

УДК 537.600

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ МНОГОПОДРЕШЕТОЧНОГО ФЕРРИМАГНЕТИКА

А. К. Звездин

Термодинамический потенциал многоподрешеточного ферримагнетика вычислен для области магнитных полей, меньшей характерной величины обменных взаимодействий между подрешетками. Показано, что этот эффективный термодинамический потенциал зависит от одной переменной (параметра порядка), в качестве которой служит единичный вектор, направленный вдоль "антиферромагнитного вектора системы", а малый параметр разложения равен углу скоса подрешеток, индуцированному внешним магнитным полем.

Исследование индуцированных магнитным полем фазовых переходов в ферримагнетиках и соответствующих H - T фазовых диаграмм ведется в течение нескольких десятилетий (см., например, [1, 2] и цитированную там литературу) и является одним из наиболее простых и эффективных методов прямого измерения величин обменных взаимодействий. Интерес к этой тематике возрос недавно в связи с открытием молекулярных ферримагнетиков, которые являются перспективными материалами, привлекающими к себе большое внимание из-за необычных магнитных и фотомагнитных свойств (например, в них обнаружено фотоиндуцированное возрастание намагниченности и фотоиндуцированное перемагничивание [3, 4]). Новым и необычным свойством этих материалов является наличие двух точек компенсации, которые были обнаружены в молекулярном ферримагнетике типа берлинская лазурь [3, 4].

Теоретические исследования фазовых переходов и магнитных свойств многоподрешеточных ферримагнетиков являются непростой задачей ввиду того, что эти системы обладают большим числом степеней свободы, т.е. их термодинамический потенциал зависит от координат всех магнитных подрешеток. И поэтому было бы желательно

разработать такой подход, в котором термодинамический потенциал системы зависел бы от меньшего числа переменных, в идеале – от одного векторного параметра порядка.

Такой подход был предложен в работах [2, 5] для редкоземельных ферритов-гранатов. В этих работах удалось сконструировать термодинамический потенциал, зависящий только от одной подрешетки (подрешетки железа), благодаря тому, что в системе имеет место иерархия обменных взаимодействий: наиболее сильное взаимодействие между ионами железа, менее сильное – между ионами железа и редкоземельными ионами и самое слабое – между редкоземельными ионами. Конечно, хотелось бы распространить этот подход и на другие материалы, в частности, на молекулярные ферритмагнетики, но в них отсутствует упомянутая выше иерархия обменных взаимодействий.

В настоящей работе предлагается вывод эффективного термодинамического потенциала для многоподрешеточного молекулярного ферритмагнетика, основанный на малом параметре, который определяется отношением величины магнитного поля к величине характерного обменного взаимодействия между подрешетками. Полученный эффективный термодинамический потенциал, зависящий только от одного векторного параметра порядка, может быть применен для анализа магнитных свойств и фазовых переходов в низкополевой части H - T фазовых диаграмм, которая является наиболее важной и наиболее сложной областью фазовой диаграммы.

Гамильтониан ферритмагнетика представим в виде

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j + \mu_B \sum_i g_i \vec{S}_i \vec{B} + \sum_i K_i(\vec{S}_i), \quad (1)$$

где \vec{S}_i – спиновые моменты, принадлежащие к n различным в кристаллохимическом смысле подрешеткам; $J_{ij} = J_{ji}$ – обменные интегралы, $K_i(\vec{S}_i)$ – анизотропные слагаемые, которые представляют собой известные функции от спина \vec{S}_i , g_i – соответствующий g -фактор i -го иона; суммирование в (1) ведется по всем подрешеткам кристалла.

Пусть x_α – относительная концентрация α -го элемента в химической формуле соединения. Например, для ферритмагнетика типа берлинская лазурь, общая химическая формула которого есть $(Ni_{y_2}Mn_{y_3}Fe_{y_4})_{1.5}[Co_1(CN)_6]H_2O$, имеем $x_1 = 1$, $x_2 + x_3 + x_4 = 3/2$. Намагниченность подрешеток, отнесенная к одной формульной единице, может быть представлена формулой

$$\vec{M}_\alpha = -x_\alpha g_\alpha \mu_B \langle \vec{S}_\alpha \rangle, \quad (2)$$

где g_α , S_α – g -фактор и спин α -го элемента.

Представим гамильтониан (1) в виде

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} \vec{S}_i \langle \vec{S}_j \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} \langle \vec{S}_i \rangle \langle \vec{S}_j \rangle + \sum_i g_i \mu_B \vec{B} \vec{S}_i + \sum_i \hat{K}_i(\vec{S}_i) + \hat{V}, \quad (3)$$

где

$$\hat{V} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} (\vec{S}_i - \langle \vec{S}_i \rangle) (\vec{S}_j - \langle \vec{S}_j \rangle), \quad (4)$$

$\langle S_i \rangle$ – среднее значение спина в i -м узле, которое будет определено ниже.

Используя приближение среднего поля, т.е. наинизшее приближение по \hat{V} , и термодинамическую теорию возмущений по \hat{K}_i , свободную энергию системы можно представить в виде

$$\mathcal{F} = -NT \sum_{\alpha=1}^n \ln Z_{\alpha} + \frac{N}{2} \sum_{\alpha,\beta} J_{\alpha\beta} x_{\alpha} x_{\beta} \langle \vec{S}_{\alpha} \rangle \langle \vec{S}_{\beta} \rangle + N \sum_{\alpha,l,m} x_{\alpha} K_{2l\alpha}^m Y_{2l}^m(\vec{\gamma}_{\alpha}), \quad (5)$$

где $Z_{\alpha}(h_{\alpha})$ – статистическая сумма α -й подрешетки, отнесенная к одному иону, h_{α} – среднее поле, действующее на α -й ион, со стороны других ионов, $\vec{\gamma}_{\alpha}$ – единичный вектор, направленный вдоль магнитного момента α -й подрешетки, $Y_{2l}^m(\vec{\gamma})$ – сферические гармоники, $K_{2l\alpha}^m$ – константы анизотропии α -й подрешетки, которые являются известными функциями намагниченности; суммирование ведется по подрешеткам, т.е. от 1 до n , N – число молекул в единице объема кристалла. Для d -ионов при суммировании $l = 1, 2, m = -2l \dots 2l$. Среднее поле h_{α} определяется формулой

$$\vec{h}_{\alpha} = \vec{B} - \frac{1}{g_{\alpha} \mu_B} \sum_{\beta=1}^n J_{\alpha\beta} x_{\beta} \langle \vec{S}_{\beta} \rangle \equiv \vec{B} + \vec{b}_{\alpha}, \quad (6)$$

где b_{α} – молекулярное поле, действующее на α -й ион.

Пусть $|B/b_{\alpha}| \equiv \epsilon \ll 1$, тогда можно считать, что неколлинеарность спинов, индуцированная внешним полем, является поправкой порядка ϵ , поэтому

$$\vec{M}_{\alpha} \equiv M_{\alpha}(T) \vec{\gamma}_{\alpha} = M_{\alpha}(T) \eta_{\alpha} \vec{n} + O(\epsilon), \quad (7)$$

где \vec{n} – единичный вектор, направленный вдоль "вектора антиферромагнетизма" системы. Последний можно ввести следующим образом. Мы полагаем, что при $\vec{B} = 0$ магнетик представляет собой коллинеарный ферримагнетик. Это означает, что магнитные моменты подрешеток при произвольной температуре можно подразделить на две подсистемы, внутри каждой из которых все спины параллельны, а между подсистемами имеет место антипараллельность спинов. Тогда вектор антиферромагнетизма \vec{L} можно определить как

$$\vec{L} = \sum_{\alpha} \eta_{\alpha} \vec{M}_{\alpha}, \quad (8)$$

где $\eta_\alpha = +1(-1)$ для подрешеток, принадлежащих к "большой" ("меньшей") подсистеме. Набор величин η_α изменяется скачком при переходе через точку компенсации, и это согласуется с хорошо известным фактом, что точка компенсации представляет собой точку фазового перехода первого рода. Определения "большой" и "меньшей" относятся, естественно, к суммарному магнитному моменту подсистем¹.

Разложим среднее поле h_α и Z_α по ϵ .

$$h_\alpha = b_\alpha \left[1 - \frac{2\vec{n}\vec{B}}{b_\alpha} + \left(\frac{B}{b_\alpha}\right)^2 \right]^{1/2} \approx$$

$$b_\alpha - (\vec{n}\vec{B}) - \frac{(\vec{n}\vec{B})^2}{2b_\alpha} - \frac{3 \cdot 1}{3!} \frac{(\vec{n}\vec{B})^3}{b_\alpha^2} - \frac{5}{8} \frac{(\vec{n}\vec{B})^4}{b_\alpha^3} + \dots \quad (9)$$

$$-NTZ_\alpha = -\int_0^{h_\alpha} M_\alpha(x)dx \approx -\int_0^{b_\alpha} M_\alpha(x)dx - M_\alpha(h_\alpha - b_\alpha) + \dots, \quad (10)$$

где $M_\alpha = M_\alpha(b_\alpha, T)$ - определенная выше (7) равновесная намагниченность α -подрешетки при B_0 .

Подставляя (9), (10) в (5), получим²

$$\mathcal{F} = -M_{s0}(\vec{n}\vec{B}) + \frac{\chi_2}{2}(\vec{n}\vec{B})^2 + \frac{\chi_3}{3}(\vec{n}\vec{B})^3 + \frac{\chi_4}{4}(\vec{n}\vec{B})^4 + K_t(\vec{n}) + \text{const}, \quad (11)$$

где

$$M_{s0} = \sum_\alpha (M_\alpha \eta_\alpha),$$

$$\chi_2 = \sum_\alpha \frac{M_\alpha}{b_\alpha},$$

$$\chi_3 = \frac{3}{2} \sum_\alpha \frac{\eta_\alpha M_\alpha}{b_\alpha^2}, \quad (12)$$

$$\chi_4 = \frac{5}{2} \sum_\alpha \frac{M_\alpha}{b_\alpha^3}.$$

¹Пользуясь терминологией, принятой в англоязычной литературе, можно было бы определить вектор \vec{n} как единичный вектор, направленный против "staggered field" системы, а вектор \vec{L} - как "staggered magnetisation".

²Здесь учтены лишь слагаемые, пропорциональные степеням $(\vec{n}\vec{B})^k$, $k = 1, 2, 3, 4$. Пренебрегаются также слагаемыми, которые пропорциональны $\partial M_\alpha / \partial h_\alpha$, $\partial^2 M_\alpha / \partial h_\alpha^2$, $\partial^3 M_\alpha / \partial h_\alpha^3$ (см. (10)), учет которых не влияет на структуру формулы (11), но усложняет формулы (12) для χ_α .

Выше мы рассмотрели случай, когда энергия анизотропии в гамильтониане (1) является одноионной. Очевидно, что это ограничение не является принципиальным. Теория естественно обобщается на случай, когда в гамильтониане (1) нужно учитывать анизотропию обменных взаимодействий. Рассмотрим кратко этот вопрос на примере d -ионов с синглетным основным состоянием. Примерами таких d -ионов, к которым особенно хорошо применимы эти представления, являются ионы Fe^{3+} и Mn^{2+} (для основного состояния этих ионов $L = 0$). Такая ситуация характерна также для d -ионов, находящихся в достаточно сильном кристаллическом поле (примером может служить Cr^{3+} в октаэдрическом окружении и некоторые другие). Кристаллическое поле в этом случае снимает орбитальное вырождение d -иона ("замораживает" орбитальный момент). Учет спин-орбитального взаимодействия по теории возмущений дает небольшую анизотропную добавку к обменному спин-гамильтониану для ионов, находящихся в позициях i и j , которая имеет вид [6]

$$\Delta \mathcal{H}_{exch}^{ij} = d_{rs} S_r^i S_s^j, \quad (13)$$

где, как обычно, предполагается суммирование по совпадающим индексам, тензор d_{rs} определяется локальной симметрией i, j - ионов, а его величина имеет порядок $J_{ij}(\lambda/\Delta E)^2$, λ - параметр спин-орбитального взаимодействия, ΔE - характерная энергия, отделяющая основное состояние от возбужденных уровней.

При усреднении анизотропного обменного гамильтониана (13) по основному состоянию и после суммирования по i и j возникает зависящая от \vec{n} добавка (обменной природы) к энергии анизотропии:

$$\Delta K = D_{\alpha\beta} n_\alpha n_\beta, \quad (14)$$

причем вид тензора $D_{\alpha\beta}$ определяется конкретной симметрией кристалла. В частности, этот тензор может быть антисимметричным (содержать антисимметричные компоненты, соответствующие обмену Дзялошинского-Мория). Несмотря на то, что вид обменного спин-гамильтониана сильно изменяется при переходе к d -ионам, у которых основное состояние является орбитально вырожденным, тем не менее основной результат (14) сохраняется, хотя, вообще говоря, конкретная зависимость энергии анизотропии от \vec{n} может быть и более сложной, т.е. включать инварианты более высоких порядков по \vec{n} . С такой ситуацией мы встречаемся, например, в соединениях, включающих в себя ионы Co^{2+} , Fe^{2+} (и некоторые другие) в позициях кубической симметрии.

Итак, в данной работе выведен термодинамический потенциал многоподрешеточного ферромагнетика (11), который зависит только от одной векторной переменной, в качестве которой выступает единичный вектор \vec{n} (т.е. потенциал зависит от двух угловых

переменных θ и ϕ), и содержит всю необходимую информацию для определения кривых намагниченности и H - T фазовых диаграмм многоподрешеточного ферримагнетика в области полей меньше характерного обменного поля в зависимости от ориентации магнитного поля относительно оси симметрии системы.

Работа поддержана РФФИ (проект N 99-02-17830) и МНТП (97-1071).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Белов К. П., Звездин А. К., Кадомцева А. М., Левитин Р. З. Ориентационные переходы в редкоземельных магнетиках. М., Наука, 1979, с. 317.
- [2] Zvezdin A. K. Field-induced Phase Transitions in Ferrimagnets, in: Handbook of Magnetic Materials, Ed. by K.H.J. Buschow, Elsevier Science B. V., Amsterdam, vol. 9 (1995).
- [3] Ohkoshi S. et al. Phys. Rev. Lett., **82**(6), 1385 (1999).
- [4] Ohkoshi S. et al. Phys. Rev. B, **56**(18), 11642 (1997).
- [5] Zvezdin A. K. and Matveev V. M. ЖЭТФ, **62**, 260 (1972).
- [6] Звездин А. К., Матвеев В. М., Мухин А. А., Попов А. И. Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах. М., Наука, 1985, с. 294.

Институт общей физики РАН

Поступила в редакцию 23 января 2001 г.