ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ, 2021, том 122, № 11, с. 1125–1134

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.638.5

МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ ПРИ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ I РОДА В ФЕРРОМАГНЕТИКЕ С БИКВАДРАТИЧНЫМ ОБМЕНОМ

Е. Е. Кокорина[a], *, М. В. Медведев[a]

[a] *Институт электрофизики УрО РАН, Амундсена, 106, Екатеринбург, 620016 Россия*

**e-mail: kokorina@iep.uran.ru*

Поступила в редакцию 01.04.2021 г.
После доработки 21.07.2021 г.
Принята к публикации 23.07.2021 г.

В модели ферромагнетика с положительными параметрами билинейного ($I > 0$) и биквадратичного ($K > 0$) обменов и спинами $S = 1$ исследован случай, когда в интервале отношений параметров обмена $2/3 < K/I < 1$ возникает фазовый переход I рода между парамагнитным и магнитоупорядоченным состояниями. Рассмотрено возникновение и поведение скачков магнитной энтропии S_{M} и параметров магнитного порядка – относительной намагниченности σ_Z и квадрупольного параметра q_0 как в переходах I рода по температуре (при критической температуре $T_{\mathrm{c}}(H = 0)$ без поля или при температурах $T(H)$ в постоянном поле H), так и в переходах I рода по полю при изотермическом намагничивании. Показано, что величина скачка магнитной энтропии $|\Delta S_{\mathrm{M}}(T, H_c(T))|$ в критическом магнитном поле $H_{\mathrm{c}}(T)$ изотермического намагничивания зависит от выбора температуры намагничивания T и достигает своей максимальной величины $|\Delta S_{\mathrm{M}}(T_{\mathrm{c}}(H = 0))|$ при выборе температуры $T = T_{\mathrm{c}}(H = 0) + 0^{+}$. В свою очередь, величины скачков энтропии $|\Delta S_{\mathrm{M}}(T_{\mathrm{c}}(H = 0))|$ и параметров порядка $\Delta\sigma_Z$, Δq_0 при критической температуре $T_{\mathrm{c}}(H = 0)$ без поля существенно зависят от величины отношения параметров K/I конкурирующих обменов – они обращаются в нуль при $K/I \to 2/3$ и становятся максимальными при $K/I \to 1$.

Ключевые слова: магнитокалорический эффект, биквадратичный обмен

DOI: 10.31857/S0015323021110085

1. ВВЕДЕНИЕ

Известно, что магнитокалорические эффекты (МКЭ) – изменение магнитной энтропии при изотермическом и изменение температуры при адиабатическом намагничиваниях – в ферромагнитных материалах имеют максимальную величину вблизи точек фазовых переходов I или II рода в магнитоупорядоченное состояние [1–3]. При этом в случае перехода II рода для теоретического описания особенностей МКЭ достаточно использовать модель гейзенберговского ферромагнетика с билинейным обменом между двумя соседними ионами вида $-IS_1S_2$, где S_1 и S_2 – спины взаимодействующих атомов и $I > 0$ – параметр билинейного обмена в случае ферромагнитного упорядочения [1, 3]. В то же время простая модель билинейного обмена не описывает возможность фазового перехода I рода в магнитоупорядоченное состояние. Поэтому, чтобы получить фазовый переход I рода в ферромагнетике, можно дополнительно учесть эффект сжимаемости кристаллической решетки и упругие взаимодействия в ней, что и было выполнено в свое время Бином и Родбеллом [4]. Использование такого бин-родбелловского подхода [4] позволяет успешно описать МКЭ в ферромагнетиках для случаев обоих вариантов фазовых переходов в магнитоупорядоченное состояние (см., например, [5, 6]).

Заметим, что существует другая, альтернативная возможность описать фазовый переход I рода в ферромагнетиках, которая связана с тем, что между двумя магнитными ионами с величиной спинов $S \geq 1$ в дополнение к билинейному обмену существует еще биквадратичный обмен вида $-K(S_1S_2)^2$, причем параметр обмена K может быть и положительным, и отрицательным. Впервые это взаимодействие было получено Шредингером в 1941 году, и в дальнейшем оно нашло подробное макроскопическое обоснование в работах Андерсена [7] и Хуанга и Орбаха [8]. К настоящему времени существование биквадратичного обменного взаимодействия прослеживается во многих классах магнетиков, начиная с веществ с низкими или умеренными температурами Кюри T_{C} или Нееля T_{N} (см., [9]) и кончая ОЦК железом с высокой точкой Кюри T_{C} [10].

Последующие теоретические исследования магнитных фазовых диаграмм магнетиков с одновременным наличием изотропных билинейного ($I > 0$) и биквадратичного ($K > 0$) параметров обмена показали, что характер фазового перехода в ферромагнитное состояние зависит от величины соотношения параметров обмена K/I. Так, например, для случая спинов $S = 1$ в интервале отношений $0 \le K/I < 2/3$ происходит переход II рода, тогда как в интервале $2/3 < K/I < 1$ имеет место переход I рода [11, 12]. При этом важным следствием существования биквадратичного обмена является то, что при переходе в ферромагнитное состояние возникают два типа параметров порядка – дипольный $\sigma_Z \equiv \langle S_Z\rangle$ (т.е. относительная намагниченность вдоль оси OZ) и квадрупольный $q_0 \equiv 3\left\langle S_Z^2\right\rangle - S(S+1)$, которые оба дают вклад в термодинамические характеристики упорядоченного состояния (более точно, это состояние часто называют ферро-квадрупольным [12]). Однако, поскольку МКЭ при фазовых переходах в ферро-квадрупольное состояние для магнетика с биквадратичным обменом до сих пор не был исследован, то мы недавно провели такое исследование в приближении среднего поля для случая фазовых переходов II рода и величин спинов $S = 1$ [13]. В настоящей работе исследование изменения магнитной энтропии $\Delta S_{\rm M}$ при изотермическом намагнивании в магнетике с биквадратичным обменом проведено для того случая, когда соотношение параметров дипольного $I > 0$ и квадрупольного $K > 0$ обменов предопределяют переход I рода из парамагнитного в упорядоченное состояние.

2. ГАМИЛЬТОНИАН И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ

Гамильтониан магнетика с билинейным и биквадратичным обменным взаимодействием в магнитном поле H имеет вид:

$$H = -\frac{1}{2}\sum_{n=1}^{N}\sum_{\Delta=1}^{z}[IS_nS_{n+\Delta} + K(S_n\cdot S_{n+\Delta})^2] - \\ -\mu_0 H\sum_{n=1}^{B} S_{Zn}, \tag{1}$$

где $I > 0$ и $K > 0$ – параметры обмена с z-ближайшими магнитными соседями.

Для последующих расчетов биквадратичное произведение спиновых операторов $(S_n \cdot S_{n+\Delta})^2$ удобно преобразовать к произведению квадрупольных операторов Q_n [12, 14], вводя их следующим образом:

$$Q_{0n} = 3S_{Zn}^2 - S(S+1),\ Q_{2n} = S_{Xn}^2 - S_{Yn}^2, \\ Q_{2n}^{\alpha\gamma} = S_{\alpha n}S_{\gamma n} + S_{\gamma n}S_{\alpha n},\ (\alpha\gamma = XY, YZ, ZX), \tag{2}$$

а затем в преобразованном гамильтониане перейти в приближение среднего поля для ферромагнитного состояния (более подробно см. в [13]). Учитывая, что в состоянии параллельного упорядочения спиновых моментов будут отличны от нуля только два термодинамических средних от спиновых и квадрупольных операторов (на одном узле n) [12]:

$$\sigma_Z = \langle S_{Zn}\rangle,\ q_0 = \langle Q_{0n}\rangle = 3\left\langle S_{Zn}^2\right\rangle - \\ - S(S+1)\big|_{S=1} = 3\left\langle S_{Zn}^2\right\rangle - 2, \tag{3}$$

гамильтониан ферромагнетика с биквадратичным обменом в приближении среднего поля (мы ограничиваемся случаем $S = 1$) примет вид [12–14]:

$$H_{\rm f}^{\rm MF} = \sum_{n=1}^{N} H_{\rm f}^{\rm MF}(n) = \\ = \Sigma_n(C_{\rm f} - h_{\rm f}Z_{Zn} - h_{q0}Q_{0n}), \tag{4}$$

где

$$C_{\rm f} = z\left[-\frac{2}{3}K + \frac{1}{2}\left(I - \frac{1}{2}K\right)\sigma_Z^2 + \frac{1}{12}Kq_0^2\right] \tag{5}$$

и для краткости обозначено

$$h_{\rm f} = \mu_0 H + \left(I - \frac{1}{2}K\right)z\sigma_Z,\ h_{q0} = \frac{1}{6}Kzq_0. \tag{6}$$

Термодинамическое среднее σ_Z от дипольного спинового оператора $\sigma_Z \equiv \langle S_{Zn}\rangle$ (относительная намагниченность магнитного иона) и среднее q_0 от квадрупольного оператора $q_0 \equiv \langle Q_{0n}\rangle$ возникают в температурной точке перехода из парамагнитного в ферро-квадрупольное состояние и играют роль параметров магнитного порядка.

Используя (4), получим термодинамический потенциал (ТДП) ферро-квадрупольного состояния $F_{\rm f}$ и магнитную энтропию $S_{\rm M}$ (на один атом):

$$F_{\rm f} = -\beta^{-1}\ln Sp\exp(-\beta H_{\rm f}^{\rm MF}(n)) = \\ = C_{\rm f}(n) - \beta^{-1}\ln[2\exp(\beta h_{q_0}){\rm ch}(\beta h_{\rm f}) + \\ + \exp(-2\beta h_{q0})], \tag{7}$$

$$S_{\rm M} = [\left\langle H_{\rm f}^{\rm MF}(n)\right\rangle - F_f]/T = \\ = k_{\rm B}\{\ln[2\exp(\beta h_{q0}){\rm ch}(\beta h_{\rm f}) + \\ + \exp(-2\beta h_{q0})] - \beta(h_{\rm f}\sigma_Z + h_{q0}q_0)\}, \tag{8}$$

(здесь $\beta = 1/k_{\rm B}T$).

Тогда условия $\partial F_{\rm f}/\partial\sigma_Z = 0$, $\partial F/\partial q_0 = 0$ дают два самосогласованных уравнения для параметров порядка σ_Z и q_0 в точках локальных экстремумов ТДП $F_{\rm f}$:

$$\sigma_Z = \frac{2\operatorname{sh}\left\{\beta\left[\mu_0 H + \left(I - \frac{1}{2}K\right)z\sigma_Z\right]\right\}}{2\operatorname{ch}\left\{\beta\left[\mu_0 H + \left(I - \frac{1}{2}K\right)z\sigma_Z\right]\right\} + \exp\left(-\frac{1}{2}\beta K z q_0\right)},$$
$$q_0 = \frac{2\operatorname{ch}\left\{\beta\left[\mu_0 H + \left(I - \frac{1}{2}K\right)z\sigma_Z\right]\right\} - 2\exp\left(-\frac{1}{2}\beta K z q_0\right)}{2\operatorname{ch}\left\{\beta\left[\mu_0 H + \left(I - \frac{1}{2}K\right)z\sigma_Z\right]\right\} + \exp\left(-\frac{1}{2}\beta K z q_0\right)}. \tag{9}$$

Наконец, поскольку решение для σ_Z и q_0, находимые из (9), могут отвечать как точкам минимумов, так и максимумов ТДП F_f (7), необходимо выделить термодинамически устойчивые решения σ_Z и q_0, которые отвечают точкам минимумов ТДП. Для этого необходимо исследовать знаки вторых производных ТДП по параметрам порядка при значениях σ_Z и q_0, получаемых из (9), и потребовать:

$$\frac{\partial^2 F_{\rm f}}{\partial \sigma_Z^2} = \left(I - \frac{1}{2}K\right)z\left\{1 - 2\beta\left(I - \frac{1}{2}K\right)\times\right.$$
$$\left.\times\, z\frac{\operatorname{ch}(\beta h_{\rm f})\exp(-3\beta h_{q0}) + 2}{[2\operatorname{ch}(\beta h_{\rm f}) + \exp(-3\beta h_{q0})]^2}\right\} > 0, \tag{10}$$

$$\Delta(\sigma_Z, q_0) \equiv \frac{\partial^2 F_{\rm f}}{\partial \sigma_Z^2}\frac{\partial^2 F_{\rm f}}{\partial q_0^2} - \left(\frac{\partial^2 F_{\rm f}}{\partial q_0 \partial \sigma_Z}\right)^2 =$$
$$= \frac{1}{6}K\left(I - \frac{1}{2}K\right)z^2\left\{1 - 2\beta z \times\right.$$
$$\times\frac{2I - K(I+K)\operatorname{ch}(\beta h_{\rm f})\exp(-3\beta h_{q0})}{[2\operatorname{ch}(\beta h_{\rm f})\exp(-3\beta h_{q0})]^2} + \tag{11}$$
$$\left. + \,6\beta^2 z^2 K\left(I - \frac{1}{2}K\right)\frac{\exp(-3\beta h_{q0})}{[2\operatorname{ch}(\beta h_{\rm f}) + \exp(-3\beta h_{q0})]^3}\right\} > 0.$$

3. ОСОБЕННОСТИ ТЕМПЕРАТУРНОГО ПОВЕДЕНИЯ МАЛЫХ ЗНАЧЕНИЙ ПАРАМЕТРОВ ПОРЯДКА В НУЛЕВОМ ПОЛЕ

Предварительно рассмотрим спонтанное поведение параметров порядка σ_Z и q_0 в нулевом поле $H = 0$. Сразу видно, что при $H = 0$ система уравнений (9) имеет тривиальные решение $\sigma_Z = 0$, $q_0 = 0$, описывающие парамагнитное состояние, и подстановка $\sigma_Z = 0$, $q_0 = 0$ в неравенства (10) и (11) дает нижнюю температурную границу устойчивости парамагнитного состояния:

$$I > K \text{ и } k_{\rm B}T > k_{\rm B}T_0 = \frac{2}{3}\left(I - \frac{1}{2}K\right)z. \tag{12}$$

Если исследовать ТДП (7), уравнения самосогласования (9) и условия термодинамической устойчивости (11) при высоких температурах $T \sim T_0$, то, предполагая, что выполняются условия $\beta h_{\rm f}$, $\beta h_{q_0} \ll 1$ (т.е. параметры порядка малы: σ_Z, $q_0 \ll 1$) получим следующий результат для $\sigma_Z(T)$ и $q_0(T)$ [13]. При условии на параметры обмена $2I - 3K > 0$ (т.е. $0 < K/I < 2/3$) параметры порядка выглядит как

$$\sigma_Z^2 = \frac{16}{3}\left(\frac{I-K}{2I-3K}\right)\left(1 - \frac{T}{T_0}\right) > 0,$$
$$q_0 = 2\left(\frac{2I-K}{2I-3K}\right)\left(1 - \frac{T}{T_0}\right) > 0. \tag{13}$$

Это подразумевает, что $\sigma_Z^2 > 0$, $q_0 > 0$ при $T < T_0$, и что параметры порядка плавно уменьшаются при подходе к температуре T_0 снизу. Таким образом, в этом интервале отношений параметров билинейного и биквадратичного обменов T_0 является также температурой Кюри $T_{\rm C}$ фазового перехода II рода.

Однако, поскольку для интервала отношений параметров обмена $2/3 < K/I < 1$ условия вещественности квадрата намагниченности $\sigma_Z^2 > 0$ выполняется, когда σ_Z^2 и q_0 записывается в виде:

$$\sigma_Z^2 = \frac{16}{3}\left(\frac{I-K}{3K-2I}\right)\left(\frac{T}{T_0} - 1\right) > 0,$$
$$q_0 = 2\left(\frac{2I-K}{3K-2I}\right)\left(\frac{T}{T_0} - 1\right) > 0, \tag{14}$$

то это требует $(T/T_0) - 1 > 0$ и означает, что при температурах $T < T_0$ магнитное упорядочение отсутствует. Согласно (14), оно возникает выше T_0, и параметры порядка увеличиваются по мере повышения температуры T вглубь парамагнитной области.

Причина такого нефизического поведения малых величин параметров порядка σ_Z и q_0 объясняется просто. Оно связано с тем, что параметры $\sigma_Z^2 \ll 1$ и $q_0 \ll 1$ для области $2/3 < K/I < 1$ и $T > T_0$ отвечают максимуму ТДП.

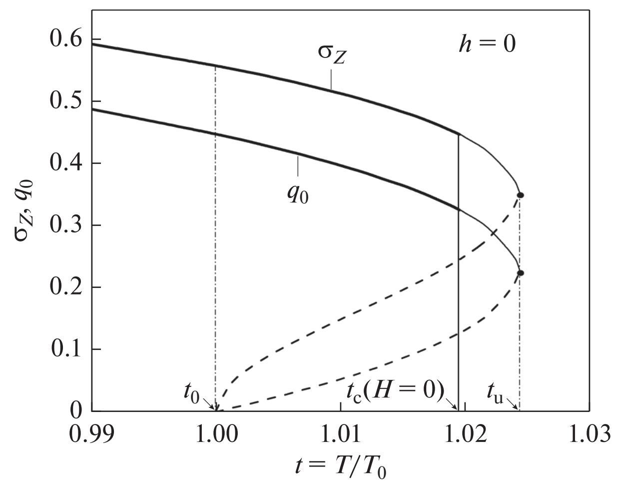

Рис. 1. Температурные зависимости относительной намагниченности σ_Z и квадрупольного параметра порядка q_0 вблизи температуры фазового перехода I рода $T_c(H = 0)$ в нулевом магнитном поле $H = 0$ на шкале безразмерных температур $t = T/T_0$. В безразмерных единицах: $t_u = T_u/T_0 = 1.0244$ – верхняя граница существования ферро-квадрупольного состояния; $t_c(H = 0) = T_c(H = 0)/T_0 = 1.0195$ – критическая температура фазового перехода I рода в нулевом поле, $t_0 = 1$ – нижняя граница термодинамической устойчивости парамагнитного состояния. Пунктирные линии – ветви нефизических значений $\sigma_Z(t)$ и $q_0(t)$, полученные из ур. (7) и отвечающие максимуму ТДП F_f.

Действительно, если детерминант $\Delta(\sigma_Z, q_0)$ (11) записать для случая малых значений параметров порядка $\sigma_Z \ll 1$ и $q_0 \ll 1$, то он приобретет вид:

$$\Delta(\sigma_Z, q_0) = z^2 K\left[-\frac{1}{6}(I-K) + \frac{1}{16}(3I-4K)\times \times \sigma_Z^2 - \frac{K(I-K)}{12(2I-K)}q_0\right] > 0. \quad (15)$$

Тогда подстановка σ_Z^2 и q_0 из (14) в (15) дает:

$$\Delta(\sigma_Z, q_0) = -\frac{1}{3}z^2 K(I-K)\left(\frac{T}{T_0} - 1\right) < 0, \quad (16)$$

что указывает на максимум ТДП и термодинамическую неустойчивость малых значений параметров порядка q_0 и σ_Z в этой области температур. Это исключает возможность фазового перехода II рода из парамагнитного в ферро-квадрупольное состояние для интервала значений параметров обмена $2/3 < K/I < 1$, но оставляет альтернативную возможность перехода I рода со скачками к большим значениям σ_Z и $q_0 \sim 1$.

4. КРИТИЧЕСКАЯ ТЕМПЕРАТУРА ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА I РОДА В ПОСТОЯННОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Рассчитаем численно из уравнения (9) температурные зависимости относительной намагниченности σ_Z и квадрупольного параметра порядка q_0 как в случае спонтанного поведения при $H = 0$, так и в случае конечного поля $H \neq 0$, выбрав значение отношения параметров обмена как $K/I = 5/6$ из середины интервала отношений $2/3 < K/I < 1$.

На рис. 1 параметры порядка σ_Z и q_0, рассчитанные из (9), представлены для случая $H = 0$ и окрестности температуры T_0 (12) как непрерывные функции безразмерной температуры $t = T/T_0$ (температура нормирована на температуру T_0 – границу устойчивости парамагнитного состояния). При этом физические ветви решений σ_Z и q_0, отвечающие минимуму ТДП, изображены сплошной линией, а участки нефизических ветвей решений с парадоксальной зависимостью σ_Z и q_0 от температуры изображены пунктиром. Температурная точка $t_u = T_u/T_0 = 1.024$ (где T_u – верхняя предельная температура существования магнитоупорядоченного состояния, в которой ветвь физических состояний σ_Z и q_0 сменяется нефизической), определяется совместным решением уравнений (9) для σ_Z и q_0 и уравнением $\Delta(\sigma_Z, q_0) = 0$ для детерминантов вторых производных по параметрам порядка (11). Можно также убедиться, что точка t_u одновременно является точкой расходимости температурных производных $d\sigma_Z/dt, dq_0/dt \to \to -\infty$ при $t \to t_u$.

Кроме того, из рис. 1 видно, что нижние части нефизических ветвей для малых значений σ_Z и q_0 вблизи $t_0 = 1$ описываются закономерностями $\sigma_Z \sim (T/T_0 - 1)^{1/2} = (t-1)^{1/2}$ и $q_0 \sim T/T_0 - 1 = t - 1$, как было получено ранее в (14).

Поскольку верхняя температурная граница термодинамической устойчивости ферро-квадрупольного состояния $t_u = 1.024$ и нижняя граница устойчивости парамагнитного состояния $t_0 = 1$ перекрываются, то с изменением температуры будет происходить скачок между парамагнитным и магнито-упорядоченным состояниями, причем безразмерная критическая температура $t_c = T_c/T_0$ фазового перехода I рода определяется условием равенства значений ТДП (4) для этих состояний:

$$F_f(t_c, \sigma_Z(t_c), q_0(t_{c1})) = F_f(t_c, \sigma_Z = 0, q_0 = 0), \quad (17)$$

т.е. условием равенства энергий минимумов ТДП в парамагнитном и магнитоупорядоченном состояниях. При заданном отношении параметров обмена $K/I = 5/6$ и нулевом магнитном поле $H = 0$ получаем безразмерную критическую температуру фазового перехода I рода по температуре $t_c = T_c(H = 0)/T_0 = 1.0195$ и скачки параметров порядка и магнитной энтропии $\Delta\sigma_Z = 0.448$, $\Delta q_0 = = 0.326$ и $\Delta S_M/k_B \approx -0.166$. В то же время надо иметь в виду, что при охлаждении сверху переход из парамагнитного состояния в магнитоупорядоченное может затянуться до нижней температурной границы устойчивости парамагнитного состояния $t_0 = 1$, и тогда скачки параметров порядка и энтропии будут $\Delta\sigma_Z \approx 0.559$, $\Delta q_0 \approx 0.449$ и $\Delta S_M/k_B \approx -0.266$. Наоборот, при нагревании снизу из упорядоченного состояния скачкообразный переход может сдвинуться до верхней границы термодинамической устойчивости состояния с сильной намагниченностью $t_u = T_u/T_0 \approx 1.0244$ со скачками при ней $\Delta\sigma_Z \approx 0.375$, $\Delta q_0 \approx 0.250$ и $\Delta S_M/k_B \approx -0.114$. Таким образом, между этими двумя температурными границами термодинамической устойчивости магнитных состояний возникает область гистерезисного поведения параметров магнитного порядка и магнитной энтропии с температурной шириной $\Delta t = t_u - t_0 \approx 0.0244$.

На рис. 2 представлены температурные зависимости параметров порядка σ_Z и q_0 (как термодинамически устойчивых ветвей значений, так и неустойчивых) вблизи температуры T_0 (12) (т.е. $t_0 = 1$) в относительно слабом, безразмерном магнитном поле $h = \mu 0H/k_BT_0 = 0.001$.

Принципиальным отличием от случая скачкообразного перехода при $T_C(H = 0)$ в нулевом магнитном поле является то, что теперь парамагнитное состояние с нулевыми значениями параметров порядка $\sigma_Z = 0$ и $q_0 = 0$ исчезает, и вместо него появляется слабомагнитное состояние с малыми значениями параметров магнитного порядка σ_Z и q_0. Термодинамическая устойчивость этого состояния ограничена снизу безразмерной температурной точкой $t_l = T_l/T_0 = 1.0114$, которая выше температурной границы устойчивости парамагнитного состояния $t_0 = 1$ в нулевом поле. Одновременно сдвигается вверх температурная граница устойчивости состояния с сильной намагниченностью до точки $t_u(h = 0.001) = 1.0259$, безразмерная критическая температура фазового перехода I рода t_c возрастает до $t_c(h = 0.001) = 1.0222$, а скачки параметров порядка и магнитной энтропии при критической температуре $t_c(h)$ уменьшаются по сравнению со случаем нулевого поля до $\Delta\sigma_Z = 0.403$, $\Delta q_0 = 0.309$ и $\Delta S_M/k_B = -0.157$. Добавим, что наличие магнитного поля также уменьшает температурную ширину петли гистерезиса до $\Delta t = t_u - t_c \approx 0.015$.

Очевидно, что критическая температура фазового перехода I рода T_c и величины скачков параметров магнитного порядка и магнитной энтропии, наблюдаемые при изменении температуры, зависят от величины заданного постоянного магнитного поля H. Поэтому интересно проследить влияние изменений величины этого поля на характеристики фазового перехода I рода. На рис. 3а представлен расчет зависимости безразмерной критической температуры $t_c(h)$ фазового перехода I рода по температуре от различных значений безразмерного магнитного поля h. Видно, что на плоскости переменных t и h увеличение $t_c(h)$ с ростом h изображается прямой линией, начинающейся в точке ($t_c(h = 0) \approx 1.0196$, $h = 0$) и за-

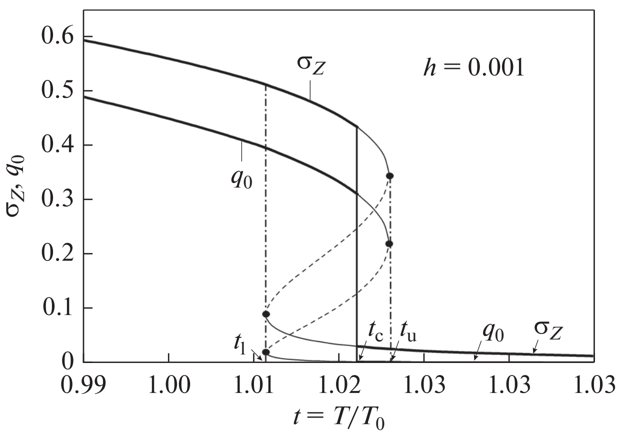

Рис. 2. Температурные зависимости относительной намагниченности $\sigma_Z(t)$ и квадрупольного параметра порядка $q_0(t)$ вблизи критической температуры фазового перехода I рода $t_c(h)$ в безразмерном магнитном поле $h = \mu_0H/k_BT_0 = 0.001$. На шкале безразмерных температур: $t_u = T_u/T_0 = 1.0259$ – предельная температура существования ферромагнитного состояния с высокой намагниченностью; $t_c(h) = T_c(H)/T_0 = 1.0222$ – критическая температура перехода I рода между состояниями с высокой и низкой намагниченностью; $t_l = T_l/T_0 = 1.0114$ – нижняя температурная граница термодинамической устойчивости состояния с низкой намагниченностью. Пунктирные линии – ветви нефизических решений $\sigma_Z(t, h)$ и $q_0(t, h)$ из ур.(7).

вершающейся в критической точке ($t_{crit} \approx 1.0379$, $h_{crit} \approx \approx 0.0074$). При этом скачки магнитных параметров порядка $\Delta\sigma_Z$ и Δq_0 и магнитной энтропии в температурных точках перехода $t_c(h)$ имеют максимальную величину в начальной точке ($t_c(h = 0$, $h = 0$) критической линии температурных переходов, а затем убывают с увеличением поля h и обращаются в нуль в критической точке (t_{crit}, h_{crit}) в которой для параметров порядка и магнитной энтропии существует только одно физическое решение: $\sigma_Z(t_{crit}, h_{crit}) \approx 0.270$, $q_0(t_{crit}, h_{crit}) \approx 0.145$ и $S_M(t_{crit}, h_{crit}) \approx 1.041$. На рис. 3б это поведение скачков параметров порядка и магнитной энтропии в точках температурных переходов I рода $t_c(h)$ как функции h показано на примерах дипольного параметра порядка (относительной намагниченности) $\Delta\sigma_Z(t_c(h), h)$ и энтропии $-S_M(t_c(h), h)/k_B$.

Добавим, что для магнитных фазовых переходов I рода в невысоких магнитных полях существует соотношение Клапейрона (подробнее см. [15]), отражающее зависимость критической температуры T_c от поля H:

$$\frac{dT_c}{dH} = -\frac{\Delta M}{\Delta S_M}, \qquad (18)$$

где ΔM – изменение намагниченности и ΔS_M – изменение магнитной энтропии в температурной

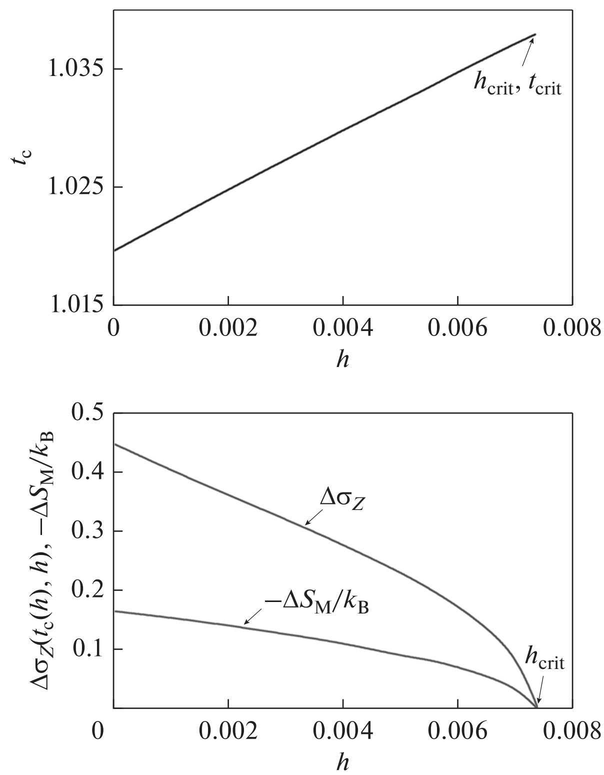

Рис. 3. Зависимость безразмерной критической температуры $t_c(h)$ фазового перехода I рода по температуре (а) и зависимость величин скачков относительной намагниченности $\Delta\sigma_Z$ и магнитной энтропии $-\Delta S_M/k_B$ при критической температуре $t_c(h)$ (б) от величины постоянного безразмерного магнитного поля $h = \mu_0 H/k_B T_0$.

точке перехода. Переходя к безразмерной температуре t и безразмерным полям h, а также учитывая, что намагниченность m на один атом равна $m = \mu_0\sigma_Z$ и магнитная энтропия S_M (8) также рассчитывается на один атом, соотношение Клапейрона можно преобразовать к виду

$$\left.\frac{dt_c}{dh}\right|_{h=0} = -\frac{\Delta\sigma_Z(t_c(h=0),\, h=0)}{\Delta S_M\,(t_c(h=0),\, h=0)/k_B}. \qquad (19)$$

Поскольку $\Delta\sigma_Z(t_c, h = 0) \approx 0.448$ и $\Delta S_M(t_c, h = 0)/\, k_B \approx$ ≈ -0.166, то $\Delta\sigma_Z/(\Delta S_M/k_B) \approx 2.699$. С другой стороны, полевую производную $dt_c/dh|_{h\,=\,0}$ можно приближенно оценить как $\frac{\Delta t_c(h)}{dh|_{h=0}} \approx \frac{t_c(h = 0.001) - t_c(h = 0)}{\Delta h} =$ $= \frac{1.0222 - 1.01195}{0.001} = 2.7$. Принимая во внимание погрешности численных расчетов и округлений, можно сказать, что соотношение Клапейрона для фазового перехода I рода по температуре выполняется в случае ферро-квадрупольного магнетика с двумя параметрами магнитного порядка.

Наконец, заметим, что все предыдущие результаты картины температурного фазового перехода I рода были сделаны для конкретного выбора соотношения параметров обмена $K/I = 5/6$. Известно [12], что область существования ферромагнетизма с фазовым переходом I рода по температуре в настоящей модели лежит в интервале отношений от $K/I = 2/3$ (трикритическая точка на линии температуры переходов) до $K/I = 1$, где ферро-квадрупольную фазу сменяет чисто квадрупольная фаза с отсутствием спонтанной намагниченности. Поэтому проследим, как изменение отношения параметров конкурирующих билинейного и биквадратичного обмена K/I повлияет на реперную картину фазового перехода I рода в нулевом магнитном поле $H = 0$.

Учтем, что для расчета зависимости от K/I безразмерных температур переходов неудобно использовать в качестве нормирующего фактора температуру $T_0 = \frac{2}{3}\left(I - \frac{1}{2}K\right)z\Big/k_B$, поскольку она сама зависит от отношения K/I. Поэтому в качестве нормирующего фактора безразмерных температур $\tilde{t} = T/T_{tr}$ выберем критическую температуру перехода T_{tr} в трикритической точке, равную

$$k_B T_{tr} = \frac{2}{3}\left(I - \frac{1}{2}K\right)z\Big|_{K/I=2/3} = \frac{4}{9}Iz.$$

В результате на рис. 4а представлено поведение безразмерной температурной границы устойчивого парамагнитного состояния $\tilde{t}_0 = T_0/T_{tr}$ (нижняя пунктирная линия), безразмерной критической температуры фазового перехода I рода $\tilde{t}_c = T_c(H = 0)/T_{tr}$ (сплошная линия) и безразмерная температурная граница устойчивости ферро-квадрупольного состояния $\tilde{t}_u$ (верхняя пунктирная линия) как функция отношения K/I. Видно, что $\tilde{t}_0$, $\tilde{t}_c$ и $\tilde{t}_u$ понижаются по сравнению с $\tilde{t}_{tr} = 1$ по мере увеличения отношения K/I, и что температурная ширина $\Delta\tilde{t} = \tilde{t}_u - \tilde{t}_0$ области гистерезиса увеличивается при росте K/I и достигает максимума $\Delta t \approx 0.0695$ при $K/I = 1$, на границе перехода в квадрупольную фазу. На рис. 4б представлены зависимости величин скачков относительной намагниченности $\Delta\sigma_Z$ и магнитной энтропии $\Delta S_M/k_B$ в точках переходов $\tilde{t}_c(K/I)$ от отношения параметров обмена. Эти скачки обращаются в нуль при $K/I \to \frac{2}{3}$ (т.е. при $\tilde{t}_c \to \tilde{t}_{tr}$) и достигают максимальных значений $\Delta\sigma_Z = 0.5$, $\Delta S_M/k_B \approx -0.231$ при $K/I \to 1$ и при величине температурной точки фазового перехода I рода $\tilde{t}_c(K/I = 1,\, h = 0) \approx$ ≈ 0.8115.

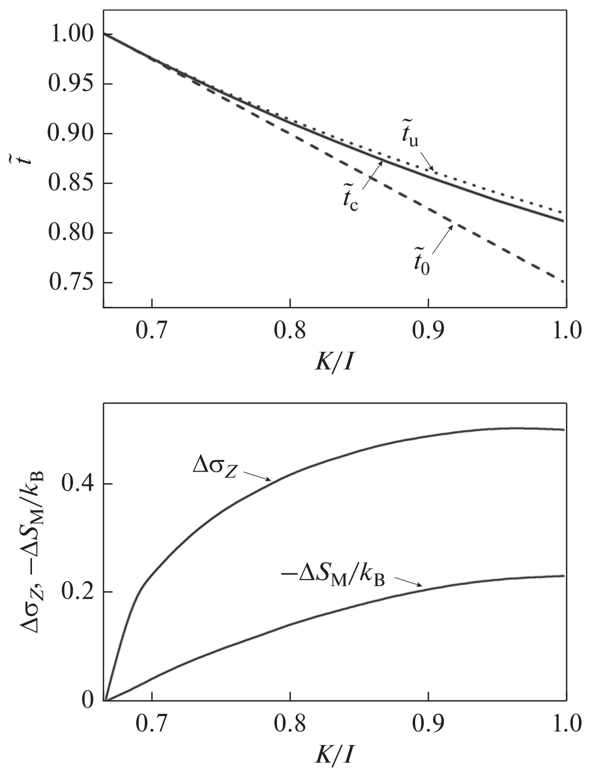

Рис. 4. (а) Зависимость характерных безразмерных температур $\tilde{t} = T/T_{tr}$ фазового перехода I рода по температуре от отношения параметров обмена K/I на интервале $2/3 < K/I < 1$ (нормирующая температура $k_BT_{tr} = 4Iz/9$ – критическая температура перехода в трикритической точке при $K/I = 2/3$): здесь $\tilde{t}_0 = T_0/T_{tr}$ – нижняя температурная граница термодинамической устойчивости парамагнитного состояния (нижняя пунктирная линия), $\tilde{t}_c = T_c/T_{tr}$ – критическая температура фазового перехода I рода по температуре (сплошная линия) и $\tilde{t}_u = T_u/T_{tr}$ – верхняя температурная граница устойчивости ферро-квадрупольного состояния (верхняя пунктирная линия). (б) Величины скачков относительной намагниченности $\Delta\sigma_Z$ и магнитной энтропии $\Delta S_M/k_B$ при критических температурах $\tilde{t}_c$ фазовых переходов I рода как функция отношения K/I.

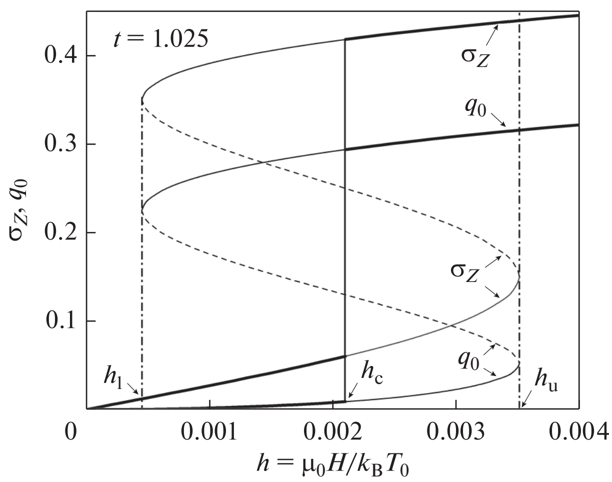

Рис. 5. Полевые зависимости параметров порядка $\sigma_Z(h)$ и $q_0(h)$ от безразмерного магнитного поля $h = \mu_0H/k_BT_0$ для случая отношения параметров обмена $K/I = 5/6$, полученные при изотермическом намагничивании при температуре $t = T/T_0 = 1.025$, изображены сплошными линиями. Нижние сплошные линии для σ_Z и q_0 идут от $\sigma_Z = 0$ и $q_0 = 0$ при $h = 0$ до верхней полевой границы термодинамической устойчивости слабомагнитного состояния при $h_u = \mu_0H_u/k_BT_0 = 0.00351$, нижняя полевая граница термодинамической устойчивости состояния с сильной намагниченностью равна $h_l = \mu_0H_l/k_BT_0 = 0.00045$ и фазовый переход I рода по полю происходит в безразмерном критическом поле $h_c = \mu_0H_c/k_BT_0 = 0.00210$. Пунктирные линии – нефизические ветви решения $\sigma_Z(h)$ и $q_0(h)$ из ур. (7).

5. КРИТИЧЕСКОЕ МАГНИТНЕ ПОЛЕ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА I РОДА ПРИ ИЗОТЕРМИЧЕСКОМ НАМАГНИЧИВАНИИ

Рассчитаем поведение параметров порядка σ_Z и q_0 при изотермическом намагничивании от $H = 0$ до конечного поля H при температурах $T \sim T_c$. Если рассматривать интервал температур ниже точки фазового перехода I рода $T_0 < T < T_c$, то при $H = 0$ магнетик в состоянии термодинамического равновесия исходно находится в состоянии сильной намагниченности, с высокими значениями параметров порядка σ_Z и q_0, а не в парамагнитном состоянии. Тогда изотермическое намагничивание в температурном интервале $T_0 < T < T_c$ дает умеренное увеличение параметров σ_Z и q_0 и соответственно слабое понижение энтропии. Потому исследуем намагничивание при температурах выше критической температуры фазового перехода I рода $T_c(H = 0)$.

На рис. 5 представлен вид полевой зависимости относительной намагниченности σ_Z и квадрупольного параметра порядка q_0, рассчитанный для выбора безразмерной температуры изотермического намагничивания $t = 1.025$, что выше температуры фазового перехода $t_c(h = 0) = 1.0195$ в нулевом магнитном поле при отношении параметров обмена $K/I = 5/6$. Видно, что для обоих параметров порядка в интервале безразмерных полей $h_l = 0.00045 < h < h_u = 0.00351$ существуют три ветви решений – две физические (изображены сплошными линиями) и одна нефизическая (пунктирная линия), соответствующая убыванию параметров магнитного порядка при увеличении магнитного поля h. В критическом поле $h_c = \mu_0H_c/k_BT_c = 0.0021$, когда достигается равенство

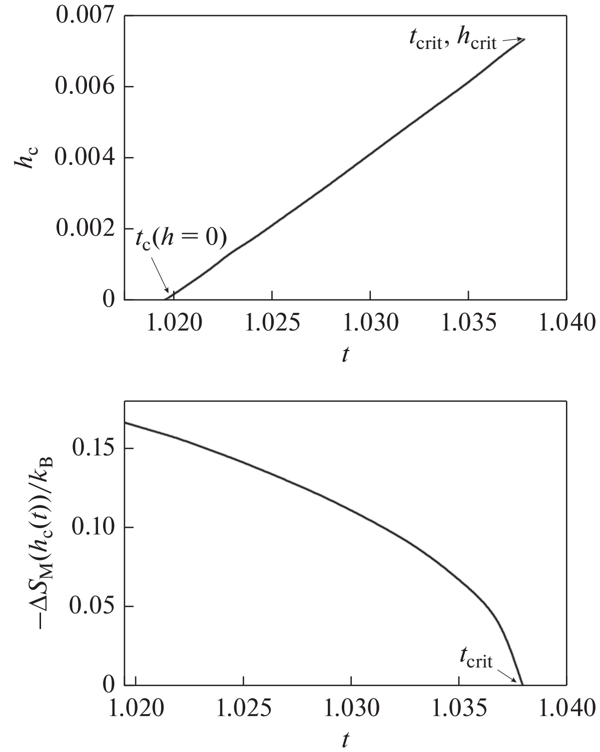

Рис. 6. Зависимость безразмерного критического поля h_c фазового перехода I рода по полю при изотермическом намагничивании от температуры t изотермического намагничивания (а) и зависимость скачка величины $-\Delta S_M/k_B$ магнитной энтропии в критическом поле $h_c(t)$ фазового перехода I рода по полю от температуры t изотермического намагничивания (б). При $t \to t_c(h = 0) + 0^+$ и критическом поле $h_c(t \to t_c(h = 0)) \to 0^+$ будет $-\Delta S_M/k_B = 0.166$.

локальных минимумов ТДП для слабомагнитного состояния и состояния с сильной намагниченностью, происходит скачкообразный переход I рода по полю от малых значений параметров порядка q_0 и σ_Z к большим значениям q_0 и σ_Z состояния с сильной намагниченностью.

Это приводит также к скачкообразному понижению магнитной энтропии. Также очевидно, что эти переходы при прямом намагничивании или обратном размагничивании могут затягиваться до полевых границ термодинамической устойчивости h_u или соответственно h_l, так что разность $\Delta h = h_u - h_l$ является шириной гистерезисной области по полю.

Очевидно, что величина критического магнитного поля H_c фазового перехода I рода по полю и величины спинов параметров порядка и магнитной энтропии в этом поле зависят от выбора температуры изотермического намагничивания T. На рис. 6а рассчитанная температурная зависимость $H_c(T)$ представлена для безразмерного критического поля $h_c(t)$, и она является прямой линией, начинающейся в точке ($h_c = 0$, $t = t_c(h = 0)$) и завершающейся в точке (h_{crit}, t_{crit}), в которой исчезают все скачки параметров порядка и магнитной энтропии в переходах как по полю, так и по температуре. На рис. 6б показано поведение величины скачков магнитной энтропии $\Delta S_M(h_c(t))/k_B$ в критическом поле $h_c(t)$, меняющемся с изменением температуры изотермического намагничивания . Видно, максимальное изменение магнитной энтропии $-\Delta S_M(h_c(t))/k_B$ в критическом поле достигается при максимально близком выборе температуры намагничивания $t \to t_c(h = 0) + 0^+$ к точке фазового перехода I рода по температуре $t_c(h = 0)$ без поля и соответственно минимальном критическом поле $h \to 0^+$. При таком выборе температуры намагничивания величины скачков магнитной энтропии и параметров порядка в критическом магнитном поле будут приближаться к величине скачков этих же параметров при спонтанном температурном переходе при $T_c(H = 0)$ в нулевом поле. В свою очередь величины скачков термодинамических величин при $T_c(H = 0)$, как показано выше, сильно зависят от соотношения параметров I и K конкурирующих билинейного и биквадратичного обменов и достигают своего максимума при $K/I \to 1$.

Наконец, добавим, что при фазовых переходах I рода по полю соотношение Клапейрона для зависимости критического поля от температуры принимает вид:

$$\frac{dH_c}{dT} = -\frac{\Delta S_M}{\Delta M}, \tag{20}$$

где ΔS_M – изменение магнитной энтропии и ΔM – скачок намагниченности в критическом поле перехода. Преобразованное к безразмерным величинам, оно выглядит как

$$\frac{dh_c}{dt} = -\frac{[\Delta S_M\,(h_c(t),\, t)/k_B]}{\Delta\sigma_Z(h_c(t),\, t)}, \tag{21}$$

и подстановка результатов численных расчетов $\Delta\sigma_Z$ и $\Delta S_M/k_B$ в (21) показывает, что это соотношение хорошо выполняется.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подводя итоги, можно сказать, что механизмы действия магнитного поля на изменение магнитной энтропии вблизи точек фазовых переходов радикально отличаются для ферромагнетиков с фазовыми переходами II и I рода. В случае фазового перехода II рода магнитное поле в точке Кюри T_C непосредственно увеличивает намагниченность σ_Z и квадрупольный параметр порядка (тем самым максимально понижая магнитную энтропию) в тот момент, когда ферромагнетик максимально восприимчив к воздействию поля (магнитная восприимчивость при T_C обнаруживает пик). В случае фазового перехода I рода механизм скачкообразного увеличения σ_Z и q_0 и понижения магнитной энтропии ΔS_M магнитным полем вблизи критической температуры T_c будет другим. Он связан с тем, что вблизи критической точки фазового перехода I рода в нулевом магнитном поле $T_c(H = 0)$, в некотором интервале температур $T > T_c(H = 0)$ и полей $H > 0$, одновременно существуют два термодинамически устойчивых магнитных состояния с резко различающимися величинами относительной намагниченности σ_Z и квадрупольного параметра порядка q_0, причем в слабом поле H энергетически выгоднее находиться в состоянии с низкой намагниченностью, потому что оно соответствует более глубокому локальному минимуму ТДП. Однако увеличение поля H, вклад которого в свободную энергию системы пропорционален $-mH = -\mu_0\sigma_Z H$ (m – намагниченность на атом), гораздо быстрее понижает глубину минимума ТДП для состояния с высокой относительной намагниченностью σ_Z, чем состояния с малым значением σ_Z. Поэтому в некотором критическом поле H_c высокомагнитное состояние становится энергетически выгоднее низкомагнитного состояния, и ферромагнетик скачком переходит в состояние с большими значениями параметров порядка σ_Z и q_0, что одновременно скачком понижает магнитную энтропию. Таким образом, роль магнитного поля при фазовом переходе I рода состоит в том, что оно стимулирует переход между двумя локальными энергетическими минимумами предуготовленных магнитных состояний, а непосредственное подмагничивание полем параметров порядка σ_Z и q_0 внутри каждого из этих состояний играет второстепенную роль.

Заметим, что, если в рассматриваемой модели ферромагнетика исключить случай скачкообразного перехода I рода при $T_c(H = 0)$ в нулевом поле, который является типичным случаем – фазового перехода I рода вида “порядок–беспорядок”, то у всех остальных скачкообразных переходах при конечном магнитном поле $H \neq 0$ есть своеобразная особенность. С термодинамической точки зрения – это классические переходы I по температуре или по полю со скачками первых производных ТДП по температуре (энтропия) и по полю (намагниченность). Однако с симметричной точки зрения при этих переходах между состояниями со слабой и сильной намагниченностью не меняется ни магнитная симметрия магнитных состояний, ни вид параметров магнитного порядка, описывающих эти состояния. Поэтому эти скачкообразные переходы происходят внутри одной и той же магнитной фазы, т.е. являются внутрифазовыми.

Наконец, сравним в рассмотренной модели ферромагнетика с билинейным и биквадратичным обменами величины изменения энтропии ΔS_M при условии равенства критической температуры перехода I рода $T_c(H = 0)$ и критической температуры Кюри T_C при переходе II рода и равенства критического поля H_c в переходе I рода с полем конечного намагничивания H_f при переходе II рода. Переход II рода в настоящей модели возникает только тогда, когда соотношение параметров билинейного и биквадратичного K/I обменов лежит в интервале $0 < K/I < 2/3$. Выберем $K/I = =1/3$ – середину допустимого интервала соотношений K/I для переходов II рода, и тогда изменение энтропии $\Delta S_M(T_C)$ в точке Кюри T_C при намагничивании до конечного поля H_f можно записать как (см. [13])

$$\Delta S_M(T_C, H_f) = -3k_B\left[\frac{4(I-K)}{9(2I-3K)}\times\left(\frac{\mu_0 H_f}{k_B T_c}\right)\right]^{2/3}\Bigg|_{K/I=1/3} = -\frac{4}{3}k_B\left(\frac{\mu_0 H_f}{k_B T_C}\right)^{2/3}. \quad (22)$$

В качестве ферромагнетика с переходом I рода выбираем рассмотренный случай с $K/I = 5/6$ (середина допустимого интервала отношений $2/3 < < K/I < 1$ при переходах I рода) и намагничивание при безразмерной температуре $t = T/T_0 = 1.020$, что с учетом величины безразмерной температуры фазового перехода I рода $t_c(h = 0) = T_c(H = = 0)/T_0 = 1.0195$ означает температуру намагничивания T, очень близкую к $T_c(H = 0)$, а именно $T \approx \approx 1.0004T_c(H = 0)$. При этом скачок энтропии в критическом поле H_c равен $\Delta S_M(T, H_c) = -0.164k_B$, а безразмерное критическое поле h_c довольно мало $h_c = \mu 0H_c/k_BT_0 = 0.00017$.

Сосчитаем изменение $\Delta S_M(T_c, H_f)$ в ферромагнетике с переходом II рода в поле такой же величины, учитывая требование $T_C = T_c(H = 0)$ и $H_f = H_c$. Тогда, используя полученные выше значения безразмерных поля и температуры $h_c = \mu_0H_c/k_BT_0$ и $t_c(h = 0) = T_c(H = 0)/T_0$ для перехода I рода, вычислим:

$$\Delta S_M(T_c, H_f) = -\frac{4}{3}k_B\left(\frac{\mu_0 H_f}{k_B T_c}\right)^{2/3} = -\frac{4}{3}k_B\left(\frac{T_0}{T_c(H=0)}\frac{\mu_0 H_c}{k_B T_0}\right)^{2/3} = -\frac{4}{3}\left(\frac{0.00017}{1.0195}\right)^{2/3} \approx -0.004k_B. \quad (23)$$

Видно, что в рассмотренной модели ферромагнетиков с биквадратичным обменом величина МКЭ в точке Кюри T_C при фазовом переходе II рода $|\Delta S_M(T_c, H_f)|$ примерно на два порядка меньше, чем МКЭ вблизи точки фазового перехода I рода $|\Delta S_M(T_c(H = 0), H_c)|$ при одинаковой величине приложенных магнитных полей $H_f = H_c(T \approx T_c(H = 0))$ и одинаковых величин критических температур фазовых переходов $T_c \approx T_c(H = 0)$. Разумеется, если выбрать температуру изотермического намагничивания T подальше от $T_c(H = 0)$, а не вплотную к $T_c(H = 0)$, как в рассматриваемом примере, то тогда и критическое магнитное поле скачка $H_c(T)$ будет больше, и величина скачка энтропии $|\Delta S_M(T, H_c(T))|$ уменьшается и соответственно различие с величиной МКЭ в ферромагнетике с переходом II рода в одинаковом магнитном поле $H_f = H_c(T)$ станет заметно меньше.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tishin A.M., Spichkin Y.I.* The magnetocaloric effect and its applications // Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia. 2003. 480 p.
2. *Gschneider K.A.Jr., Pecharsky V.K., Tsokol A.O.* Recent developments in magnetocaloric materials // Rep. Progr. Phys. 2005. V. 68. P. 1479–1539.
3. *Oliveira N.A., von Ranke P.J.* Theoretical aspects of the magnetocaloric effect // Physics Reports. 2010. V. 489. P. 89–153.
4. *Bean C.P., Rodbell D.S.* Magnetic disorder as a first-order phase transformation // Phys. Rev. 1962. V. 126. P. 104–115.
5. *Валиев Э.З.* Энтропия и магнитотепловые эффекты в ферромагнетиках с фазовыми переходами первого и второго рода // ЖЭТФ. 2009. Т. 135. № 2. С. 314–321.
6. *Валиев Э.З.* О соотношении Максвелла в ферромагнетиках и ферримагнетиках // ФММ. 2020. Т. 121. № 8. С. 789–793.
7. *Anderson P.W.* New approach to the theory of superexchange interactions // Phys.Rev. 1959. V. 115. P. 2–11.
8. *Huang N.L., Orbach R.* Biquadratic superexchange // Phys.Rev.Lett. 1964. V. 12. P. 275–277.
9. *Kartsev A., Augustin M., Evans R.F.L., Novoselov K.S., Santes E.J.G.* Biquadratic exchange interactions in two-dimensional magnets // NPJ: Computational Materials. 2020. 150.
10. *Spisak D., Hafner J.* Theory of bilinear and biquadratic exchange interactions in iron: bulk and surface // JMMM. 1997. V. 168. P. 257–268.
11. *Nauciel-Bloch M., Sarma G., Castets A.* Spin-one Heisenber ferromagnet in the presence of biquadratic exchange // Phys. Rev. B. 1972. V. 5. P. 4603–4609
12. *Chen H.H., Levy P.M.* Dipole and quadrupole phase transitions in spin-1 models // Phys.Rev.B. 1973. V. 7. P. 4267–4284.
13. *Кокорина Е.Е., Медведев М.В.* Особенности магнитокалорического эффекта вблизи точки фазового перехода II рода в ферромагнетике с биквадратичным обменом //ФММ. 2021. Т. 122. № 7. С. 675–683.
14. *Вальков В.В., Мацулева Г.Н., Овчинников С.Г.* Влияние сильного кристаллического поля на спектральные свойства магнетиков с биквадратичным обменом // ФТТ. 1989. Т. 31. № 1. С. 60–67.
15. *Bebenin N.G., Zainullina R.I., Ustinov V.V.* Magne tocaloric effect in inhomogeneous ferromagnets // J. Appl. Phys. 2013. V. 113. 073907.