text{ T}$ 范围, 故我们由磁熵 S_m/R 在外磁场为 1 T 时的实验值^[15] 确定了 a , 其值为 $-1.476\sqrt{\text{kOe}}$. 将 (8) 式代入 (7) 式中, 通过解久期方程

$$\left\| \langle \varphi_i | \hat{H}_m | \varphi_j \rangle - E_g^{(1)} \delta_{ij} \right\| = 0, \quad (9)$$

可得到 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 晶体中, Gd^{3+} 离子的 Zeeman 劈裂能级 $E_g^{(1)}$. 式中 $|\varphi_i\rangle$ 和 $|\varphi_j\rangle$ 是 Gd^{3+} 离子的 $4f^7$ 晶场波函数. 经晶场和磁场劈裂后的能级用 E_g 表示, 则 $E_g = E_g^{(0)} + E_g^{(1)}$.

2.3 磁熵的计算

一个 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 分子的磁熵 S_M 可通过以下方程^[17] 得到

$$\frac{S_M}{R} = N_m \frac{d(T \ln Z)}{dT}, \quad (10)$$

式中 R 为普适气体常数, $N_m = 3$ 是一个 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 分子中所含的 Gd^{3+} 离子的数目. Z 是系统的配分函数, 其表达式为

$$Z = \sum_g \exp\left(-\frac{E_g}{T}\right). \quad (11)$$

将 (11) 式代入 (10) 式可以得到

$$\begin{aligned} \frac{S_M}{R} &= N_m \left[\ln \sum_g \exp\left(-\frac{E_g}{T}\right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{T} \frac{\sum_g E_g \exp\left(-\frac{E_g}{T}\right)}{\sum_g \exp\left(-\frac{E_g}{T}\right)} \right], \end{aligned} \quad (12)$$

式中 E_g 是经晶场和磁场共同作用后劈裂的能级.

由 (10)–(12) 式, 我们可以得到不同外磁场下 S_M/R 随温度的变化, 计算结果见图 1(a). 计算中以外磁场为 0 T , 温度为 0 K 时的磁熵 ($= 0$) 为零点. 在图 1(a) 中, 为便于比较, 实验值^[15] 也一并给出.

一个 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 分子预期的磁熵 S_M/R 饱和值为 6.238 ^[5], 这与我们的计算结果完全相同, 且不同磁场下的计算曲线与实验值^[15] 符合较好, 见图 1(a). 外磁场在 $0\text{--}40 \text{ T}$ 范围内, $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 晶体 S_M/R 随温度变化的理论关系见图 1(b).

2.4 磁热效应计算及最高温度的确定

$\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 晶体绝热磁化引起的温度变化可以通过下列公式^[18] 求出:

$$S_M(T_0, 0) + S_P(T_0) = S_M(T, H_a) + S_P(T), \quad (13)$$

式中, S_M 是磁熵, $S_P = \int_0^T \frac{C_v dT}{T}$ 是声子对熵的贡献, C_v 为等容摩尔热容量. 在低温下, C_v 可以近似表示为

$$C_v = \frac{12}{5} R \pi^4 n (T/\Theta_D)^3, \quad (14)$$

式中 $n = 20$ 是一个 $Gd_3Ga_5O_{12}$ 分子中所包含的原子数, T_0 是初始磁化温度, 德拜温度 $\Theta_D = 410 \text{ K}$ ^[17]. 当 $T_0 = 4.2 \text{ K}$ 时, 计算得磁熵 $S_M(T_0 = 4.2 \text{ K}, 0)/R = 6.089$.

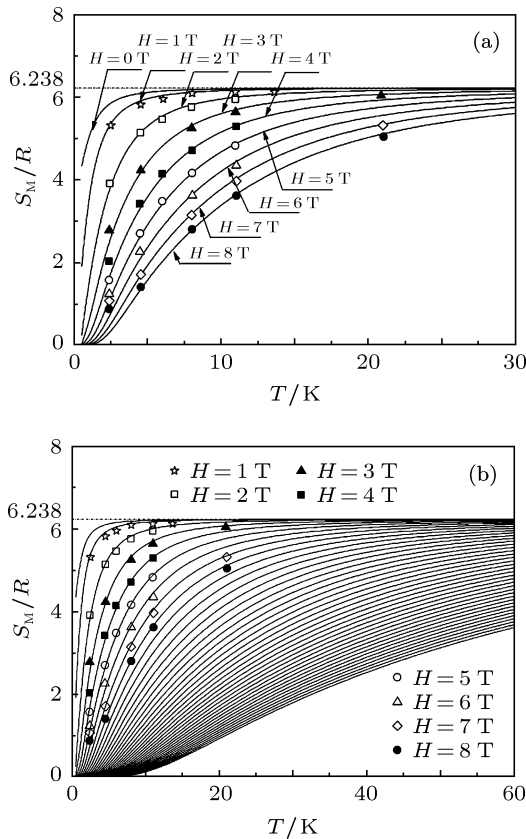


图 1 (a) S_M/R 随温度的变化 (— 本文计算曲线, 点表示实验值^[15], 外磁场从 0—8 T, 步长为 1 T); (b) 同图 1(a), 但外磁场从 0—40 T

在磁热效应研究中, 若能决定绝热磁化过程中磁性体达到的最高温度和最大温度变化, 对材料的选择具有重要意义. 分析 (13) 式可得知, 在 $Gd_3Ga_5O_{12}$ 晶体绝热磁化过程中, 磁熵的减少转化为声子熵的增加, 即

$$S_M(T_0, 0) - S_M(T, H_a) = S_P(T) - S_P(T_0). \quad (15)$$

在 (15) 式中, 称 $[S_M(T_0, 0) - S_M(T, H_a)]/R$ 为磁熵变 $\Delta S_M/R$, 称 $[S_P(T) - S_P(T_0)]/R$ 为声子熵变 $\Delta S_P/R$. 利用 (10)—(15) 式, 我们可以得到磁熵变 $\Delta S_M/R$ 及声子熵变 $\Delta S_P/R$ 随温度的变化关系, 见图 2.

由分析图 2 可知, 磁熵变 $\Delta S_M/R$ 与声子熵变 $\Delta S_P/R$ 曲线交点与磁性体的温度 T 和外磁场值相对应, 也是 (15) 式的解. 由各个交点对应的温度与磁场值, 我们可以得到 $Gd_3Ga_5O_{12}$ 晶体绝热磁化过程中温度随外磁场的变化关系, 即磁热关系曲线, 见图 3, 德拜温度为 410 K ^[17]. Levitin 等在计算磁热效应时, 由于没有考虑 Gd^{3+} 离子晶场波函数及 $Gd_3Ga_5O_{12}$ 晶体中不同磁性离子电子间的超交换作用, 因而在外磁场小于 15 T 时, 其磁热效应的计算结果^[19] 与实验值^[19] 有较大偏差, 见图 3. 由于实验时的初始磁化温度 $T_0 = 4.2 \text{ K}$ ^[19], 与之对应的磁熵 $S_M(T_0 = 4.2 \text{ K}, 0)/R = 6.089$, 所以称此值为初始磁熵.

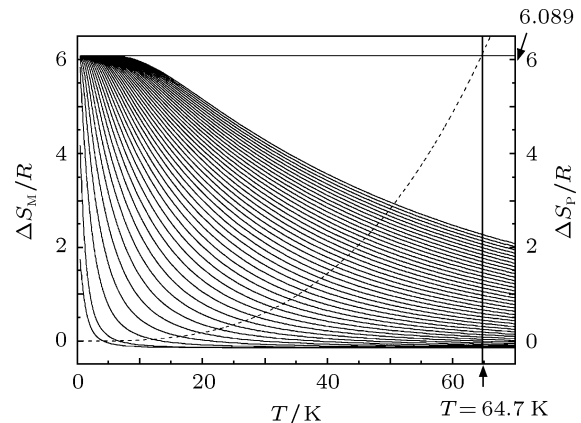


图 2 磁熵变及声子熵变随温度的变化 ($-\Delta S_M/R$ 的计算曲线, $-\Delta S_P/R$ 的计算曲线, 外磁场从 0—40 T, 步长为 1 T)

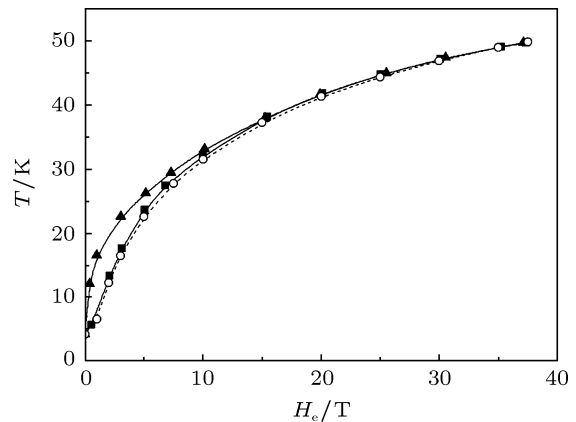


图 3 $Gd_3Ga_5O_{12}$ 晶体磁热关系曲线 (—■— 实验值^[19]; —▲—; Levitin^[19] 等的计算结果; —○— 本文的计算结果)

由图 3 可见, 我们计算得磁热效应结果与实验值^[19] 符合更好. 这说明我们计算得磁熵变 $\Delta S_M/R$ 与声子熵变 $\Delta S_P/R$ 随温度的变化关系具有高的可靠性和可信度. 在低温绝热磁化过程中, 一个 $Gd_3Ga_5O_{12}$ 分子的饱和磁熵变是 $[S_M(T_0, 0) - S_M(T, H_a)]/R$ 的最大值. 而在低

温和强磁场下, $S_M(T, H_a)/R = 0$, 故磁熵变饱和值等于初始磁熵值 6.089. 所以, 我们称与磁熵变饱和值 6.089 对应的直线, 叫饱和磁熵变曲线. 在磁熵变 $\Delta S_M/R$ 与声子熵变 $\Delta S_P/R$ 随温度变化的图中, 声子熵变 $\Delta S_P/R$ 曲线与饱和磁熵变 $\Delta S_M/R$ 曲线的交点是唯一的. 该交点对应于在磁性体低温绝热磁化过程中, 磁熵变转化为声子熵变的最大量. 或者说该交点是磁性体内初始磁熵 (饱和磁熵变) 全部转化为声子熵变时, 磁性体所达到的最高温度及相应的外磁场值. 为使该交点更清晰可见, 图 4 给出了外磁场从 0 到 200 T 时, 计算得声子熵变和磁熵变随温度的变化关系. 过了该交点, 随着外磁场的进一步增加, 声子熵变曲线与磁熵变曲线不会再相交, 即 (15) 式不再有解. 相应的磁热曲线 (图 3) 变成水平直线, 温度不再随外磁场增加, 即温度饱和.

由图 2 和图 4 可见, 在低温绝热磁化过程中, $Gd_3Ga_5O_{12}$ 晶体温度达到的最大值为 64.7 K, 而磁化前后的最大温差 (或温升) 是 $64.7 - 4.2 = 60.5$ K.

3 结论

在外磁场从 0—40 T 范围内, 本文系统研究了 $Gd_3Ga_5O_{12}$ 晶体绝热磁化过程中的磁熵变、声子熵变及温度随外磁场的变化, 所得结果与实验值

符合较好.

在 $Gd_3Ga_5O_{12}$ 晶体中, 声子熵变 $\Delta S_P/R$ 曲线与饱和磁熵变 $\Delta S_M/R$ 曲线的交点是唯一的, 该交点对应于在低温绝热磁化过程中, 磁性体温度上升到的最大值及对应的外磁场值. 依此, 我们给出了确定磁性体在绝热磁化过程中, 温度达到最大值的方法. 预言了在绝热磁化过程中, $Gd_3Ga_5O_{12}$ 晶体温度达到的最大值为 64.7 K, 磁化前后的最大温差是 60.5 K. 利用该方法, 可以确定其他晶体在绝热磁化过程中温度所能达到的最大值和磁化前后的最大温差. 在实际生产和科学研究中, 该方法为磁热材料的优化选取具有一定的现实意义.

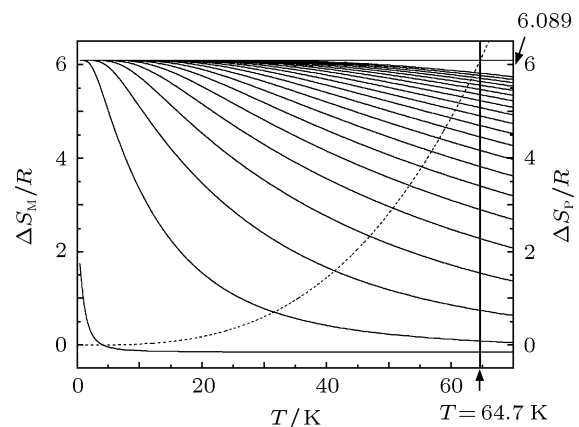


图 4 同图 2, 但外磁场从 0—200 T, 步长为 10 T

[1] Levitin R Z, Zvezdin A K, Ortenberg M V, Platonov V V, Plis V I, Popov A I, Puhlmann N 2002 *Phys. Solid State* **44** 2107
 [2] Plis V I, Popov A I 2004 *Phys. Solid State* **46** 2229
 [3] Amaral J S, Amaral V S 2010 *J. Magn. Magn. Mater* **322** 1552
 [4] Yang G, Zhang G Y, Gao J, Xue L P, Xia T, Zhang X L 2011 *Chin. Phys. B* **20** 017802
 [5] Wen Dai, Gmelin E, Kremer R 1988 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **21** 628
 [6] Stevens K W H 1952 *Proc. Phys. Soc.* **65** 209
 [7] Brandle C D, Valentino A J 1972 *J. Cryst. Growth* **12** 3
 [8] Onn D G, Meyer H, Remeika J P 1967 *Phys. Rev.* **156** 663
 [9] Kuz'min M D, Tishin A M 1991 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **24** 2039
 [10] Zhang G Y, Xia T, Xue L P, Zhang X L 2006 *Phys. Lett. A* **360** 327
 [11] Xia T, Zhang G Y, Xue L P, Zhang X L 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1741 (in Chinese) [夏天, 张国营, 薛丽萍, 张学龙 2007 物理学报 **56** 1741]
 [12] Zhang G Y, Wei M, Xia W S, Yang G 2009 *J. Magn. Magn. Mater* **321** 3077
 [13] Zhang G Y, Xia T, Zhang X L, Xue L P 2008 *Chin. Phys. B* **17** 3093
 [14] Jiang S T, Li W 2003 *Magnetic Condensed Matter Physics* (Beijing: Science Press) (in Chinese) [姜寿亭, 李卫 2003 凝聚态磁性物理 (北京: 科学出版社)]
 [15] Daudin B, Lagnier R, Salce B 1982 *J. Magn. Magn. Mater* **27** 315
 [16] Yu M, Liu J, Liu Z X, Yang J L, Jin L, Zhang B S, Zhou H M 1985 *Acta Phys. Sin.* **34** 39 [余梅, 刘进, 刘尊孝, 杨继廉, 金兰, 张百生, 周惠明 1985 物理学报 **34** 39]
 [17] Barclay J A, Steyert W A 1982 *Cryogenics* **22** 73
 [18] Belov K P, Zvezdin A K, Kadomtseva A M, Levitin R Z 1979 *Oriental Phase Transitions* (Nauka, Moscow)
 [19] Levitin R Z, Snegirev V V, Kopylov A V, Lagutin A S, Gerber A 1997 *J. Magn. Magn. Mater* **170** 223

A method of determining the highest temperature attained by magnetic material in the adiabatic magnetization*

Chen Hui Zhang Guo-Ying[†] Yang Dan Gao Jiao

(Department of Physics, College of Sciences, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221008, China)

(Received 3 June 2011; revised manuscript received 28 September 2011)

Abstract

Determining the highest temperature attained by a magnetic material in the adiabatic magnetization is important for the optimal selecting of magnetocaloric material. As an example, the $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ crystals are investigated. Under the superstrong magnetic field and at low temperature, the form of effective magnetic susceptibility is given based on the tendency-saturation law. The magnetic entropy change and the phonon entropy change as well as the magnetocaloric effect are calculated in a magnetic field range from 0 to 40 T. The calculated results are in good agreement with the measured data. A method of determining the highest temperature attained by magnetic material in the adiabatic magnetization is given by using the only intersection point between the curves of the saturation-magnetic entropy change and the phonon entropy change. The highest temperature in the adiabatic magnetization is predicted to be 64.7 K for the $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ crystal.

Keywords: gadolinium gallium garnet, saturation-magnetic entropy change, phonon entropy change, magnetocaloric effect

PACS: 75.30.Sg

* Project supported by the Fundamental Research for the Central Universities (Grant No.2010LKWL07).

[†] E-mail: zhang57168@sina.com.cn