ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ, 2021, том 122, № 7, с. 675–683

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.638.5

ОСОБЕННОСТИ МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА ВБЛИЗИ ТОЧКИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА II РОДА В ФЕРРОМАГНЕТИКЕ С БИКВАДРАТИЧНЫМ ОБМЕНОМ

© 2021 г. **Е. Е. Кокорина[a], *, М. В. Медведев[a], ****

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

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

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

Поступила в редакцию 29.10.2020 г.
После доработки 02.02.2021 г.
Принята к публикации 10.02.2021 г.

Исследован магнитокалорический эффект (изменение магнитной энтропии при изотермическом намагничивании $\Delta S_M(H)$) в модели ферромагнетика с билинейным ($I > 0$) и биквадратичным ($K > 0$) обменными взаимодействиями между ближайшими магнитными соседями для той области отношений параметров обмена I и K, в которой переход из парамагнитного состояния в магнитоупорядоченное является переходом II рода. В приближении среднего поля получен термодинамический потенциал магнитоупорядоченного состояния, который характеризуется двуми параметрами порядка – дипольным (относительной намагниченностью) σ_Z и квадрупольным q_0, и рассмотрено температурное и полевое поведение параметров порядка этого ферроквадрупольного состояния вблизи точки Кюри T_C. Установлено, что показатели степенных зависимостей изменения магнитной энтропии от магнитного поля H совпадают с показателями степенной зависимости изменения энтропии обычного ферромагнетика только с одним билинейным обменом, т.е. изменение энтропии $\Delta S_M(T_C, H)$ в точке Кюри T_C пропорционально $-H^{2/3}$, несколько ниже T_C будет $\Delta S_M(T < T_C, H) \sim -H$ и выше T_C имеет место $\Delta S_M(T > T_C, H) \sim -H^2$. В то же время коэффициенты перед этими степенными множителями в энтропии существенно зависят от отношений параметров обмена I и K – они минимальны при $K = 0$ и заметно увеличиваются по абсолютной величине при возрастании отношения K/I, отражая усиление понижения энтропии по мере усиления вклада от биквадратичного обмена.

Ключевые слова: магнитокалорический эффект, биквадратичный обмен

DOI: 10.31857/S0015323021070044

1

Магнитокалорические эффекты (МКЭ) в ферро- и ферримагнетиках имеют максимальную величину вблизи температур фазового перехода либо II, либо I рода между магнитоупорядоченным и парамагнитным состояниями [1–3]. Эти эффекты привлекают сейчас большое внимание в связи с перспективами создания охлаждающих устройств без использования жидких хладоносителей [4].

С теоретической точки зрения полевые и температурные зависимости МКЭ – изменения магнитной энтропии при изотермическом намагничивании и изменения температуры при адиабатическом намагничивании – в случаях фазовых переходов II рода довольно хорошо описываются в рамках моделей билинейного гейзенберговского обмена между локализованными магнитными моментами вида IS_1S_2 [3], где $I > 0$ – параметр ферромагнитного обменного взаимодействия между спинами S_1 и S_2. В то же время в рамках модели билинейного обмена на несжимаемой кристаллической решетке не удается получить магнитный фазовый переход I рода типа "порядок–беспорядок", который экспериментально наблюдается в ряде магнетиков, и поэтому не удается описать связанные с этим переходом изменения термодинамических характеристик, включая и особенности МКЭ.

Проблема объяснения причин появления фазового перехода I рода в магнетиках была отчасти решена Бином и Родбеллом [5], которые предложили дополнительно учесть взаимодействие магнитной подсистемы со сжимаемой кристаллической решеткой и зависимость величины обменных взаимодействий от межатомных расстояний.

Дальнейшее развитие этого подхода в применении к МКЭ позволило описать полевые и температурные закономерности поведения МКЭ в случае магнитного фазового перехода I рода на сжимаемой решетке (см., напр., [6, 7]).

Существует и другая физическая причина возникновения фазового перехода I рода в ферромагнетиках, она имеет чисто магнитную природу и связана с существованием биквадратичного обменного взаимодействия в магнетиках с локализованными спиновыми моментами в случаях величин спинов $S \geq 1$. Заметим, что идея существования биквадратичного обмена вида $K(S_1S_2)^2$, где K – параметр обмена, была впервые высказана Шрёдингером еще в 1941 г., а в последующем она получила микроскопическое обоснование в работе Андерсона [8] и Хуанга и Орбаха [9].

При этом сам параметр биквадратичного обмена K может быть и положительным, и отрицательным. К настоящему времени заметное влияние биквадратичного обменного взаимодействия на физические свойства магнетиков установлено как в магнитных соединениях с невысокими или умеренными температурами магнитных переходов (например, в халькогенидах европия [10], в мультиферроике $YMnO_3$ [11], в сверхпроводящих ферропниктидах [12], в многослойных магнитных гетероструктурах [13], в многочисленных солях и халькогенидах переходных металлов [14]), так и даже в ОЦК-железе с высокотемпературной точкой Кюри T_C [15].

Дальнейшие исследования магнитных фазовых состояний в модели с одновременным существованием изотропных билинейных и биквадратичных обменов показали, что в зависимости от соотношения параметров билинейного ($I > 0$) и биквадратичного ($K > 0$) обменов при понижении температуры в магнетике возникает либо ферромагнитное (точнее говоря, ферро-квадрупольное, так как наличие двух разных механизмов обмена приводит к появлению двух разных параметров порядка – дипольному и квадрупольному), либо чисто квадрупольное упорядочение [16–26]. При этом ферроквадрупольное состояние с конечной намагниченностью, в свою очередь, в зависимости от отношения параметров обмена K/I, при понижении температуры может возникать как путем фазового перехода II рода, так и I рода. В целом, общая картина фазовых магнитных состояний [16–26] в этой модели обменных взаимодействий изучена достаточно хорошо, однако вопросы изменения магнитной энтропии в магнитном поле вблизи точек фазовых переходов не были исследованы. Таким образом, модель магнетика с одновременным наличием билинейного и биквадратичного обмена дает возможности изучить и сравнить особенности МКЭ в случаях фазового перехода как II, так и I рода в рамках единого модельного подхода.

В настоящей работе в рамках приближения среднего поля получено выражение для термодинамического потенциала магнетика с билинейным и биквадратичным обменом между ближайшими магнитными соседями, которое учитывает появление дипольного и квадрупольного параметров порядка, и рассмотрена возможность перехода в такое ферроквадрупольное состояние путем фазового перехода II рода. Затем вблизи точки фазового перехода II рода (точка Кюри T_C) исследовано температурное и полевое поведение параметров порядка и на основе этого изучено изменение магнитной энтропии в магнитном поле.

2

Гамильтониан магнетика с билинейным и биквадратичным обменным взаимодействием между ближайшими магнитными соседями имеет вид:

$$\tilde{H} = -\frac{1}{2}\sum_{n=1}^{N}\sum_{\Delta=1}^{z}\left[IS_nS_{n+\Delta} + K\left(S_nS_{n+\Delta}\right)^2\right] - \mu_0 H\sum_{n=1}^{N}S_{Zn}. \quad (1)$$

Здесь $I > 0$ и $K > 0$, сумма по Δ переходит по z ближайшим магнитным соседям, H – магнитное поле вдоль оси OZ, $\mu_0 \equiv g\mu_B$ (g – фактор Ланде).

Для дальнейших расчетов биквадратичное произведение спинов $\left(S_nS_{n+\Delta}\right)^2$ преобразуем к произведению квадрупольных операторов Q_n, вводя их следующим образом [19, 26]:

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

Гамильтониан $\tilde{H}$ (1) после такого преобразования примет форму [19]:

$$\tilde{H} = -\frac{1}{6}NKz[S(S+1)]^2 - \mu_0 H\sum_{n=1}^{N}S_{Zn} - \frac{1}{2}\sum_{n=1}^{N}\sum_{\Delta=1}^{z}\Bigg[\left(I - -\frac{1}{2}K\right)S_nS_{n+\Delta} + \frac{1}{2}K\Bigg(\frac{1}{3}Q_{0n}Q_{0,n+\Delta} + Q_{2n}Q_{2,n+\Delta} + \sum_{\alpha\gamma=XY,YZ,ZX}Q_{2n}^{\alpha\gamma}Q_{2,n+\Delta}^{\alpha\gamma}\Bigg)\Bigg]. \quad (3)$$

Заметим, что при таком переходе от $\left(S_nS_{n+\Delta}\right)^2$ к квадрупольным операторам дополнительно выделяется билинейный член $S_nS_{n+\Delta}$, и поэтому параметр билинейного обмена перенормируется по сравнению с гамильтонианом (1).

Исследуем термодинамику модели, вводя приближение среднего поля. Если не конкретизировать магнитную структуру упорядоченного состояния, то, применив процедуру введения среднего поля ко всем парным произведениям спиновых и квадрупольных операторов соседних узлов, получим гамильтониан среднего поля в виде:

$$\tilde{H}^{MF} = \tilde{C} - \mu_0 H \sum_{n=1}^{N} S_{Zn} - \left(I - \frac{1}{2}K\right) z \sum_{n=1}^{N} \sum_{\alpha = X,Y,Z} \sigma_\alpha S_{\alpha n} - \\ -\frac{1}{2}Kz\sum_{n=1}^{N}\left(\frac{1}{3}q_0 Q_{0n} + q_2 Q_{2n} + \sum_{\alpha\gamma = XY,YZ,ZX} q_{2n}^{\alpha\gamma} Q_{2n}^{\alpha\gamma}\right), \quad (4)$$

где

$$\tilde{C} = Nz\left\{-\frac{1}{6}K[S(S+1)]^2 + \frac{1}{2}\left(I - \frac{1}{2}K\right)\times \right. \\ \left. \times\left(\sigma_X^2 + \sigma_Y^2 + \sigma_Z^2\right) + \frac{1}{4}K\left[\frac{1}{3}q_0^2 + q_2^2 + \sum_{\alpha\gamma}\left(q_2^{\alpha\gamma}\right)^2\right]\right\}. \quad (5)$$

При этом термодинамические средние одноузельных дипольных σ_α и квадрупольных q_0, q_2 и $q_2^{\alpha,\gamma}$ операторов выступают в роли параметров порядка, характеризующих магнитные структуры всех возможных упорядоченных фаз:

$$\sigma_\alpha = \langle S_{\alpha n}\rangle, \ q_0 = \langle Q_{0n}\rangle, \\ q_2 = \langle Q_{2n}\rangle, \ q_2^{\alpha\gamma} = \left\langle Q_{2n}^{\alpha\gamma}\right\rangle. \quad (6)$$

Рассмотрим теперь только случай ферромагнитного упорядочения вдоль оси $0Z$ по направлению магнитного поля и ограничимся в дальнейшем случаем спина $S = 1$. Тогда волновая функция основного ферромагнитного состояния $|\Psi_f\rangle$ с параллельным выстраиванием всех спинов вдоль оси $0Z$ будет иметь вид:

$$\left|\Psi_f \geq \prod_{n=1}^{N} 1\right\rangle_n, \ \text{где} \ S_{Zn}|1\rangle_n = |1\rangle_n. \quad (7)$$

Поэтому в основном состоянии при $T = 0$ из всех возможных параметров порядка (6) будут отличны от нуля только два:

$$\sigma_Z(T=0) = \langle\Psi_f|S_{Zn}|\Psi_f\rangle = 1, \\ q_0(T=0) = \langle\Psi_f|Q_{0n}|\Psi_f\rangle = \\ = \left\langle\Psi_f\left|3S_{Zn}^2 - 2\right|\Psi_f\right\rangle = 1. \quad (8)$$

Тогда будем считать, что такое магнитное упорядочение и при конечных температурах $T \neq 0$ характеризуется только двумя параметрами порядка – дипольным σ_Z и квадрупольным q_0, а все остальные термодинамические средние (6) равны нулю. Нетрудно также видеть, что параметр порядка $\sigma_Z = \langle S_{Zn}\rangle$ по своему физическому смыслу является относительной намагниченностью ферромагнитного состояния (на один узел) для спиновой системы с $S = 1$.

В результате гамильтониан (4) для ферромагнитной фазы становится равным

$$\tilde{H}_f^{MF} = \sum_{n=1} \tilde{H}_f^{MF}(n) = \\ = \sum_n \left(\tilde{C}_f(n) - h_f S_{Zn} - h_{q0} Q_{0n}\right), \quad (9)$$

где теперь

$$\tilde{C}_f(n) = z\left[-\frac{2}{3}K + \frac{1}{2}\left(I - \frac{1}{2}K\right)\sigma_Z^2 + \frac{1}{12}Kq_0^2\right] \quad (10)$$

и где для краткости обозначено

$$h_f = \mu_0 H + \left(I - \frac{1}{2}K\right) z\sigma_Z, \ h_{q0} = \frac{1}{6}Kzq_0. \quad (11)$$

Тогда термодинамический потенциал (ТДП) магнетика будет равен (на один магнитный атом):

$$F_f = -\beta^{-1}\ln Sp \exp\left(-\beta\tilde{H}_f^{MF}(n)\right) = \\ = \tilde{C}_f(n) - \beta^{-1}\ln[2\exp(\beta h_{q0})\,\mathrm{ch}(\beta h_f) + \\ + \exp(-2\beta h_{q0})], \quad \beta = 1/k_{\mathrm{B}}T, \quad (12)$$

и магнитная энтропия S_M равна

$$S_{\mathrm{M}} = \left[\left\langle\tilde{H}_f^{MF}(n)\right\rangle - F_f\right]/T = \\ = k_{\mathrm{B}}\{\ln[2\exp(\beta h_{q0})\,\mathrm{ch}(\beta h_f) + \\ + \exp(-2\beta h_{q0})] - \beta(h_f\sigma_Z + h_{q0}q_0)\}. \quad (13)$$

Уравнения для определения положений точек экстремумов F_f в пространстве переменных σ_Z и q_0

$$\frac{\partial F_f}{\partial\sigma_Z} = 0, \ \frac{\partial F}{\partial q_0} = 0 \quad (14)$$

дают два самосогласованных уравнения для определения значений σ_Z и q_0:

$$\sigma_Z = \frac{2\mathrm{sh}\left\{\left[\mu_0 H + \left(I - \frac{1}{2}K\right)z\sigma_Z\right]\right\}}{2\mathrm{ch}\left\{\beta\left[\mu_0 H + \left(I - \frac{1}{2}K\right)z\sigma_Z\right]\right\} + \exp\left(-\frac{1}{2}\beta Kzq_0\right)}, \\ q_0 = \frac{2\mathrm{ch}\left\{\beta\left[\mu_0 H + \left(I - \frac{1}{2}K\right)z\sigma_Z\right]\right\} - 2\exp\left(-\frac{1}{2}\beta Kzq_0\right)}{2\mathrm{ch}\left\{\beta\left[\mu_0 H + \left(I - \frac{1}{2}K\right)z\sigma_Z\right]\right\} + \exp\left(-\frac{1}{2}\beta Kzq_0\right)}. \quad (15)$$

Чтобы выяснить, соответствуют ли значения σ_Z и q_0, находимые из (15), точкам локальных минимумов или максимумов ТДП F_f при заданных T и H, необходимо исследовать знаки вторых производных F_f по σ_Z и q_0. Условия минимума требуют, чтобы выполнялись неравенства:

$$\frac{\partial^2 F_f}{\partial \sigma_Z^2} = \left(I - \frac{1}{2}K\right) z \left\{1 - 2\beta\left(I - \frac{1}{2}K\right);\right.$$
$$\left. z\frac{2 + \exp(-3\beta h_{q0})\operatorname{ch}(\beta h_f)}{[2\operatorname{ch}(\beta h_f) + \exp(-3\beta h_{q0})]^2}\right\} > 0;$$
$$\Delta(\sigma_Z, q_0) \equiv \frac{\partial^2 F_f}{\partial \sigma_Z^2}\frac{\partial^2 F_f}{\partial q_0^2} - \left(\frac{\partial^2 F_f}{\partial q_0 \partial \sigma_Z}\right)^2 = \tag{16}$$
$$= -\frac{1}{6}K\left(I - \frac{1}{2}K\right) z^2 [2\operatorname{ch}(\beta h_f) +$$
$$+ \exp(-3\beta h_{q0})]^{-3} D > 0,$$

где обозначено

$$D = [2\operatorname{ch}(\beta h_f) + \exp(-3\beta h_{q0})]^3 - \beta z \times$$
$$\times [4I - 2K + (2I + 4K)\operatorname{ch}(\beta h_f)\exp(-3\beta h_{q0}) \times$$
$$\times 2\operatorname{ch}(\beta h_f) + \exp(-3\beta h_{q0})] + \tag{17}$$
$$+ 6\beta^2 z^2 K\left(I - \frac{1}{2}K\right)\exp(-3\beta h_{q0}).$$

Очевидно, что условие $\Delta(\sigma_Z, q_0) = 0$, решаемое совместно с уравнением (15) для $\sigma_Z(T, H)$ и $q_0(T, H)$ при фиксированных H, будет на кривых температурных зависимостей $\sigma_Z(T, H)$ и $q_0(T, H)$ определять границу между термодинамически устойчивыми значениями $\sigma_Z(T, H)$ и $q_0(T, H)$, отвечающими локальным минимумам ТДП, и термодинамически неустойчивым значениям этих же параметров, отвечающих максимумам ТДП.

3

Исследуем поведение параметров порядка σ_Z и q_0, предполагая, что магнитное упорядочение возникает путем фазового перехода II рода. При высоких температурах, считая $\sigma_Z \ll 1$ и $q_0 \ll 1$, получим разложение ТДП F_f (12) в ряд как

$$F_f \approx -\beta^{-1}\ln 3 - \frac{2}{3}Kz + \frac{1}{2}\left(I - \frac{1}{2}K\right) \times$$
$$\times z\left[1 - \frac{2}{3}\beta\left(I - \frac{1}{2}K\right)z\right] \times$$
$$\times \sigma_Z^2 + \frac{1}{12}Kz\left(1 - \frac{1}{3}\beta Kz\right)q_0^2 + \tag{18}$$
$$+ \frac{1}{36}\beta^3\left(I - \frac{1}{2}K\right)^4 z^4 \sigma_Z^4 -$$
$$- \frac{1}{18}\beta^2 K\left(I - \frac{1}{2}K\right)^2 z^3 q_0 \sigma_Z^2 - \frac{2}{3}\beta\left(I - \frac{1}{2}K\right) z\sigma_Z \mu_0 H.$$

Из (18) видно, что температура Кюри T_C определяется как

$$\beta_C^{-1} \equiv k_B T_c = \frac{2}{3}\left(I - \frac{1}{2}K\right)z. \tag{19}$$

Ограничиваясь температурами, близкими к T_C, и рассматривая относительное отклонение температуры T от точки Кюри T_C в виде $t = (T_C - T)/T_C \ll 1$ как параметр малости, приведем F_f (18) к виду

$$F_f \approx -\beta^{-1}\ln 3 - \frac{2}{3}Kz - \frac{1}{2}\left(I - \frac{1}{2}K\right)zt\sigma_Z^2 +$$
$$+ \frac{3}{32}\left(I - \frac{1}{2}K\right)z\sigma_Z^4 + \frac{K(I - K)}{6(2I - K)}zq_0^2 - \tag{20}$$
$$- \frac{1}{8}Kzq_0\sigma_Z^2 - \mu_0 H\sigma_Z.$$

Условия $\partial F_f/\partial \sigma_Z = 0$, $\partial F_f/\partial q_0 = 0$ дают уравнение для определения σ_Z и q_0 вблизи T_C:

$$\begin{cases} \left(I - \frac{1}{2}K\right)z\left(-t\sigma_Z + \frac{3}{8}\sigma_Z^3\right) - \frac{1}{4}Kzq_0\sigma_Z - \mu_0 H = 0 \\ \frac{I - K}{3(2I - K)}q_0 - \frac{1}{8}\sigma_Z^2 = 0. \end{cases} \tag{21}$$

В случае $H = 0$ решения (21) описывают следующие спонтанные состояния:

1) парамагнитное состояние с

$$\sigma_Z = 0, \quad q_0 = 0, \tag{22}$$

которое, как можно убедиться из соотношений (16), термодинамически устойчиво при температурах выше точки Кюри $T > T_C$ и соотношениях параметров обмена $I > K$.

2) магнитное состояние с ненулевыми параметрами порядка

$$\sigma_Z^2(H = 0) = \frac{16}{3}\left(\frac{I - K}{2I - 3K}\right)\left(1 - \frac{T}{T_C}\right),$$
$$q_0 = 2\frac{(2I - K)}{(2I - 3K)}\left(1 - \frac{T}{T_C}\right), \tag{23}$$

которое термодинамически устойчиво при $T < T_C$ и соотношении параметров обмена $K/I < \frac{2}{3}$.

Заметим, что для области значений параметров обмена $I > K$, $3K > 2I$ (т.е. $1 > K/I > \frac{2}{3}$) также существуют решения с вещественными значениями параметров порядка

$$\sigma_Z^2(H = 0) = \frac{16}{3}\left(\frac{I - K}{3K - 2I}\right)\left(\frac{T}{T_C} - 1\right) > 0,$$
$$q_0 = 2\frac{(2I - K)}{(3K - 2I)}\left(\frac{T}{T_C} - 1\right) > 0. \tag{24}$$

Однако эти решения подразумевают нефизическую картину существования магнитного упорядочения в области температур $T > T_C$ выше точки Кюри и увеличение параметров порядка при повышении температуры. Можно убедиться, что эти решения отвечают точкам максимумов ТДП и поэтому являются термодинамически неустойчивыми. Таким образом, условия $0 < K/I < 2/3$ ограничивают область фазовых переходов II рода в ферромагнетике с биквадратичным обменом, а значение $K/I = 2/3$ дает трикритическую точку на шкале отношений параметров обмена.

В случае конечного магнитного поля $H \neq 0$ из уравнений (21) следует кубическое уравнение для σ_Z:

$$\sigma_Z^3 - \frac{16}{3}\left(\frac{I-K}{2I-3K}\right)t\sigma_Z - \frac{32}{9}\left(\frac{I-K}{2I-3K}\right)\frac{\mu_0 H}{k_B T_C} = 0. \quad (25)$$

Отсюда при $t = 0$ (т.е. $T = T_C$) получим

$$\begin{gathered}\sigma_Z(T_C, H) = 2\left[\frac{4}{9}\left(\frac{I-K}{2I-3K}\right)\frac{\mu_0 H}{k_B T_C}\right]^{1/3}, \\ q_0(T_C, H) = \frac{3(2I-K)}{8(I-K)}\sigma_Z^2(T_C, H) = \\ = \left(\frac{2}{3}\right)^{1/3}\frac{(2I-K)}{(I-K)^{1/3}(2I-3K)^{2/3}}\left(\frac{\mu_0 H}{k_B T_C}\right)^{2/3}.\end{gathered} \quad (26)$$

Далее, при $t < 0$ (т.е. $T > T_C$) точное решение кубического уравнения (25) имеет довольно сложный вид (см. [27]):

$$\begin{gathered}\sigma_Z = \left(\frac{f}{3}\right)^{1/3}\left\{\left[\left(\frac{f}{3}|t|^3 + g^2\right)^{1/2} + g\right]^{1/3} - \right. \\ \left. - \left[\left(\frac{f}{3}|t|^3 + g^2\right)^{1/2} - g\right]^{1/3}\right\},\end{gathered} \quad (27)$$

где для компактности обозначено

$$f \equiv \frac{16}{3}\left(\frac{I-K}{2I-3K}\right), \quad g \equiv \frac{\mu_0 H}{k_B T_C}.$$

В пределе $|t|^3 \ll (\mu_0 H/k_B T_C)^2$ решение (27) можно приближенно представить в виде

$$\begin{gathered}\sigma_Z \simeq 2\left[\frac{4}{9}\left(\frac{I-K}{2I-3K}\right)\frac{\mu_0 H}{k_B T_C}\right]^{1/3} - \\ - \frac{4}{3}\left[\frac{2}{3}\left(\frac{I-K}{2I-3K}\right)^2\frac{k_B T_C}{\mu_0 H}\right]^{1/3}|t| + \ldots,\end{gathered} \quad (28)$$

что при $|t| \to 0$ переходит в результат (26). В противоположном пределе $|t|^3 \gg (\mu_0 H/k_B T_C)^2$ из (27) получается стандартный результат для σ_Z, пропорциональный линейной восприимчивости:

$$\begin{gathered}\sigma_Z(T > T_C) \simeq \frac{2}{3}\left(\frac{\mu_0 H}{k_B T_C}\right)\times\frac{1}{|t|} = \frac{2}{3}\frac{\mu_0 H}{k_B(T_C - T)}; \\ q_0(T > T_C) \simeq \frac{1}{6}\left(\frac{2I-K}{I-K}\right)\left[\frac{\mu_0 H}{k_B(T_C - T)}\right]^2.\end{gathered} \quad (29)$$

Наконец, в области магнитного упорядочения при $t > 0$ увеличение σ_Z в поле H добавляется к величине спонтанной намагниченности $\sigma_{Z0}(T)$. Тогда представим $\sigma_Z(H,T)$ в виде ряда по степеням H как

$$\begin{gathered}\sigma_Z(T,H) = \sigma_{Z0}(T) + \frac{d}{dH}\sigma_Z(T,H)\Big|_{H=0}H + \ldots = \\ = \sigma_{Z0}(T) + \Delta\sigma_Z(T,H)\end{gathered} \quad (30)$$

и ограничимся вычислением поправки $\Delta\sigma_Z(T,H) \simeq \simeq \frac{d}{dH}\sigma_Z(T,H)\big|_{H=0}H$, линейной по магнитному полю H. Дифференцируя уравнение (25) по H и переходя к пределу $H \to 0$, найдем $d\sigma_Z(H)/dH|_{H=0}$. В результате получим

$$\begin{gathered}\Delta\sigma_Z(T,H) \simeq \frac{d\sigma_Z(T,H)}{dH}\bigg|_{H=0}H \simeq \\ \simeq \frac{1}{3}\left(\frac{\mu_0 H}{k_B T_C}\right)\times\frac{1}{t} = \frac{\mu_0 H}{3k_B(T_C - T)}.\end{gathered} \quad (31)$$

Аналогичным образом, учитывая взаимосвязь q_0 и $\sigma_Z^2(T, H = 0)$ (23), можно получить увеличение квадрупольного параметра порядка Δq_0 в магнитном поле при $T < T_C$:

$$\begin{gathered}\Delta q_0(T < T_C, H) \approx \frac{3}{4}\left(\frac{2I-K}{I-K}\right)\sigma_Z(T, H=0)\times \\ \times\Delta\sigma_Z(T,H) = \frac{2I-K}{[3(I-K)(2I-3K)]^{1/2}}\times \\ \times\left[\frac{\mu_0 H}{k_B\sqrt{T_C(T_C - T)}}\right].\end{gathered} \quad (32)$$

Учитывая, что разложение $\sigma_Z(T,H)$ (30) в ряд (для области температур $T < T_C$) подразумевает использование соотношения $\sigma_{Z0} \gg \Delta\sigma_Z(T,H) \simeq \simeq \frac{d}{dH}\sigma_Z(T,H)\big|_{H=0}H$, получим условие $t^3 \gg \gg (\mu_0 H/k_B T_C)^2$ на область применимости результата (31), аналогичное условию применимости соотношения (29) для $\sigma_Z(T,H)$ в области температур $T > T_C$.

4

Рассчитаем изменение магнитной энтропии $\Delta S_M(T, H_f)$ (на один магнитный атом) при изотермическом намагничивании от начального поля $H_i = 0$ до конечного поля H_f [3]:

$$\Delta S_M(T, H_f) = \int_0^{H_f} \left(\frac{dm(T,H)}{dT} \right)_H dH = \\ = \mu_0 \int_0^{H_f} \left(\frac{d\sigma_Z(T,H)}{dT} \right)_H dH. \quad (33)$$

Для $T = T_C$, предварительно продифференцировав кубическое уравнение (25) по T, получим

$$\frac{d\sigma_Z}{dT} = \frac{\sigma_Z}{T_C - T - \frac{9}{16}\left(\frac{2I - 3K}{I - K} \right) T_C \sigma_Z^2(T,H)}, \quad (34)$$

что при $T \to T_C$ дает

$$\left. \frac{d\sigma_Z}{dT} \right|_{T=T_C} = -\frac{16}{9}\left(\frac{I-K}{2I-3K} \right) \frac{1}{T_C \sigma_Z(T_C, H)} = \\ = -\frac{2}{T}\left[\frac{4(I-K)}{9(2I-3K)} \right]^{2/3} \left(\frac{k_B T_C}{\mu_0 H} \right)^{1/3}. \quad (35)$$

Отсюда получаем

$$\Delta S_M(T_C, H_f) = -3k_B \left[\frac{4(I-K)}{9(2I-3K)} \frac{\mu_0 H_f}{k_B T_C} \right]^{2/3}. \quad (36)$$

В области $T > T_C$, используя (28) и (31), найдем

$$\frac{d\sigma_Z(T > T_C)}{dT} = -\frac{2\mu_0 H}{3k_B (T - T_C)^2}, \\ \Delta S_M(T > T_C, H_f) = \\ = -\frac{1}{3} k_B \left[\frac{\mu_0 H_f}{k_B (T - T_C)} \right]^2. \quad (37)$$

Наконец, в ферромагнитной области при $T < T_C$, где в интервале относительных температур выполняется условие $t^3 \gg (\mu_0 H_f / k_B T_C)^2$ и где увеличение намагниченности в поле описывается поправкой, линейной по магнитному полю (31), имеет место

$$\frac{d\sigma_z(T < T_C)}{dT} = \frac{d}{dT}\sigma_{Z0}(T) + \\ + \frac{d}{dT}\Delta\sigma_Z(T,H) = \\ = -2\left[\frac{I-K}{3(2I-3K) T_C (T_C - T)} \right]^{1/2} + \frac{\mu_0 H}{3k_B (T_C - T)^2}. \quad (38)$$

Тогда изменение магнитной энтропии будет состоять из двух вкладов с противоположными знаками

$$\Delta S_M(T < T_C, H_f) = k_B \left\{ -2\left[\frac{I-K}{3(2I-3K)} \right]^{1/2} \times \right. \\ \left. \times \left(\frac{\mu_0 H_f}{k_B [T_C (T_C - T)]^{1/2}} \right) + \frac{1}{6}\left[\frac{\mu_0 H_f}{k_B (T_C - T)} \right]^2 \right\} \approx \\ \approx -2k_B \left[\frac{I-K}{3(2I-3K)} \right]^{1/2} \left(\frac{\mu_0 H_f}{k_B [T_C (T_C - T)]^{1/2}} \right), \quad (39)$$

причем в этой области температур положительным вкладом, квадратичным по магнитному полю, можно пренебречь вследствие вышеупомянутого условия малости $(\mu_0 H_f / k_B T_C)^2 \ll t^3 = \left(1 - \frac{T}{T_C} \right)^3$.

Таким образом, в ферроквадрупольное упорядочение в магнетике с дополнительным биквадратичным обменом и двумя параметрами порядка (относительной намагниченностью и квадрупольным) дает те же критические степенные показатели в полевых и температурных зависимостях намагниченности и магнитной энтропии, что получается в теории фазовых переходов II рода в приближении среднего поля для обычного ферромагнетика с одним билинейным гейзенберговским обменом и одним дипольным параметром порядка. Однако важно отметить, что коэффициенты, стоящие в выражениях для намагниченности или энтропии перед полевыми или температурными переменными в степенном виде, теперь существенно зависят от соотношений параметров билинейного I и биквадратичного обменов K – они увеличиваются по мере роста отношения K/I от минимального значения при $K/I = 0$ и становятся сингулярными в трикритической точке $K/I = 2/3$,, что знаменует переход в область фазовых переходов I рода.

5

Если с помощью численных расчетов уравнения (15) проследить спонтанное поведение параметров порядка σ_{Z0} и $q_0(H = 0)$ для всего интервала температур от $T = 0$ до точки Кюри T_C (19) при разных соотношениях параметров обмена K/I, то видно следующее. С одной стороны, увеличение параметра биквадратичного обмена K при фиксированном параметре билинейного обмена I приводит к понижению температуры Кюри T_C (19). С другой стороны, в области высоких относительных температур $t = T/T_C \geq 1/2$ увеличение отношения K/I ведет к заметному увеличению параметров порядка σ_{Z0} и $q_0(H = 0)$ по срав-

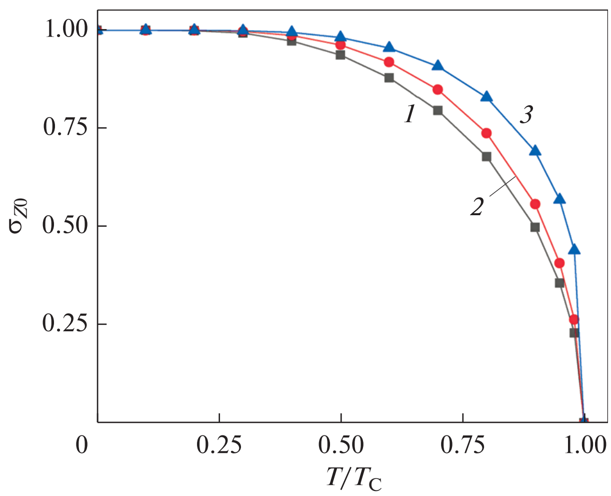

Рис. 1. Температурная зависимость спонтанной относительной намагниченности на шкале относительных температур $t = T/T_C$ (где $k_B T_C = \frac{2}{3}\left(I - \frac{1}{2}K\right)z$) для случаев $K/I = 0$ (кривая *1*), $K/I = 1/3$ (кривая *2*) и $K/I = 2/3$ (кривая *3*).

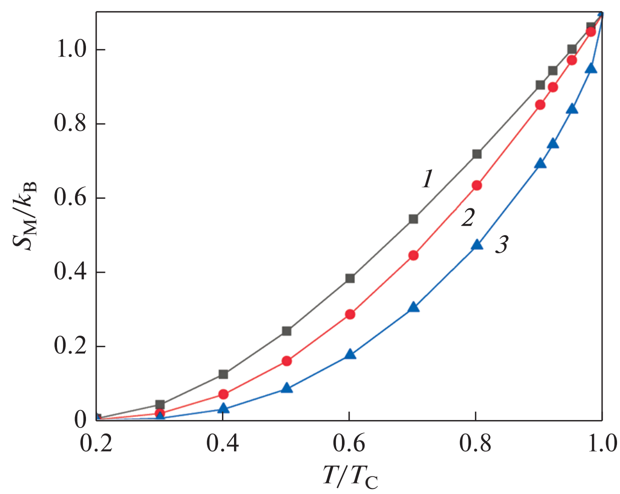

Рис. 2. Зависимость магнитной энтропии S_M/k_B в случаях спонтанного упорядочения от относительной температуры T/T_C для трех значений отношений K/I, а именно, кривая *1* – для $K/I = 0$ (отсутствие биквадратичного обмена), кривая *2* – для $K/I = 1/3$ и кривая *3* – для $K/I = 2/3$ (трикритическая точка фазовых переходов на шкале отношений K/I).

нению со случаем только одного билинейного обмена ($K = 0$). Это видно из рис. 1, где представлены расчеты $\sigma_{Z0}(t)$ для трех случаев: $K/I = 0$ – отсутствие биквадратичного обмена, $K/I = 1/3$ и $K/I = 2/3$ (для трикритической точки на шкале отношений K/I).

Если говорить о роли квадрупольных параметров порядка в термодинамике магнитных систем, то надо иметь в виду, что, вообще говоря, квадрупольный параметр порядка $q_0 = 3\left\langle S_Z^2\right\rangle - S(S+1)$ существует и в обычной гейзенберговском ферромагнетике с билинейным обменом в случаях спинов $S \geq 1$. Однако в отсутствие биквадратичного обмена ($K = 0$) этот параметр не связан динамическим взаимодействием с гамильтонианом магнитной системы, и поэтому он не дает никакого вклада в термодинамику магнетика.

Заметим также, что аналитические результаты для поведения параметров порядка q_0 и σ_Z (формулы (23) и (26)) и соответственно изменения энтропии ΔS_M (36), (39) получены путем разложения термодинамического потенциала F_f (12) в ряд по малым значениям $\sigma_0 \ll 1$ и $q_0 \ll 1$, вследствие чего самосогласованные уравнения для σ_Z и q_0 (15) были заменены на приближенные кубические уравнения (21) и (25). Поэтому полученные фомулы справедливы только в небольшом интервале $(T_C - T) \ll T_C$ температурных отклонений от точки Кюри T_C. Кроме того, даже в этом температурном интервале появляются ограничения на допустимый диапазон отношений параметров обмена K/I, так как коэффициенты кубического уравнения (25) и соответственно выражения для σ_Z и q_0 (23) и (26) содержат опасный множитель $(2I - 3K)^{-1}$. Это ведет к расходимости результатов при $K/I \to 2/3$ и к безусловному нарушению вблизи трикритической точки $K/I = 2/3$ исходных ограничений на малость параметров $\sigma_Z \ll 1$ и $q_0 \ll 1$ даже при $T \approx T_C$. Поэтому представляет интерес выяснить в более широком интервале температур и для всего диапазона отношений параметров обмена K/I, допускающих переход II рода, общий характер дополнительного влияния квадрупольного параметра порядка q_0 и параметра биквадратичного обмена K на физические свойства магнетика по сравнению со случаем ферромагнетика только с билинейным обменом ($I \neq 0$).

На рис. 2 представлен результат численного расчета температурной зависимости магнитной энтропии S_M/k_B в области спонтанного магнитного упорядочения $0 < T < T_C$, вычисленной по формуле (13) с использованием предварительно рассчитанных параметров порядка σ_Z и q_0 из (15) для тех же значений K/I, что были использованы при расчете спонтанной намагниченности на рис. 1. Видно, что если сравнить ферромагнитное состояние в случае только билинейного обмена

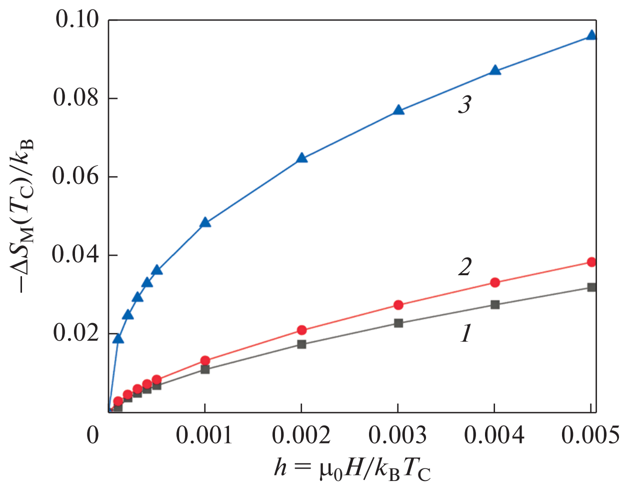

Рис. 3. Зависимость изменения магнитной энтропии $-\Delta S_M(T_C)/k_B$ в точке Кюри T_C от безразмерного магнитного поля $h = \mu_0 H/k_B T_C$ для трех случаев отношений параметров обмена: 1) кривая *1* – для $K/I = 0$ (отсутствие биквадратичного обмена), 2) кривая *2* – для $K/I = 1/3$ (середина интервала отношений K/I, допускающего фазовый переход II рода), 3) кривая *3* – для $K/I = 2/3$ (переход в трикритической точке, на границе интервала отношений K/I для переходов II рода).

($K = 0$, $I \neq 0$) и ферроквадрупольные состояния с дополнительным биквадратичным обменом ($K \neq 0$, $I \neq 0$) при одинаковой температуре Кюри T_C, то при одинаковом удалении по температуре от T_C ферро-квадрупольные состояния будут более упорядочены – они имеют более низкую магнитную энтропию.

Наконец, рис. 3 демонстрирует полевую зависимость изменения магнитной энтропии $\Delta S_M(T_C, H)/k_B$ в точке Кюри T_C, вычисленную из выражения (13) с использованием $\sigma_Z(T_C, H \neq 0)$ и $q_0(T_C, H \neq 0)$ из уравнения (15). Видно, что наличие биквадратичного обмена $K \neq 0$ и квадрупольного параметра порядка $q_0 \neq 0$ заметно увеличивает абсолютную величину изменения энтропии

Работа частично поддержана проектом РФФИ № 18-02-00281 А.

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 // Phys. Reports. 2010. V. 489. P. 89–153.
4. *Ram N.R., Prakash M., Naresh U., Kumar N.S., Sarmash T.S., Subbarao T., Kumar R.J., Kumar G.R., Naidu K.C.B.* Review on magnetocaloric effect and materials // J. Supercond. Nov. Magn. 2018. V. 31. P. 1971–1979.
5. *Bean C.P., Rodbell D.S.* Magnetic disorder as a first-order phase transformation // Phys.Rev. 1962. V. 126. P. 104–115.
6. *Валиев Э.З.* Энтропия и магнитотепловые эффекты в ферромагнетиках с фазовыми переходами первого и второго рода // ЖЭТФ. 2009. Т. 135. С. 314–321.
7. *Валиев Э.З.* О соотношении Максвелла в ферромагнетиках и ферримагнетиках // ФММ. 2020. Т. 121. С. 789–793.
8. *Anderson P.W.* New approach to the theory of superexchange interactions // Phys. Rev. 1959. V. 115. P. 2–11.
9. *Huang N.L., Orbach R.* Biquadratic superexchange // Phys. Rev. Lett. 1964. V. 12. P. 275–277.
10. *Kobler U., Mueller R., Smardz L., Maier D., Fisher K., Olefs B., Zinn W.* Biquadratic exchange interaction in the Europium monochalcogenides // Z. Phys. B. 1996. V. 100. P. 497–506.
11. *Novak P., Chaplygin I., Seifert G., Gemming S., Lasowski R.* Ab-initio calculation of exchange interactions in $YMnO_3$ // Computational Mater. Sci. 2008. V. 44. P. 79–81.
12. *Wysocki A.I., Beloshchenko K.D., Ke L., van Schilfgarde M., Antropov V.P.* Biquadratic magnetic interaction in parent ferropnictides // J. Phys.: Conf. Series. 2013. V. 449. O12024.
13. *Slonzewski J.C.* Origin of biquadratic exchange in magnetic multilayers (invited) // J. Appl. Phys. 1993. V. 73. P. 5957–5962.
14. *Kartsev A., Augustin M., Evans R.F.L., Novoselov K.S., Santes E.J.G.* Biquadratic exchange interactions in two-dimensional magnets // NPY: Comp. Mater. 2020. 150.
15. *Spisak D., Hafner J.* Theory of bilinear and biquadratic exchange interactions in iron: bulk and surface // JMMM. 1997. V. 168. P. 257–268.
16. *Brown H.A.* Heisenberg ferromagnet with biquadratic exchange // Phys. Rev. B. 1971. V. 4. P. 115–121.
17. *Sivardiere J., Blume M.* Dipolar and quadrupolar ordering in S = 3/2 Ising systems // Phys. Rev. B. 1972. V. 5. P. 1126–1134.
18. *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.
19. *Chen H.H., Levy P.M.* Dipole and quadrupole phase transitions in spin-1 models // Phys. Rev. B. 1973. V. 7. P. 4267–4284.
20. *Матвеев В.М.* Квантовый квадрупольный магнетизм и фазовые переходы в присутствии биквадратичного обмена // ЖЭТФ. 1974. Т.65. Р. 1626–1636.

21. *Матвеев В.М.* Неколлинеарные структуры, фазовые переходы и метамагнитизм при биквадратичном обмене // ФТТ. 1974. Т. 16. Р. 1635–1643.

22. *Барьяхтар В.Г., Ганн В.В., Яблонский Д.А.* К теории магнитоупорядоченных кристаллов с биквадратичным обменным взаимодействием // ФТТ. 1975. Т. 17. Р. 1744–1748.

23. *Brown H.A.* Biquadratic exchange and first-order ferromagnetic phase transitions // Phys. Rev. B. 1975. V. 11. P. 4725–4727.

24. *Chakraborty K.G.* Phase transitions in a Heisenberg ferromagnet in the presence of biquadratic exchange: isotropic case // J. Phys. C: Solid St. Phys. 1976. V. 9. P. 1499–1509.

25. *Матвеев В.М.* Перестройка квантового квадрупольного упорядочения в магнитном поле // ФТТ. 1983. Т. 25. С. 3655–3664.

26. *Вальков В.В., Мацулева Г.Н., Овчинников С.Г.* Влияние сильного кристаллического поля на спектральные свойства магнетиков с биквадратичным обменом // ФТТ. 1989. Т. 31. С. 60–67.

27. *Корн Г., Корн Т.* Справочник по математике. М.: Наука. Физматлит. 1973, 632 с.