ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ, 2022, том 123, № 9, с. 939–948

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.638.5

КВАДРУПОЛЬНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ И ОБРАТНЫЙ МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В МАГНЕТИКЕ С БИКВАДРАТИЧНЫМ ОБМЕНОМ И СПИНОМ S = 1

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 30.05.2022 г.
После доработки 27.06.2022 г.
Принята к публикации 30.06.2022 г.

Исследованы условия возникновения одноосного квадрупольного порядка и его поведение во внешнем магнитном поле в кубическом магнетике с билинейным и биквадратичным обменом и спином $S = 1$. Показано, что спонтанный одноосный квадрупольный порядок возникает из парамагнитного состояния путем фазового перехода I рода по температуре, и изотермическое намагничивание квадрупольного состояния сопровождается фазовым переходом I рода по полю от квадрупольного состояния со слабой намагниченностью к ферромагнитному состоянию с сильной намагниченностью. Магнитная энтропия квадрупольного состояния при намагничивании в невысоких полях плавно увеличивается с ростом поля, а последующий скачок намагниченности в критическом поле перехода I рода также приводит к скачку с резким увеличением магнитной энтропии (обратный магнитокалорический эффект).

Ключевые слова: биквадратичный обмен, одноосное квадрупольное упорядочение, обратный магнитокалорический эффект

DOI: 10.31857/S0015323022090066

1. ВВЕДЕНИЕ

Биквадратичное обменное взаимодействие вида $-K(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2)^2$ в магнетиках с величиной спинов $S \geq 1$ было подробно исследовано Андерсоном [1] и Хуангом и Орбахом [2]. К настоящему времени получено достаточно много экспериментальных свидетельств существования биквадратичного обмена (см. обзор [3]), а для некоторых веществ (например, для ОЦК-железа [4]) проведены первопринципные вычисления параметра K биквадратичного обмена.

Наличие биквадратичного обмена существенно влияет на характер полевого и температурного поведения магнетиков. При этом особенно интересно то, что при определенных соотношениях знаков и величин параметра I билинейного обмена $-I(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2)$ и параметра K биквадратичного обмена в магнетике может возникнуть магнитное квадрупольное упорядочение [5, 6].

Квадрупольное упорядочение характеризуется тем, что при всех температурах, включая $T = 0$, термодинамические средние значения проекций дипольных спиновых операторов равны нулю $\langle S_{\alpha n}\rangle_{\alpha=X,Y,Z} = 0$ для любого узла n магнитной решетки. В то же время в магнетике ниже определенной температуры возникают ненулевые термодинамические средние значения квадрупольных спиновых операторов, которые определяются как [6, 7]:

$$\begin{gathered} Q_{0n} = 3S_{Zn}^2 - S(S+1), \quad Q_{2n} = S_{Xn}^2 - S_{Yn}^2, \\ Q_{\alpha\gamma,n} = S_{\alpha n}S_{\gamma n} + S_{\gamma n}S_{\alpha n}, \quad (\alpha,\gamma = X,Y,Z). \end{gathered} \tag{1}$$

При этом следует иметь в виду, что, поскольку в неупорядоченном парамагнитном состоянии средние значения квадратов спиновых проекций $S_{\alpha n}^2$ равны между собой и удовлетворяют условию:

$$\langle S_{Xn}^2\rangle = \langle S_{Yn}^2\rangle = \langle S_{Zn}^2\rangle = \frac{1}{3}S(S+1), \tag{2}$$

то переход из парамагнитного состояния в более упорядоченное характеризуется появлением либо ненулевого среднего значения квадрупольного оператора $q_0 = \langle Q_{0n}\rangle = 3\langle S_{Zn}^2\rangle - S(S+1) \neq 0$, либо $q_2 = \langle Q_{2n}\rangle = \langle S_{Xn}^2\rangle - \langle S_{Yn}^2\rangle \neq 0$, либо $q_0 \neq 0$ и $q_2 \neq 0$ одновременно. Таким образом, величины q_0 и q_2 играют роль параметров квадрупольного порядка и по своему определению как разность двух величин могут быть как положительными, так и отрицательными.

Магнитная фазовая диаграмма магнетика с билинейным $I > 0$ и биквадратичным $K > 0$ параметрами обмена ближайших магнитных соседей и спинами $S = 1$ была исследована в работах Чена и Леви [5, 6]. При этом на плоскости переменных отношение параметров обмена K/I — температура T были получены границы существования магнитоупорядоченных состояний, которые выделили ферромагнитную фазу с ненулевой относительной намагниченностью $\sigma_Z \equiv \langle S_{Zn} \rangle \neq 0$ и положительным квадрупольным параметром порядка $q_0 > 0$ и квадрупольную фазу с нулевой намагниченностью $\langle S_{\alpha n} \rangle_{\alpha = X,Y,Z} = 0$ и отрицательным квадрупольным параметром порядка $q_0 < 0$. Кроме того, было рассчитано температурное поведение дипольного параметра порядка σ_Z и квадрупольного q_0 соответствующих фаз как в нулевом магнитном поле $H = 0$, так и в постоянном поле $H \neq 0$. Однако в этой модели с биквадратичным обменом не были исследованы ни особенности изотермического намагничивания магнитоупорядоченных фаз, ни проблемы полевого поведения магнитной энтропии, что существенно для оценок возможных магнитокалорических эффектов (МКЭ) в магнетиках с биквадратичным обменом. Поэтому недавно мы провели расчеты магнитокалорических эффектов в ферромагнитной фазе магнетика с биквадратичным обменом как в случае возникновения ферромагнетизма при переходе II рода [8], так и при переходе I рода [9]. В настоящей работе рассчитан магнитокалорический эффект изотермического намагничивания в квадрупольной фазе магнетика с биквадратичным обменом и показано, что он имеет аномальный характер – увеличение магнитного поля вызывает рост магнитной энтропии.

2. СПОНТАННОЕ КВАДРУПОЛЬНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ В НУЛЕВОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Гамильтониан магнетика с кубической решеткой и билинейным и биквадратичным обменом с z ближайшими соседями имеет вид:

$$H = -\frac{1}{2}\sum_{n=1}^{N}\sum_{\Delta=1}^{z}\left[I(\mathbf{S}_n \cdot \mathbf{S}_{n+\Delta}) + K(\mathbf{S}_n \cdot \mathbf{S}_{n+\Delta})^2 \right], \quad (3)$$

где параметры обмена $I > 0$ и $K > 0$ положительны.

Биквадратичные произведения спинов $(\mathbf{S}_n \cdot \mathbf{S}_{n+\Delta})^2$ выразим через квадрупольные операторы (1). Тогда гамильтониан (3) принимает форму [6, 7]:

$$\begin{aligned} H = &-\frac{1}{6}NKz[S(S+1)]^2 - \frac{1}{2}J\sum_{n,\Delta}(\mathbf{S}_n \cdot \mathbf{S}_{n+\Delta}) - \\ &- \frac{1}{4}K\sum_{n,\Delta}\left(\frac{1}{3}Q_{0n}Q_{0,n+\Delta} + Q_{2,n}Q_{2,n+\Delta} + \right. \\ &\left. + Q_{XY,n}Q_{XY,n+\Delta} + Q_{YZ,n}Q_{YZ,n+\Delta} + Q_{ZX,n}Q_{ZX,n+\Delta}\right). \end{aligned} \quad (4)$$

При этом в преобразовании от $(\mathbf{S}_n \cdot \mathbf{S}_{n+\Delta})^2$ к квадрупольным операторам дополнительно выделяется билинейное слагаемое $(\mathbf{S}_n \cdot \mathbf{S}_{n+\Delta})$, что ведет к замене параметра $I > 0$ при билинейном обмене в (8) на эффективный параметр $J = I - \frac{1}{2}K$ [7].

Если не конкретизировать магнитную структуру упорядоченного состояния, то вводя приближение среднего поля в гамильтониане (4), получаем выражение:

$$\begin{aligned} H^{\mathrm{MF}} &= \sum_{n=1}^{N} H^{\mathrm{MF}}(n), \\ H^{\mathrm{MF}}(n) &= -\frac{1}{6}Kz[S(S+1)]^2 + \frac{1}{2}Jz\left(\sigma_x^2 + \sigma_Y^2 + \sigma_Z^2\right) + \\ &+ \frac{1}{4}Kz\left(\frac{1}{3}q_0^2 + q_2^2 + q_{XY}^2 + q_{YZ}^2 + q_{ZX}^2\right) - \\ &- Jz(\sigma_x S_{Xn} + \sigma_Y S_{Yn} + \sigma_Z S_{Zn}) - \frac{1}{2}Kz \times \\ &\times \left(\frac{1}{3}q_0 Q_{0,n} + q_2 Q_{2,n} + q_{XY}Q_{XY,n} + q_{YZ}Q_{YZ,n} + q_{ZX}Q_{ZX,n}\right). \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь $\sigma_\alpha \equiv \langle S_{\alpha,n} \rangle_{\alpha=X,Y,Z}$ и $q_\gamma \equiv \langle Q_{\gamma,n} \rangle_{\gamma=0,2,XY,YZ,ZX}$ являются термодинамическими средними значениями дипольных $S_{\alpha,n}$ и квадрупольных $Q_{\gamma,n}$ спиновых операторов и играют роль параметров порядка. Выбор конкретного вида магнитного упорядочения определяет то, какие из параметров порядка σ_α и q_γ в одноузельном гамильтониане $H^{\mathrm{MF}}(n)$ следует положить равным нулю и какие будут отличны от нуля. Очевидно, что в квадрупольном состоянии все дипольные параметры порядка $\sigma_{\alpha=X,Y,Z} = 0$ следует положить равными нулю (намагниченность на узле отсутствует для любого направлении), но средние значения квадрупольных операторов $q_\gamma \neq 0$.

Предварительно попробуем установить вид квадрупольного упорядочения и его параметров порядка $q_\gamma(T = 0)$ при нулевой температуре $T = 0$. Ограничимся случаем спина $S = 1$ и построим волновую функцию основного квадрупольного состояния $|\Psi_{q0}(n)\rangle$, которая, как любая собственная функция спинового гамильтониана с $S = 1$ должна быть линейной комбинацией собственных волновых функций $|1\rangle$, $|0\rangle$ и $|-1\rangle$ Z-проекции оператора спина S_{Zn}: $|\Psi_{qu}(n)\rangle = a|1\rangle + b|0\rangle + c|-1\rangle$. Если учесть, что в основном квадрупольном состоянии должно отсутствовать дипольное упорядочение, т.е. потребовать:

$$\begin{aligned}\sigma_X(T=0) &= \langle\Psi_{qu}(n)|S_{Xn}|\Psi_{qu}(n)\rangle = 0,\\ \sigma_Z(T=0) &= \langle\Psi_{qu}(n)|S_{Zn}|\Psi_{qu}(n)\rangle = 0,\end{aligned} \tag{6}$$

и также учесть условие нормировки $\langle\Psi_{qu}(n)|\Psi_{qu}(n)\rangle = 1$, то из трех уравнений на коэффициенты a, b и c можно получить три решения для этих коэффициентов и, соответственно, три варианта волновых функций квадрупольного упорядочения:

$$|\Psi_{qu,X}(n)\rangle = \frac{|1\rangle - |-1\rangle}{\sqrt{2}},\ \ |\Psi_{qu,Y}(n)\rangle = \frac{|1\rangle + |-1\rangle}{\sqrt{2}},\ \ |\Psi_{qu,Z}(n)\rangle = |0\rangle, \tag{7}$$

причем эти волновые функции будут взаимно-ортогональными.

Выбирая $|\Psi_{qu,X}(n)\rangle$ в качестве волновой функции основного состояния для одноузельного гамильтониана $H^{\mathrm{MF}}(n)$ (5), можно получить значения квадрупольных параметров порядка при $T = 0$:

$$\begin{gathered}q_0(T=0) \equiv \langle Q_{0,n}\rangle_{T=0} = \\ = \langle\Psi_{qu,X}(n)|3S_{Zn}^2 - 2|\Psi_{qu,X}(n)\rangle = 1,\\ q_0(T=0) \equiv \langle Q_{2,n}\rangle_{T=0} = \\ = \langle\Psi_{qu,X}(n)|S_{Xn}^2 - S_{Yn}^2|\Psi_{qu,X}(n)\rangle = -1,\\ q_{XY}(T=0) = q_{YZ}(T=0) = q_{ZX}(T=0) = 0.\end{gathered} \tag{8}$$

Отсюда, учитывая соотношение $S_{Xn}^2 + S_{Yn}^2 + S_{Zn}^2 = S(S+1)|_{S=1} = 2$, найдем среднее значение квадратов операторов спиновых проекций в этом квадрупольном упорядочении:

$$S_{Xn}^2\rangle_{T=0} = 0,\ \ \langle S_{Yn}^2\rangle_{T=0} = \langle S_{Zn}^2\rangle_{T=0} = 1. \tag{9}$$

Аналогично, при выборе $|\Psi_{qu,Y}(n)\rangle$ в качестве возможной волновой функции получим:

$$\begin{gathered}q_0(T=0) = 1,\ \ q_2(T=0) = 1,\\ q_\gamma(T=0)_{\gamma=XY,YZ,ZX} = 0,\\ \langle S_{Yn}^2\rangle_{T=0} = 0,\ \ \langle S_{Xn}^2\rangle_{T=0} = \langle S_{Zn}^2\rangle_{T=0} = 1,\end{gathered} \tag{10}$$

а при выборе $|\Psi_{qu,Z}(n)\rangle$ получим:

$$\begin{gathered}q_0(T=0) = -2,\ \ q_2(T=0) = 0,\\ q_\gamma(T=0)_{\gamma=XY,YZ,ZX} = 0,\\ \langle S_{Zn}^2\rangle_{T=0} = 0,\ \ \langle S_{Xn}^2\rangle_{T=0} = \langle S_{Yn}^2\rangle_{T=0} = 1.\end{gathered} \tag{11}$$

Таким образом, видно, что, если в неупорядоченной парамагнитной фазе ориентации спиновых векторов равномерно распределены по поверхности сферы в трехмерном пространстве с результатом $S_{Xn}^2 = S_{Yn}^2 = S_{Zn}^2 = \left.\frac{S(S+1)}{3}\right|_{S=1} = \frac{2}{3}$, то при понижении температуры до $T = 0$ это трехмерное распределение ориентаций спинов трансформируется в равномерное распределение спиновых ориентаций по длине окружности на двумерной плоскости с результатом, например, $S_{Zn}^2 = 0$, $\langle S_{Xn}^2\rangle = \langle S_{Yn}^2\rangle = \left.\frac{S(S+1)}{2}\right|_{S=1} = 1$. Следовательно, квадрупольное упорядочение при $T = 0$ выражается в том, что третье измерение пространства становится недоступным для ориентаций спиновых векторов. В кубическом магнетике осью цилиндрической симметрии такого квадрупольного порядка может быть любая из осей координат – OX, OY или OZ, что означает существование трех доменов одноосного квадрупольного упорядочения.

Добавим, что энергия основного одноосного квадрупольного состояния $E_{0,qu}$ (в расчете на атом) будет одинакова для любого варианта выбора оси симметрии квадрупольного порядка:

$$\begin{gathered}E_{0,qu} = \langle\Psi_{\alpha,qu}(n)|H^{\mathrm{MF}}(n)|\Psi_{\alpha,qu(n)}\rangle_{\alpha=X,Y,Z} = \\ = -\frac{2}{3}Kz - \frac{1}{12}Kzq_0^2(T=0) - \frac{1}{4}Kzq_2^2(T=0) = -Kz.\end{gathered} \tag{12}$$

Этот результат для энергии основного состояния интересно сравнить с энергией основного ферромагнитного состояния в этой же модели обменных взаимодействий (3), (4). Основное ферромагнитное состояние с ориентацией всех спинов $S = 1$ вдоль оси OZ описывается волновой функцией $|\Psi_{Z,f}(n)\rangle = |1\rangle$, что дает $\sigma_Z(T=0) = 1$, $q_0(T=0) = 1$, а все прочие дипольные и квадрупольные параметры порядка равны 0. Поэтому энергия основного ферромагнитного состояния $E_{0,f}$ равна

$$\begin{gathered}E_{0,f} = \langle\Psi_{Z,f}(n)|H^{\mathrm{MF}}(n)|\Psi_{Z,f(n)}\rangle = \\ = -\frac{2}{3}Kz - \frac{1}{2}Jz\sigma_Z^2(T=0) - \frac{1}{12}Kzq_0^2(T=0) = \\ = -\frac{3}{4}Kz - \frac{1}{2}Jz = -\frac{1}{2}Kz - \frac{1}{2}Iz.\end{gathered} \tag{13}$$

Поэтому условие энергетической выгодности квадрупольного упорядочения при $T = 0$ $E_{0,f} > E_{0,qu}$ приводит к условию на параметры обмена $K > 2J$ (или с учетом равенства $J = I - \frac{1}{2}K$ из (4) дает требование $K > I$ для параметров обмена исходного гамильтониана (3)).

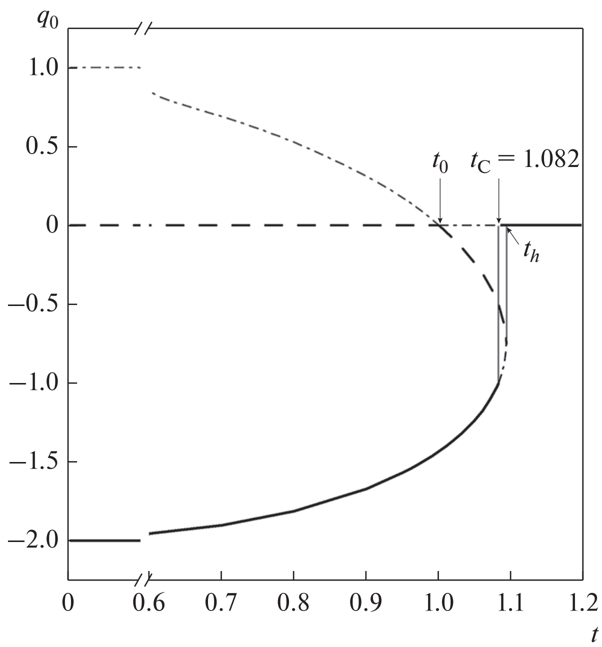

Рис. 1. Зависимость квадрупольного параметра порядка $q_0(t)$ от безразмерной температуры $t = T/T_0$, где $T_0 = \frac{1}{3}Kz\Big/k_{\text{B}}$ (и соответственно $t_0 = 1$) – температурная граница термодинамической устойчивости парамагнитного состояния с $q_0 = 0$. Участки значений q_0 на кривой $q_0(t) \neq 0$ и на прямой линии тривиальных решений $q_0(t) = 0$, отвечающие термодинамически стабильным состояниям, изображены сплошными линиями; участки значений q_0 для метастабильных состояний – штрих-пунктирной линией, и участки значений q_0 для неустойчивых состояний в точках максимума ТДП – штриховые линии. $t_{\text{C}}(H = 0) = 1.082$ – безразмерная температура фазового перехода I рода; $t_h = 1.093$ – верхняя температурная граница нетривиальных решений $q_0(t) \neq 0$.

Рассмотрим для простоты случай одноосного квадрупольного упорядочения вдоль оси OZ, подразумевающий наличие параметра порядка $q_0 \neq 0$ и равенства нулю параметра $q_2 = 0$ (это означает равенство $\left\langle S_{Xn}^2\right\rangle = \left\langle S_{Yn}^2\right\rangle$ во всем интервале температур). Одноузельный гамильтониан $H^{\text{MF}}(n)$ (5) в приближении среднего поля для квадрупольного упорядочения примет вид:

$$H_{qu,Z}^{\text{MF}}(n) = -\frac{2}{3}Kz + \frac{1}{12}Kzq_0^2 - \frac{1}{6}Kzq_0Q_0, \tag{14}$$

и термодинамический потенциал (ТДП) f будет равен

$$f = -\frac{2}{3}Kz + \frac{1}{12}Kzq_0^2 - \beta^{-1}\ln\left[2\exp\left(\frac{1}{6}\beta Kzq_0\right) + \exp\left(-\frac{1}{3}\beta Kzq_0\right)\right], \tag{15}$$
$$\beta = 1/k_{\text{B}}T.$$

Самосогласованное уравнение для параметров порядка q_0 в точках экстремумов ТДП f получается из условия $\partial f/\partial q_0 = 0$ и выглядит как

$$q_0 = \frac{2 - 2\exp\left(-\frac{1}{2}\beta Kzq_0\right)}{2 + \exp\left(-\frac{1}{2}\beta Kzq_0\right)}. \tag{16}$$

При этом уравнение (16) полезно преобразовать к альтернативной форме

$$\exp\left(-\frac{1}{2}\beta Kzq_0\right) = \frac{2 - 2q_0}{2 + q_0}. \tag{17}$$

Наконец, чтобы определить термодинамически устойчивые значения q_0, полученные из (16) и соответствующие локальным минимумам ТДП f, от неустойчивых значений q_0, отвечающих локальным максимумам ТДП f, необходимо найденные значения q_0 подставить во вторую производную ТДП по параметру порядка $\partial^2 f/\partial q_0^2$ и убедиться в ее положительном знаке:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial q_0^2} = \frac{1}{6}Kz\left\{1 - 3\beta Kz\frac{\exp(-1/2\beta Kzq_0)}{[2 + \exp(-1/2\beta Kzq_0)]^2}\right\} = \frac{1}{6}Kz\left[1 - \frac{1}{6}\beta Kz(1 - q_0)(2 + q_0)\right] > 0. \tag{18}$$

Поскольку уравнения (16) или (17) для всех температур имеют также тривиальное решение $q_0 = 0$, соответствующее парамагнитному состоянию, то подставляя $q_0 = 0$ в (18), находим, что парамагнитное состояние отвечает минимуму ТДП при температурах $T > T_0$, где

$$T_0 = \frac{1}{3}Kz\Big/k_{\text{B}}. \tag{19}$$

При $T < T_0$ парамагнитное состояние $q_0 = 0$ неустойчиво, так как оно соотвествует максимуму ТДП.

На рис. 1 представлены результаты расчета параметра квадрупольного порядка $q_0(t)$ из уравнения (16) как непрерывной функции безразмерной температуры $t = T/T_0$. Видно, что при $t > t_h = 1.093$ в системе существует только одно парамагнитное состояние с $q_0(t) = 0$, а при $t < t_h$ при одной температуре всегда существует три решения для q_0 – два решения $q_0(t) \neq 0$ и одно тривиальное решение $q_0(t) = 0$. При этом два решения q_0 отвечают двум локальным минимумам ТДП, а одно из решений q_0 – локальному максимуму ТДП, т.е. соответствуют термодинамически неустойчивому состоянию (участки значений $q_0(t)$ для неустойчивых состояний изображены штриховыми линиями). Важно, что локальные минимумы ТДП, местоположение которых в пространстве переменных q_0 дается найденными значениями $q_0(t)$ из (16), различаются по своей глубине, и что более глубокий минимум ТДП соответствует равновесному стабильному состоянию магнитной системы, тогда как состояние системы в точке менее глубокого минимума ТДП является метастабильным. Поэтому, чтобы различить эти ситуации, температурная зависимость квадрупольного параметра порядка $q_0(t)$ в стабильном состоянии изображена сплошной линией, а в метастабильном состоянии – штрихпунктирной линией.

В результате видно, что парамагнитное состояние с $q_0 = 0$ является стабильным при $t > t_C$ и метастабильным на участке $t_0 = 1 < t < t_C$. В точке $t_C = 1.082$, когда локальные минимумы ТДП для парамагнитного состояния с $q_0 = 0$ и для квадрупольного состояния с отрицательным параметром порядка $q_0(t_C) \approx -1$ сравниваются по величине, происходит фазовый переход I рода из парамагнитного состояния в квадрупольное состояние с $q_0(t) < 0$. При этом для ветви отрицательных значений $q_0(t) < 0$ в пределе $t \to 0$ будет $q_0(t = 0) = -2$, как это и следовало из обсуждения величин параметров порядка основного квадрупольного состояния (11). При температурах $0 \le t < t_0 = 1$ в роли метастабильного состояния выступает квадрупольное состояние с положительным параметром порядка $q_0(t) > 0$, причем при $t \to 0$ будет $q_0(t = 0) = 1$.

На рис. 2 представлены зависимости величин безразмерного ТДП $\tilde{f} = f/k_BT$ как функции квадрупольного параметра порядка q_0 для трех значений безразмерной температуры $t = 1.2$, 1.05 и 0.9, которые иллюстрируют температурные изменения энергетического профиля ТДП и возникновение квадрупольного порядка. При $t = 1.2$ в парамагнитном состоянии ТДП $\tilde{f}$ имеет только один локальный минимум при $q_0 = 0$, а при $t = 1.05$ существует уже два локальных минимума ТДП – более глубокий при $q_0 \approx -1.232$ (стабильное квадрупольное состояние), и менее глубокий при $q_0 = 0$ (метастабильное парамагнитное состояние). Наконец, при $t = 0.9$ более глубокий минимум ТДП приходится на $q_0 = -1.670$ (стабильное квадрупольное состояние с $q_0 < 0$) и менее глубокий минимум на $q_0 = 0.317$ (метастабильное квадрупольное состояние с $q_0 > 0$).

Магнитная теплоемкость квадрупольного магнетика C_M (на один атом) определяется как температурная производная внутренней энергии U_0:

$$C_M = \frac{\partial U_0}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T}\left\langle H^{MF}_{qu,Z}(n)\right\rangle = -\frac{1}{6}Kzq_0\frac{\partial q_0(T)}{\partial T}. \quad (20)$$

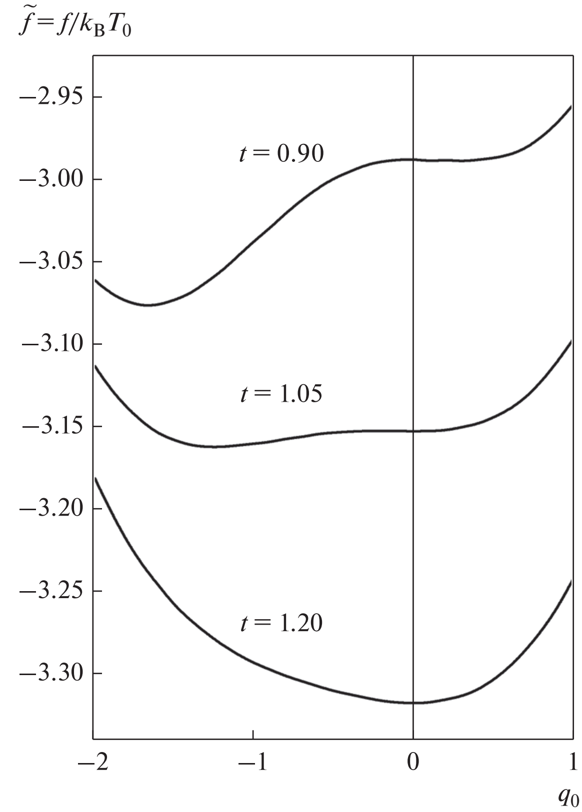

Рис. 2. Безразмерный ТДП $\tilde{f} = f/k_BT_0$ квадрупольного магнетика как функция параметра порядка q_0, меняющегося в интервале $-2 \le q_0 \le 1$, для трех значений безразмерных температур t. 1) При $t = 1.2$ – один минимум ТДП при $q_0 = 0$ (устойчивое парамагнитное состояние); 2) при $t = 1.05$ – локальный минимум ТДП при $q_0 = -1.232$ (стабильное квадрупольное состояние), локальный максимум ТДП при $q_0 = -0.242$ (неустойчивое квадрупольное состояние) и менее глубокий минимум ТДП при $q_0 = 0$ (метастабильное парамагнитное состояние); 3)при $t = 0.9$ – глубокий минимум ТДП при $q_0 \sim -1.670$ (стабильное квадрупольное состояние с $a_0 < 0$), локальный максимум при $q_0 = 0$ (неустойчивое парамагнитное состояние) и неглубокий локальный минимум ТДП при $q_0 \simeq 0.317$ (метастабильное квадрупольное состояние с $q_0 > 0$).

Дифференцируя уравнения (16) или (17), находим:

$$\frac{\partial q_0(T)}{\partial T} = \left(\frac{Kz}{k_BT^2}\right)\frac{q_0(1-q_0)(2+q_0)}{\left[(Kz/k_BT)(1-q_0)(2+q_0)-6\right]} \quad (21)$$

и

$$C_M = \frac{1}{6}k_B\left(\frac{Kz}{k_BT}\right)^2\frac{q_0^2(1-q_0)(2+q_0)}{\left[6-(Kz/k_BT)(1-q_0)(2+q_0)\right]}. \quad (22)$$

Согласно результатам численного расчета, в точке фазового перехода I рода $t_C = T_C/T_0 =$

$= 3k_B T_C / Kz \approx 1.082$ будет $q_0\left(t_C - 0^+\right) \approx -1.000$, что дает скачок теплоемкости $C_M\left(t_C - 0^+\right) = 5.635 k_B$. Для сравнения напомним, что в обычном ферромагнетике с билинейным обменом и спином $S = 1$ скачок магнитной теплоемкости при переходе II рода в точке Кюри T_C равен $\Delta C_M(T_C) = C_M\left(T_C - 0^+\right) - C_M\left(T_C + 0^+\right) = 2k_B$ [10]. Таким образом, эффект скачкообразного изменения магнитной теплоемкости при переходе в квадрупольное состояние сопоставим по своей величине со скачком магнитной теплоемкости при фазовом переходе II рода в дипольное ферромагнитное состояние.

3. КВАДРУПОЛЬНЫЙ МАГНЕТИК ВО ВНЕШНЕМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Рассмотрим поведение квадрупольного упорядочения, когда внешнее магнитное поле H параллельно оси симметрии OZ квадрупольного порядка. Так как в поле $H \| OZ$ в спиновой системе появляется ненулевая намагниченность $m = \mu_0 \langle S_{Zn}(H)\rangle$, пропорциональная среднему значению спина $\langle S_{Zn}(H)\rangle \equiv \sigma_Z(H)$, то одноузельный гамильтониан $H^{\mathrm{MF}}(n)$ (5), помимо зеемановского вклада $-\mu_0 H S_Z$, необходимо дополнить вкладом от билинейного обменного взаимодействия $-Jz\sigma_Z(H) S_Z$. Тогда в присутствии поля гамильтониан $H^{\mathrm{MF}}_{qu,Z}(n)$ сменится на

$$H^{\mathrm{MF}}_{qu,Z}(n,H) = -\frac{2}{3}Kz + \frac{1}{12}Kzq_0^2 + \frac{1}{2}Jz\sigma_Z^2(H) - \\ - (\mu_0 H + Jz\sigma_Z(H)) S_Z - \frac{1}{6}Kzq_0 Q_0. \tag{23}$$

Разумеется, надо иметь в виду, что в пределе $H \to 0$ будет $\sigma_Z(H = 0) = 0$, так как в отсутствие поля магнетик находится в ненамагниченном квадрупольном состоянии.

Используя (23), получим ТДП $f(H)$ в магнитном поле:

$$f(H) = -\frac{2}{3}Kz + \frac{1}{12}Kzq_0^2 + \frac{1}{2}Jz\sigma_Z^2 - \\ - \beta^{-1}\ln\left[2\exp\left(\frac{1}{6}\beta Kzq_0\right)\mathrm{ch}\left[\beta(\mu_0 H + Jz\sigma_Z)\right] + \\ + \exp\left(-\frac{1}{3}\beta Kzq_0\right)\right], \tag{24}$$

и систему самосогласованных уравнений для параметров порядка q_0 и $\sigma_Z(H)$ из условия $\partial f(H)/\partial q_0 = 0$ и $\partial f(H)/\partial \sigma_Z = 0$:

$$q_0 = \frac{2\mathrm{ch}\left[\beta(\mu_0 H + Jz\sigma_Z)\right] - 2\exp\left(-\frac{1}{2}\beta Kzq_0\right)}{2\mathrm{ch}\left[\beta(\mu_0 H + Jz\sigma_Z)\right] + \exp\left(-\frac{1}{2}\beta Kzq_0\right)}, \\ \sigma_Z = \frac{2\mathrm{sh}\left[\beta(\mu_0 H + Jz\sigma_Z)\right]}{2\mathrm{ch}\left[\beta(\mu_0 H + Jz\sigma_Z)\right] + \exp\left(-\frac{1}{2}\beta Kzq_0\right)}, \tag{25}$$

которая может быть преобразована к альтернативной форме:

$$\exp\left[-2\beta(\mu_0 H + Kzq_0)\right] = \frac{2 + q_0 - \sigma_Z}{2 + q_0 + 3\sigma_Z}, \\ \exp\left[-\beta\left(\mu_0 H + Jz\sigma_Z + \frac{1}{2}Kzq_0\right)\right] = \frac{2 - 2q_0}{2 + q_0 + 3\sigma_Z}. \tag{26}$$

Кроме того, среди найденных из (25) или (26) значений q_0 и $\sigma_Z(H)$ необходимо выделить значения q_0 и σ_Z, отвечающие локальным минимумом ТДП $f(H)$. Для этого необходимо проверить, что найденный из (25) $\sigma_Z(H)$ и q_0 удовлетворяют условиям:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial q_0^2} = \frac{1}{6}Kz\left[1 - \frac{1}{6}\beta Kz(1 - q_0)(2 + q_0)\right] > 0, \\ \Delta(\sigma_Z, q_0) \equiv \frac{\partial^2 f}{\partial q_0^2}\frac{\partial^2 f}{\partial \sigma_Z^2} - \left(\frac{\partial^2 f}{\partial q_0 \partial \sigma_Z}\right)^2 = \\ = \frac{1}{6}JKz^2\left\{1 - \frac{1}{3}\beta Jz\left(2 + q_0 - 3\sigma_Z^2\right) - \right. \\ -\frac{1}{6}\beta Kz(1 - q_0)(2 + q_0) + \\ \left. + \frac{1}{18}\beta^2 JKz^2(1 - q_0)\left[(2 + q_0)^2 - 9\sigma_Z^2\right]\right\} > 0. \tag{27}$$

Наконец, магнитная энтропия $S_M(H)$ спонтанной системы в поле H равна (в расчете на один атом):

$$S_M(H)/k_B = \beta\left[\left\langle H^{\mathrm{MF}}_{qu,Z}(n,H)\right\rangle - f(H)\right] = \\ = -\beta\left(\mu_0 H\sigma_Z + Jz\sigma_Z^2 + \frac{1}{6}Kzq_0^2\right) + \\ + \ln\left[2\exp\left(\frac{1}{6}\beta Kzq_0\right)\mathrm{ch}\left[\beta(\mu_0 H + Jz\sigma_Z)\right] + \right. \\ \left. + \exp\left(-\frac{1}{3}\beta Kzq_0\right)\right], \tag{28}$$

и начальная магнитная восприимчивость χ_0 имеет вид:

$$\chi_0(T) = \mu_0 \left.\frac{d\sigma_Z(H)}{dH}\right|_{H=0} = \\ = \frac{2\mu_0^2}{k_B T\left[2+\exp\left(-\frac{Kz}{2k_B T}q_0\right)\right]-2Jz}. \quad (29)$$

Для низких температур, учитывая, что при $T < 0.3T_0 \sim 0.3T_C$ имеем $q_0(t) \approx -2.000$, получим, что восприимчивость будет экспоненциально мала:

$$\chi_0(T < 0.3T_C) \approx \frac{2\mu_0^2}{k_B T}\exp\left(-\frac{Kz}{k_B T}\right). \quad (30)$$

Что же касается восприимчивости в точке перехода T_C в квадрупольную фазу, то при переходе она уменьшается скачком, причем величина скачка зависит от отношения параметров эффективного билинейного обмена J и биквадратичного обмена K. Действительно, записывая отношение $\chi_0(T_C+0^+)/\chi_0(T_C-0^+)$ и переходя к безразмерной температуре $t = T/T_0 = 3k_B T/Kz$, получим:

$$\frac{\chi_0(T_C+0^+)}{\chi_0(T_C-0^+)} = \frac{k_B T_C\left[2+\exp\left(-\frac{Kz}{2k_B T}q_0(T_C)\right)\right]-2Jz}{3k_B T_C - 2Jz} = \\ = \frac{t_C\left[2+\exp\left(-\frac{3}{2t_0}q_0(T_C)\right)\right]-6(J/K)}{3t_C-6(J/K)} \approx \\ \approx \frac{2t_C - 2\left(\frac{J}{K}\right)}{t_C - 2\left(\frac{J}{K}\right)} \quad (31)$$

(здесь использовано, что в критической точке $t_C \approx 1.082$ параметр порядка в нулевом поле $h = 0$ равен $q_0(t_C) \approx -1.000$). С одной стороны, выше получено, что спонтанное квадрупольное упорядочение существует только при $J/K \le 0.5$. С другой стороны, наше рассмотрение ограничено областью положительных значений эффективного билинейного обмена $J/K \ge 0$. Поэтому на интервале изменений отношений параметров обмена $0.5 \ge J/K \ge 0$ величина $\chi_0(T_C+0^+)/\chi_0(T_C-0^+)$ будет меняться от $\chi_0(T_C+0^+)/\chi_0(T_C-0^+)\big|_{J/K=0.5} \approx 14.195$ до $\chi_0(T_C+0^+)/\chi_0(T_C-0^+)\big|_{J/K=0} = 2$.

Рассмотрим теперь процесс изотермического намагничивания магнетика в квадрупольном состоянии, учитывая, что исходно, в нулевом магнитном поле, при температурах ниже точки t_C фазового перехода I рода в системе существуют как устойчивое квадрупольное состояние с отрицательным параметром порядка $q_{01}(t) < 0$, так и метастабильное квадрупольное состояние с положительным параметром порядка $q_{02}(t) > 0$. На рис. 3 в качестве примера приведены зависимости квадрупольных параметров порядка $q_{01}(t) < 0$, $q_{02}(t) > 0$ и связанных с ними относительных намагниченностей $\sigma_{Z1}(t)$, $\sigma_{Z2}(t)$ от безразмерного магнитного поля $h = \mu_0 H/k_B T_0$ при температуре $t = 0.95$ и отношении параметров обмена $J/K = 1/6$, что эквивалентно отношению $I/K = 2/3$ для неперенормированных параметров обмена в (3). При этом значения параметров q_0 и σ_Z в стабильном состоянии изображены сплошной линией, а в метастабильном состоянии –

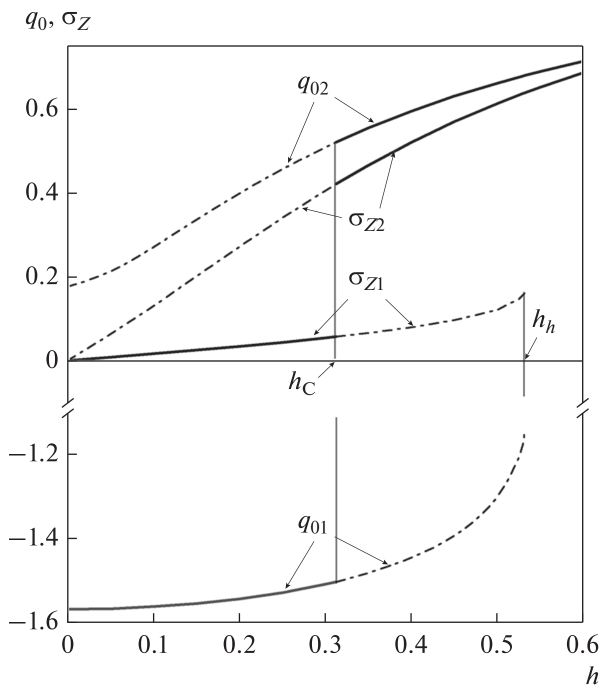

Рис. 3. Зависимость квадрупольных параметров порядка $q_{01} < 0$ и $q_{02} > 0$ и связанных с ними дипольных параметров порядка $\sigma_{Z1} > 0$ и $\sigma_{Z2} > 0$ (относительные намагниченности) от величины безразмерного поля $h = \mu_0 H/(k_B T_0)$ при изотермическом намагничивании при температуре $t = 0.95$. Полевые зависимости параметров порядка в стабильных состояниях изображены сплошной линией, метастабильных – штрих-пунктирной. $h_C \sim 0.313$ критическое магнитное поле фазового перехода I рода по полю между состояниями с $q_{01} < 0$ и $q_{02} > 0$; $h_h \sim 0.532$ – верхняя полевая граница термодинамической устойчивости метастабильного состояния с $q_{01} < 0$ и $\sigma_{Z1} > 0$. Отношение параметров обмена $J/K = 1/6$.

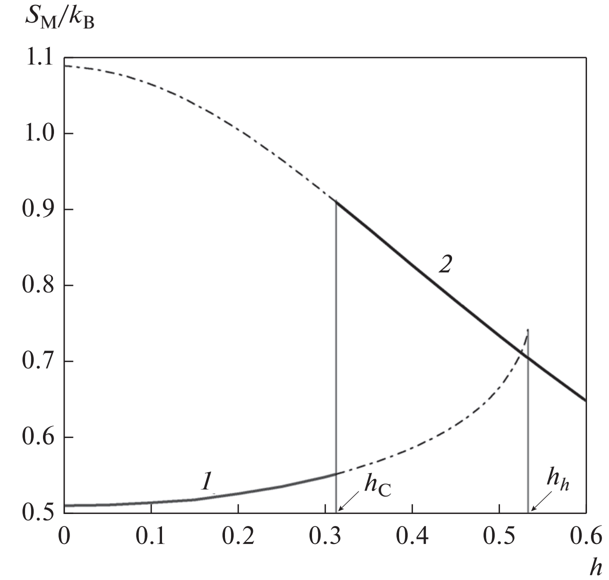

Рис. 4. Изменения магнитной энтропии S_M/k_B при изотермическом намагничивании при $t = 0.95$ для магнитных состояний с $q_{01} < 0$ (кривая *1*) и $q_{02} > 0$ (кривая *2*) как в стабильных состояниях (сплошные участки кривых), так и в метастабильных (штрих-пунктирные участки). $h_C \approx 0.313$ – критическое поле фазового перехода между состояниями с $q_{01} < 0$ и $q_{02} > 0$. Отношения параметров обмена $J/K = 1/6$.

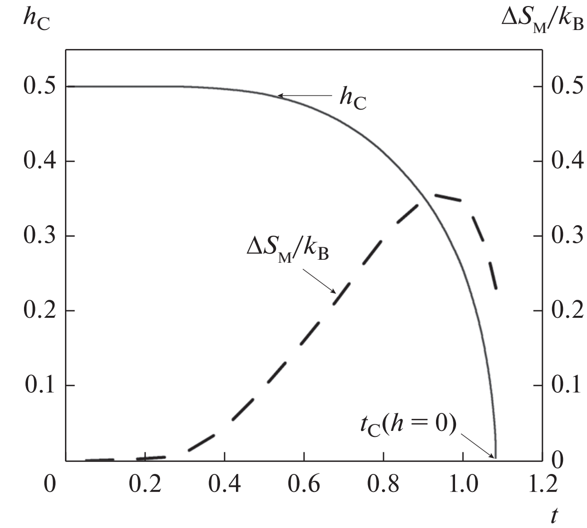

Рис. 5. Зависимости величин критического магнитного поля фазового перехода h_C (сплошная линия) и величины скачка магнитной энтропии $\Delta S_M/k_B$ в критическом поле $h_C(t)$ (штриховая линия) от температуры t изотермического намагничивания. Отношение параметров эффективного билинейного и биквадратичного обменов $J/K = 1/6$.

штрих-пунктирной. Видно, что в начале намагничивания при увеличении поля h намагниченность σ_{Z1} стабильного состояния с $q_{01}(t) < 0$ нарастает медленно, тогда как намагниченность σ_{Z2} метастабильного состояния с $q_{02}(t) > 0$ растет гораздо быстрее. Поскольку основной вклад в понижение энергии в минимуме ТДП пропорционален $-\mu_0\sigma_Z h$ и $\sigma_{Z2}(h) \gg \sigma_{Z1}(h)$, то это приводит к тому, что при достижении критического поля $h_C \simeq 0.313$ глубина локального минимума ТДП для состояния с $q_{02}(t) > 0$ становится больше, чем для состояния с отрицательным $q_{01}(t) < 0$. Поэтому происходит фазовый переход I рода по полю – относительная намагниченность σ_Z в критическом поле h_C скачком возрастает на $\Delta\sigma_Z = \sigma_{Z2}(h_C) - \sigma_{Z1}(h_C) = 0.421 - 0.057 = 0.364$, и состояние с $q_{02}(t) > 0$ становится стабильным, а состояние с $q_{01}(t) < 0$ – метастабильным.

На рис. 4 представлено изменение магнитной энтропии S_M при изотермическом намагничивании при тех же параметрах системы $t = 0.95$ и $J/K = 1/6$ как в стабильных состояниях (сплошные линии), так и в метастабильных состояниях (штрих-пунктирные линии). Видно, что в низких магнитных полях h, когда стабильно квадрупольное состояние с $q_{01}(t) < 0$, магнитная энтропия плавно растет с увеличением поля (обратный или аномальный МКЭ). В то же время, в этих же магнитных полях энтропия метастабильного квадрупольного состояния с $q_{02}(t) > 0$ примерно в 2 раза больше, чем в стабильном состоянии с $q_{01}(t) < 0$, и при увеличении поля уменьшается подобно тому, как это происходит в обычном ферромагнетике с билинейным обменом (прямой или нормальный МКЭ). В точке фазового перехода I рода по полю h_C квадрупольное состояние с отрицательным параметром порядка $q_{01}(t) < 0$ становится метастабильным, и при переходе системы в новое стабильное состояние с $q_{02}(t) > 0$ энтропия скачком возрастает на величину $\Delta S_M/k_B = S_{M2}/k_B - S_{M1}/k_B \approx 0.358$ (эффект носит аномальный характер). Однако при дальнейшем увеличении поля $h > h_C$ магнитная энтропия стабильного состояния начинает уменьшаться – МКЭ снова имеет нормальный характер.

Очевидно, что критическое магнитное поле $h_C(t)$ фазового перехода I рода между двумя состояниями с квадрупольными параметрами порядка $q_{01}(t) < 0$ и $q_{02}(t) > 0$ зависит от температуры изотермического намагничивания t. На рис. 5 сплошная линия изображает зависимость $h_C(t)$, причем на участке температур $t_0 = 1 < t < t_C = 1.082$, немного ниже точки спонтанного квадрупольного упорядочения этот переход скорее следует рассматривать как переход из квадрупольного состояния с $q_{01}(t) < 0$ в подмагниченное парамагнитное состояние. Видно, что при понижении температуры критическое поле $h_C(t)$ между двумя состояниями растет и при нулевой температуре намагничивания достигает значения $h_C(t = 0) = 0.5$. Если вспомнить выражение (12) для энергии основного квадрупольного состояния $E_{0,qu}$ с параметром порядка $q_0(t = 0) = -2$ и выражение (13) для энергии основного ферромагнитного состояния $E_{0,f}$ с параметрами порядка $\sigma_Z(T = 0) = 1$, $q_0(t = 0) = 1$ и перейти к безразмерным энергиям $\tilde{E} = E/(k_B T_0) = E/(Kz/3)$ и полям $h = \mu_0 H/(k_B T_0)$, то видно, что выполняется равенство

$$\tilde{E}_{0,qu} - \tilde{E}_{0,f} = -0.5 = -h_C(t = 0). \qquad (32)$$

Таким образом, $h_C(t = 0)$ – это критическое магнитное поле, которое нужно приложить к системе, чтобы перестроить магнитную структуру основного состояния от квадрупольной к ферромагнитной при нулевой температуре $T = 0$. И поэтому очевидно, что при конечных температурах состояние с $q_{02}(t) > 0$ в высоких полях по своей магнитной структуре следует рассматривать как ферромагнитное состояние, а не как квадрупольное, на что указывает и большая величина относительной намагниченности $\sigma_{Z2}(t) \sim 1$ (см. рис. 3), и характер полевых зависимостей магнитной энтропии $S_{M2}(h)$ (см. рис. 4).

Наконец укажем, что с изменением критического поля $h_C(t)$ по температуре одновременно меняется величина скачка магнитной энтропии $\Delta S_M(h_C(t))$ в критическом поле, но это изменение является немонотонным (штриховая линия на рис. 5). При температурах несколько ниже точки спонтанного перехода $t_C(h = 0) = 1.082$ скачок энтропии сначала растет, и в рассматриваемом случае отношений $J/K = 1/6$ достигает максимума при $t \approx 0.95$, но затем начинает резко уменьшаться, так что $\Delta S_M(h_C(t \to 0)) \to 0$ обращается в нуль при $t = 0$. Это естественно, так как при понижении температуры резко уменьшаются энтропии обоих состояний с $q_{01}(t) < 0$ и $q_{02}(t) > 0$ и, как следствие, уменьшается их разность.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показано, что в кубическом магнетике с билинейным и биквадратичным обменами и спином $S = 1$ при достаточно большом параметре биквадратичного обмена ($K > I$) скачкообразно возникает одноосный квадрупольный порядок при понижении температуры T. Изотермическое намагничивание этого одноосного квадрупольного упорядочения вдоль оси симметрии сначала ведет к постепенному увеличению магнитной энтропии S_M, а затем, при достижении критического поля приводит к скачку в состояние с более высокой намагниченностью и одновременно к скачку с увеличением магнитной энтропии (обратный МКЭ).

Заметим, что в случае спина $S = 1$ параметр одноосного квадрупольного упорядочения $q(T)$ вдоль оси OZ имеет отрицательный знак в основном состоянии: $q_0(T = 0) = 3\left\langle S_Z^2 \right\rangle_{T=0} - 2 = -2 < 0$ (ввиду того, что в этом состоянии $\left\langle S_Z^2 \right\rangle_{T=0} = 0$, $\left\langle S_X^2 \right\rangle_{T=0} = \left\langle S_Y^2 \right\rangle_{T=0} = 1$) и что именно с отрицательным знаком параметра порядка $q_0(T) < 0$ связано аномальное полевое поведение магнитной энтропии. Дело в том, что, как отмечено в [7], магнитную структуру одноосного квадрупольного порядка вдоль оси OZ можно представить как распределение ориентаций спиновых векторов S_n внутри эллипсоида вращения – либо внутри сплюснутого эллипсоида с $\left\langle S_{Zn}^2 \right\rangle < \left\langle S_{Xn}^2 \right\rangle = \left\langle S_{Yn}^2 \right\rangle$ и, соответственно, с отрицательным параметром порядка $q_0(T) = 3\left\langle S_{Zn}^2 \right\rangle - S(S+1) < 0$, либо внутри вытянутого эллипсоида с $\left\langle S_{Z0}^2 \right\rangle > \left\langle S_{Xn}^2 \right\rangle = \left\langle S_{Yn}^2 \right\rangle$ и $q_0(T) > 0$. В случае спина $S = 1$ упорядочение с $q_0(T) < 0$, а не с $q_0(T) > 0$ при $H = 0$ и при невысоких полях $H \neq 0$ дает более низкую энергию основного состояния и более низкую энергию в минимуме ТДП. При этом неравенство средних значений квадратов спиновых переменных $\left\langle S_{Zn}^2 \right\rangle < \left\langle S_{Xn}^2 \right\rangle = \left\langle S_{Yn}^2 \right\rangle$ и усиление этого неравенства при понижении температуры указывают на то, что в квадрупольной структуре с $q_0(T) < 0$ спины $\mathbf{S}_n$ стремятся выстроиться перпендикулярно оси симметрии OZ, по возможности ближе к плоскости OXY. Поэтому магнитное поле вдоль оси OZ, перпендикулярное направлению упорядочения, усиливает беспорядок в ориентации спинов и соответственно повышает магнитную энтропию (рис. 4).

В противоположном случае квадрупольной структуры с $q_0(T) > 0$ спиновые векторы S_M при $T = 0$ прилегают максимально близко к оси OZ – либо параллельно, либо антипараллельно, так что Z – проекция S_{Zn} равна либо $S_{Zn} = S$, либо $S_{Zn} = -S$. Тепловые движения при конечных температурах $T \neq 0$ вызывают отклонение вектора S_M от оси OZ и разупорядочивают квадрупольную структуру, а магнитное поле, приложенное вдоль оси OZ, напротив, усиливает упорядочение и тем самым понижает энтропию. В нашем случае $S = 1$ такое происходит в метастабильном состоянии с $q_{02}(T) > 0$ (рис. 4), т.е. в этом состоянии МКЭ является нормальным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Anderson P.W.* New approach to the theory of superexchange interactions // Phys.Rev. 1959. V. 115. P. 2–11.
2. *Huang N.L., Orbach R.* Biquadratic superexchange // Phys.Rev.Lett. 1964. V. 12. P. 275–277.
3. *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 p.
4. *Spisak D., Hafner J.* Theory of bilinear and biquadratic exchange interactions in iron: bulk and surface // JMMM. 1997. V. 168. P. 257–268.
5. *Chen H.H., Levy P.M.* Quadrupole phase transitions in magnetic solids // Phys. Rev. Lett. 1971. V. 27. P. 1383.
6. *Chen H.H., Levy P.M.* Dipole and quadrupole phase transitions in Spin-1 metals // Phys.Rev. 1973. V. 7. P. 4267–4284.
7. *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.
8. *Кокорина Е.Е., Медведев М.В.* Особенности магнитокалорического эффекта вблизи точки фазового перехода II рода в ферромагнетике с биквадратичным обменом // ФММ. 2021. Т. 122. С. 675–683.
9. *Кокорина Е.Е., Медведев М.В.* Магнитокалорический эффект при фазовом переходе I рода в ферромагнетике с биквадратичным обменом // ФММ. 2021. Т. 122. С. 1125–1134.
10. *Смарт Дж.* Эффективное поле в теории магнетизма. М.: Мир, 1968. 272 с.