

Изоструктурный магнитный фазовый переход и магнитокалорический эффект в изинговском антиферромагнетике

Г.Ю. Лаванов¹, В.М. Калита^{2,3}, В.М. Локтев^{3,4}

¹Национальный авиационный университет, пр. Космонавта Комарова, 1, г. Киев, 03058, Украина

²Институт физики НАН Украины, пр. Науки, 46, г. Киев, 03028, Украина

E-mail: vmkalita@ukr.net

³Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт»
пр. Победы, 37, г. Киев, 03056, Украина

⁴Институт теоретической физики им. Н.Н. Боголюбова НАН Украины
ул. Метрологическая, 14, б, г. Киев, 03680, Украина

Статья поступила в редакцию 24 марта 2014 г., после переработки 24 апреля 2014 г.

опубликована онлайн 21 июля 2014 г.

Показано, что в изинговском антиферромагнетике индуцированный внешним магнитным полем изоструктурный магнитный фазовый переход I рода между антиферромагнитными фазами с разной величиной вектора антиферромагнетизма может быть связан с энтропией. Получено, что в зависимости от температуры скачок энтропии, и соответствующее ему тепловыделение, в точке фазового перехода I рода может изменить знак. В низкотемпературной области метамагнитного фазового перехода I рода скачок энтропии положительный, а в области тройной точки и при изоструктурном магнитном фазовом переходе скачок энтропии отрицательный.

Показано, що в ізінгівському антиферромагнетикі індукований зовнішнім магнітним полем ізоструктурний магнітний фазовий перехід I роду між антиферромагнітними фазами з різною величиною вектора антиферромагнетизма може бути пов'язаний з ентропією. Отримано, що в залежності від температури стрибок ентропії, і відповідне йому тепловиділення, в точці фазового переходу I роду може змінити знак. В низькотемпературній області метамагнітного фазового переходу I роду стрибок ентропії додатний, а в області потрійної точки і при ізоструктурному магнітному фазовому переході стрибок ентропії від'ємний.

PACS: **75.10.-b** Общая теория и модели магнитного упорядочения;

75.30.Kz Магнитные фазовые границы (включая классические и квантовые магнитные переходы, метамагнетизм и т.д.)

75.30.Sg Магнитокалорический эффект, магнитное охлаждение;

75.30.Gw Магнитная анизотропия;

75.50.Ee Антиферромагнетики.

Ключевые слова: изинговский антиферромагнетик, изоструктурный магнитный фазовый переход, магнитокалорический эффект.

1. Введение

Двухподрешеточный изинговский антиферромагнетик (АФМ) относится к одной из немногих магнитных систем, в которой происходят фазовые переходы (ФП) I рода (ФП-I) с конечным и не малым в его точке изме-

нением параметра порядка [1,2]. В изинговском АФМ внешнее магнитное поле индуцирует ФП от АФМ состояния с антипараллельной ориентацией спинов в подрешетках к парамагнитному (ПМ) состоянию, в котором спины параллельны и одинаковы по величине. Такой ФП можно отнести к метамагнитному [3–5], од-

нако следует отметить, что под метамагнитным ФП часто имеют ввиду ориентационный ФП от антипараллельной к параллельной ориентации спинов подрешеток в одноосных АФМ со слабым межподрешеточным обменом, меньшим энергии анизотропии [6–9]. В них намагниченность подрешетки, направленная против магнитного поля, целиком, с сохранением дальнего магнитного порядка в этой подрешетке (т.е. когерентно), опрокидывается к ориентации, параллельной полю [6–11]. Изинговский АФМ не является слабо анизотропным [12–14], а потому в нем не происходит когерентного вращения спинов подрешеток при метамагнитном ФП. В изинговском АФМ такой ФП происходит путем разрушения магнитного порядка в подрешетке, спин которой исходно направлен против поля, а затем в ней формируется новый порядок со средним спином, направленным вдоль поля. Этот процесс происходит при температурах, ниже температуры Нееля T_N , когда изменение среднего спина подрешетки нельзя считать малым по величине, и оно по порядку величины сравнимо с намагниченностью насыщения [15].

Ранее для описания ФП в изинговском АФМ В.Г. Барьяхтаром и др. была применена теория Ландау и было показано, что магнитное поле может индуцировать в нем изоструктурный магнитный ФП-I между двумя АФМ состояниями [16]. При таком ФП-I изменения магнитной структуры не происходит, а изменяются величины параметра порядка [17–19]. В изинговском АФМ при изоструктурном магнитном ФП в магнитном поле изменяется величина вектора АФМ от состояния с его большой величиной до состояния с меньшей величиной. В феноменологической теории возникновение изоструктурного ФП объясняется наличием в потенциале Ландау слагаемых с 8-ой и более высокими степенями параметра порядка [18]. При этом принципиально важной является природа столь сильной нелинейности магнитной системы. Трудно предполагать, что в реальном магнетике, наряду с парными билинейными обменными взаимодействиями, присутствуют еще и межузельные взаимодействия четвертой, шестой и выше степеней по спину, которые должны быть сопоставимы с величинами билинейного обмена, хотя такое приближение иногда используется, и в некоторых случаях оно может быть важным, см. например [20–23].

При описании в изинговском АФМ изоструктурного магнитного ФП в работе [16] учитывались только билинейные по спину взаимодействия. При этом оказалось, что в ней при использовании теории ФП Ландау все коэффициенты разложения потенциала Ландау зависят от параметров билинейного обмена. Из этого может сложиться впечатление, что именно с билинейным обменом связана столь сильная нелинейность модели. В настоящей статье нами будет показано, что изоструктурный ФП в изинговском АФМ связан прежде

всего с энтропийным вкладом в свободную энергию. Получены полевые зависимости энтропии и исследованы изменения и скачки величины энтропии при скачкообразном ФП-I и непрерывном ФП II рода (ФП-II), которые в изинговском АФМ индуцирует внешнее магнитное поле.

Изменение энтропии при намагничивании АФМ сопровождается при этом магнитокалорическим эффектом, который может быть гигантским [24–27]. Открытие этого эффекта, в том числе и в сильно анизотропных изинговских АФМ [28], требует внимательного изучения термодинамических свойств и ФП в таких магнитных системах. Мы попытаемся показать, что в случае изоструктурного магнитного ФП в изинговском АФМ следует ожидать аномального скачка энтропии, который изменяет знак в области трикритической точки.

2. Свободная энергия и уравнение состояния

Рассмотрим двухподрешеточный изинговский АФМ в классическом приближении [12–14,16], приняв проекции спинов узлов решетки равными $s_z = \pm 1$. Магнитное поле направим вдоль оси анизотропии $H \parallel z$. Гамильтониан запишем в виде

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}_\alpha \mathbf{m}_\alpha} I_{\mathbf{n}_\alpha \mathbf{m}_\alpha} s_{\mathbf{n}_\alpha}^z s_{\mathbf{m}_\alpha}^z + \sum_{\mathbf{n}_\alpha \mathbf{m}_\beta} I_{\mathbf{n}_\alpha \mathbf{m}_\beta} s_{\mathbf{n}_\alpha}^z s_{\mathbf{m}_\beta}^z - \sum_{\mathbf{n}_\alpha \mathbf{m}_\beta} H (s_{\mathbf{n}_\alpha}^z + s_{\mathbf{m}_\beta}^z), \quad (1)$$

где $\alpha, \beta = 1, 2$ нумеруют подрешетки, а \mathbf{n} и \mathbf{m} — узлы. Первой суммой обозначен ферромагнитный внутриподрешеточный обмен с константой $I_{\mathbf{n}_\alpha \mathbf{m}_\alpha} > 0$, второй — межподрешеточный ($\alpha \neq \beta$) АФМ обмен с константой $I_{\mathbf{n}_\alpha \mathbf{m}_\beta} > 0$, третьей — зеемановский вклад.

Термодинамическая энергия взаимодействия системы в расчете на одну ячейку может быть записана как

$$E = -\frac{1}{2} I_1 (s_1^2 + s_2^2) + I_2 s_1 s_2 - H (s_1 + s_2), \quad (2)$$

где s_j — средний спин j -ой подрешетки, I_1 — обмен для случая учета только ближайших соседей $I_1 = z_{n_\alpha m_\alpha} I_{n_\alpha m_\alpha}$, где $z_{n_\alpha m_\alpha}$ — число ближайших соседей внутри подрешетки, I_2 — константа обмена для случая учета только ближайших соседей, равная $I_2 = z_{n_\alpha m_\beta} I_{n_\alpha m_\beta}$, где $z_{n_\alpha m_\beta}$ — число ближайших соседей из другой подрешетки.

Будем считать, что $H > 0$, средний спин s_1 направлен вдоль оси z , а ориентация s_2 исходно в $H = 0$ направлена противоположно. При $T = 0$ в системе возможны только два состояния: АФМ с энергией $E_{AFM} = -I_1 - I_2$ и ПМ с энергией $E_{PM} = -I_1 + I_2 - 2H$. Эти энергии равны в поле $H_{cr} = I_2$, которое отвечает точке ФП-I из АФМ в ПМ. При $T = 0$ этот ФП является след-

ствием конкуренции зеемановской энергии и АФМ обмена. При конечных температурах условия ФП существенно изменяются.

Выражение свободной энергии Гиббса $F = E - T\sigma$, где T — температура, σ — энтропия кристалла. В одноузельном приближении она имеет вид

$$\sigma = -\sum_{\alpha,i} p_{\alpha}^i \ln p_{\alpha}^i, \quad (3)$$

где p_{α}^i — вероятности состояний узла в приближении среднего поля (3), а $i = \pm 1$. Для вероятностей выполняется условие нормировки $p_{\alpha}^{+1} + p_{\alpha}^{-1} = 1$, а $s_{\alpha} = p_{\alpha}^{+1} - p_{\alpha}^{-1}$. Кажется бы, выражение для энтропии приведено для случая $S = 1$ и в нее должно давать вклад состояние с проекцией $s_z = \pm 1$. На самом деле это не так, и в любом изинговском магнетике нижайшим независимо от величины спина S ионов является дублет с $s_z = \pm S$, а остальные состояния (как правило, в силу действия анизотропных взаимодействий) оказываются намного выше и для температур, не слишком превышающих обменные параметры, в первом приближении могут быть опущены. Другими словами, обозначение соответствующих состояний как имеющих проекции $s_z = \pm 1$, в известной мере, условно и никак не отражается на последующих выкладках.

Запишем теперь свободную энергию:

$$F = -\frac{1}{2}I_1(s_1^2 + s_2^2) + I_2s_1s_2 - H(s_1 + s_2) + T \sum_{\alpha} (p_{\alpha}^{+1} \ln p_{\alpha}^{+1} + p_{\alpha}^{-1} \ln p_{\alpha}^{-1}). \quad (4)$$

Температура Нееля, получаемая из свободной энергии (4), $T_N = I_1 + I_2$. Как и в [16], перейдем к безразмерной температуре $\tau = T/T_N$, безразмерным параметрам $\kappa = I_1/T_N$, $h = H/T_N$ и $f = F/T_N$. Кроме этого, перепишем энтропию в виде функции от величины средних спинов. В результате, найдем выражение

$$f = -\frac{1}{2}\kappa(s_1^2 + s_2^2) + (1-\kappa)s_1s_2 - h(s_1 + s_2) + \tau \sum_{\alpha} \left(\frac{1+s_{\alpha}}{2} \ln \frac{1+s_{\alpha}}{2} + \frac{1-s_{\alpha}}{2} \ln \frac{1-s_{\alpha}}{2} \right). \quad (5)$$

Дифференцируя его по параметрам порядка s_1 и s_2 , получим уравнения

$$\frac{\partial f}{\partial s_1} = -\kappa s_1 + (1-\kappa)s_2 - h + \frac{\tau}{2} \ln \frac{1+s_1}{1-s_1} = 0, \quad (6)$$

$$\frac{\partial f}{\partial s_2} = -\kappa s_2 + (1-\kappa)s_1 - h + \frac{\tau}{2} \ln \frac{1+s_2}{1-s_2} = 0. \quad (7)$$

Из-за логарифмической особенности эта система уравнений является трудно решаемой в интересующей нас низкотемпературной области, где величины s_{α} могут быть близкими к своим предельным значениям.

3. Использование теории Ландау фазовых переходов

Свободную энергию (5) можно разложить в ряд по малым s_{α} [29], или в степенной ряд по малым проекциям намагниченности $m = (s_1 + s_2)/2$ и вектора антиферромагнетизма $l = (s_1 - s_2)/2$. Однако при низких температурах разложение в ряд по малым s_{α} или же по малым m и l применять нельзя. Действительно, уже при $T \sim T_N/2$ спонтанная величина вектора АФМ оказывается близкой к насыщению и в этом случае из разложения по s_{α} не удастся более или менее точно определить даже положение критических точек [15].

В.Г. Барьяхтаром и др. в работе [16] свободную энергию (5) разлагали в ряд по m и l относительно их значений на границе устойчивости ПМ фазы, т.е. относительно точки с $l_0 = 0$ и $m_0 \neq 0$. В таком разложении был получен потенциал Ландау до 8-й степени по АФМ вектору и он имеет вид

$$f(l) = f(m_0) + \frac{1}{2}a_1l^2 + \frac{1}{4}a_2l^4 + \frac{1}{6}a_3l^6 + \frac{1}{8}a_4l^8, \quad (8)$$

где

$$a_1 = \frac{2\sqrt{1-\tau}}{\tau(1-\kappa)}(h-h_0), \quad a_2 = \frac{2\tau_c(1+\kappa(\tau-4))}{3\tau^2\kappa(1-\kappa)},$$

$$a_3 = \frac{4}{45} \frac{8\kappa-3}{\tau^4(1-\kappa)}, \quad a_4 = \frac{64}{2835} \frac{5-12\kappa}{\tau^6(1-\kappa)}, \quad (9)$$

где h_0 — поле границы устойчивости ПМ фазы, а m_0 — соответствующая этому полю ее намагниченность.

Из (9) следует, что при $\tau \rightarrow 0$ величины коэффициентов в потенциале Ландау стремятся к бесконечности, и возникает проблема структурной неустойчивости [18,19], а также видно, что коэффициенты в (8) могут быть как положительными, так и отрицательными, что, согласно феноменологической теории ФП [18,19], может стать причиной изоструктурного ФП. Смена знака коэффициента a_3 перед слагаемым 6-ой степени по l в потенциале Ландау (8) происходит при $\kappa < 3/8$, именно при таком соотношении констант обмена становится возможным изоструктурный магнитный ФП [11,12,16]. Если же $\kappa > 3/8$, то в системе будет наблюдаться только метамагнитный ФП-I из АФМ в ПМ фазу в связи с изменением знака a_2 .

Если разлагать f по малым s_{α} , то коэффициенты разложения при четвертой и более высокой степеням по s_{α} будут прямо пропорциональны величине τ , и они характеризуют вклад в потенциал Ландау только от энтропии. При этом в разложениях (8), (9) коэффициенты сложным образом зависят как от температуры, так и от параметра κ , поэтому по потенциалу Ландау (8) трудно судить о том, с чем связано возникновение изоструктурного магнитного ФП в изинговском АФМ — с энтропией или взаимодействием.

Таким образом, несмотря на предсказание феноменологической теорией Ландау изоструктурного магнитного ФП в изинговском АФМ, для выяснения его природы и температурных особенностей необходим анализ точных решений уравнений состояния.

4. Решения уравнений состояния

Проанализируем полевые зависимости решений уравнений (6), (7) при $\kappa > 3/8$. Для примера на рис. 1 показан ход решений $s_1(h)$ и $s_2(h)$ для выбранного нами произвольно значения $\kappa = 0,6$. На рис. 1 приведены расчеты для трех значений температуры $\tau < 1$, при которых иллюстрируются основные характерные особенности полевых зависимостей уравнений состояний. Видно, что существуют два типа решений: ПМ $s_1(h) = s_2(h)$, в котором обе проекции средних спинов подрешеток положительны и непрерывно возрастают от нулевого значения до предельного в бесконечном поле; АФМ решение, в котором $s_1(h) \neq s_2(h)$. Видно, что при высоких температурах (например, $\tau = 0,8$) величина $s_1(h)$ сначала возрастает, а затем резко падает при подходе к точке пересечения с ПМ решением. Величина $s_2(h)$ сначала отрицательна, затем меняет знак и подходит к точке пересечения с ПМ решением. В точке пересечения АФМ решения с ПМ намагниченность этих обоих состояний одинакова. Поведение средних спинов подрешеток при $\tau = 0,8$ отвечает случаю непрерывного ФП-II из АФМ состояния в ПМ.

При $\tau = 0,38$ и $\tau = 0,56$ полевые зависимости решений, отвечающих АФМ состоянию, принципиально изменяется. По ходу $s_2(h)$ видно, что эта зависимость имеет S-образный вид. При этом в зависимости $s_2(h)$ имеются две точки, в которых производная $ds_2/dh \rightarrow \infty$. Это точки потери устойчивости. Точка, в которой ход $s_2(h)$ сворачивает в область меньших полей, отвечает

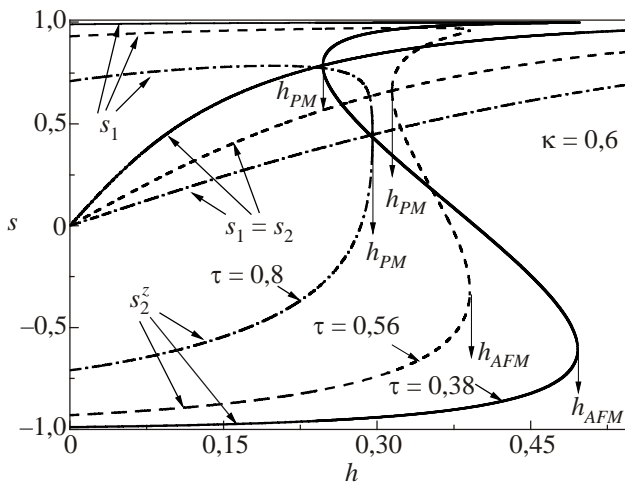


Рис. 1. Полевые зависимости решений уравнений состояния для $\kappa = 0,6$, построенные для различных температур, τ : 0,38 (сплошные линии), 0,56 (пунктир), 0,8 (штрихпунктир).

границе устойчивости АФМ фазы, поле которой обозначим h_{AFM} . Левая критическая точка для $s_2(h)$ пересекается с ПМ решением и отвечает границе устойчивости этого состояния, поле которой обозначим h_{PM} . Анализируя тем же образом решения уравнений состояния для всех температур, можно построить температурные зависимости критических полей $h_{AFM}(\tau)$ и $h_{PM}(\tau)$. Отметим, что $s_1(h)$ также имеет S-образный вид, но до поля h_{AFM} величина этой проекции почти не отличается от насыщенного значения, лишь слабо уменьшается при приближении к критическому полю. В области неустойчивого решения и после величина проекции спина первой подрешетки также практически не изменяется. Как и в случае высокотемпературного непрерывного ФП между АФМ и ПМ состояниями, при низких температурах решения $s_1(h)$ и $s_2(h)$ смыкаются, но оно не отвечает ПМ решению, а имеет много большую намагниченность и неустойчиво, а ФП-I из АФМ фазы в ПМ фазу происходит в поле, меньшем поля смыкания решений $s_1(h)$ и $s_2(h)$.

На рис. 2 приведен пример численного решения уравнений состояния, когда $\kappa < 3/8$ (для примера взято $\kappa = 0,26$). Согласно теории Ландау (см. (9)), в этом случае может происходить изоструктурный ФП.

Для более высокой температуры ($\tau = 0,27$) с ростом поля величина $s_2(h)$ непрерывно уменьшается, затем изменяет знак, а ее величина возрастает до точки схлопывания с зависимостью $s_1(h)$, где переходит в ПМ решение $s_1(h) = s_2(h)$.

Уже при незначительном понижении температуры до $\tau = 0,26$ зависимость $s_2(h)$ на рис. 2 имеет возвратный участок, ограниченный полями, в которых $ds_2/dh \rightarrow \infty$ в h_{AFM}^R (правая точка) и в h_{AFM}^L (левая точка). Однако при $\kappa = 0,26$ решения $s_1(h)$ и $s_2(h)$ схлопываются в точке, через которую проходит ПМ решение, причем поле схлопывания по величине ока-

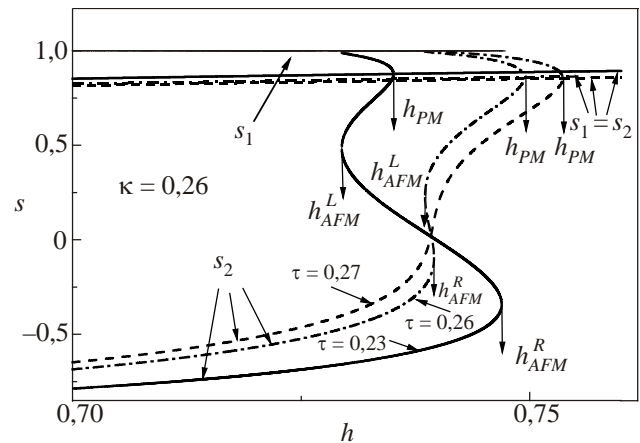


Рис. 2. Полевые зависимости решений уравнений состояния для $\kappa = 0,26$, построенные для для различных температур, τ : 0,27 (сплошные линии), 0,26 (пунктир), 0,23 (штрихпунктир).

зывается больше границы устойчивости АФМ фазы h_{AFM}^R . Поэтому для $\tau = 0,26$ точка схлопывания решений $s_1(h)$ и $s_2(h)$ отвечает точке h_{PM} границы устойчивости ПМ состояния и она является точкой ФП-II между АФ и ПМ фазами. В отличие от кривых на рис. 1, на рис. 2 видно, что при $\tau = 0,26$ и $\tau = 0,23$ особая точка h_{AFM}^L решения $s_2(h)$, в которой $ds_2/dh \rightarrow \infty$, не пересекается с ПМ решением. Это означает, что кроме h_{AFM}^R , точка h_{AFM}^L может быть еще одной границей устойчивости АФМ фазы, $h_{AFM}^L < h_{AFM}^R$.

Таким образом, при $\tau = 0,26$ поле $h_{PM} > h_{AFM}^R$, поэтому в интервале полей $[h_{AFM}^L, h_{AFM}^R]$ может происходить ФП-I из АФМ состояния с меньшим значением АФМ вектора в АФМ состоянии с большим его значением. Другими словами, речь идет о ФП-I между состояниями одинаковой магнитной симметрии. В феноменологической теории [18,19] такие ФП называют изоструктурными.

При более низкой температуре, например при $\tau = 0,23$, как на рис. 2, выполняются неравенства $h_{AFM}^L < h_{PM} < h_{AFM}^R$, потому определить тип ФП можно только, сравнивая энергии решений, что будет сделано ниже.

Итак, из полевых зависимостей решений уравнений состояния имеем, что в магнитном поле в двухподрешеточном изинговском АФМ с билинейным обменом возможны два типа ФП-I: метамагнитный ФП, между АФМ и ПМ состояниями, и изоструктурный магнитный ФП между АФМ состояниями с разными значениями АФМ вектора.

ФП-I сопровождается гистерезисом при намагничивании. При этом петли гистерезиса для метамагнитного ФП отличаются от петель гистерезиса для изоструктурного ФП. На рис. 3 для примера показаны кривые намагниченности в случае $\kappa = 0,6$, когда в системе реализуется только метамагнитный ФП, и для случая $\kappa = 0,26$, когда возможен и изоструктурный магнитный ФП.

Отличия петель гистерезиса на рис. 3(а) и 3(б) связаны с описанными выше свойствами решений уравнений состояний. На рис. 3(а) показан случай метамагнитного ФП, гистерезис которого лежит в интервале полей $[h_{PM}, h_{AFM}^R]$. На прямом ходе поля в точке h_{AFM}^R магнитная восприимчивость стремится к бесконечности

$$\left. \frac{dm(h)}{dh} \right|_{h_{AFM}^R} \rightarrow \infty.$$

А на обратном ходе поля в точке h_{PM} она испытывает разрыв [11,12]. На рис. 3(б) показаны петли гистерезиса при изоструктурном ФП. На них магнитная восприимчивость стремится к бесконечности как при прямом, так и обратном ходе, поскольку гистерезис в этом случае ограничен интервалом полей $[h_{AFM}^L, h_{AFM}^R]$. Излом в зависимости $m(h)$ наблюдается при обратном ходе в точках h_{PM} .

Таким образом, анализ полевых зависимостей решений уравнений состояний показывает, что индуцированные магнитным полем ФП-I из АФМ в ПМ или изоструктурный ФП нельзя ниже трикритической точки рассматривать как ФП с малым изменением величины параметра порядка. А это означает, что вид фазовой диаграммы и температурные зависимости $h_{cr}(\tau)$ поля ФП-I в изинговском АФМ не могут быть получены с использованием приближенного описания теории фазовых переходов Ландау, которая в данном случае может претендовать лишь на качественное соответствие с точным решением.

5. Фазовая диаграмма

Учитывая, что для анализа магнитокалорического эффекта важными являются величина скачка намагниченности в точке ФП-I и температурная производная критического поля h_{cr} , рассмотрим более детально особенности фазовой диаграммы изинговского АФМ во внешнем магнитном поле.

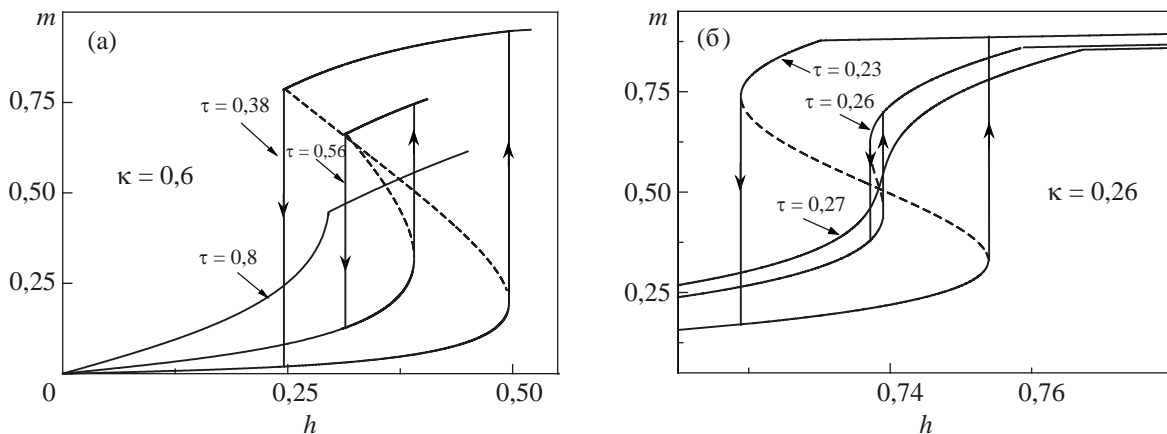


Рис. 3. Гистерезис намагниченности при $\kappa : 0,6$ (а) и $0,26$ (б) при разных значениях температуры.

Линии устойчивости фаз найдем из совместного решения уравнений состояний и обращения в нуль определителя матрицы Гессе, построенной из вторых производных свободной энергии f по параметрам порядка s_1 и s_2 .

В ПМ состоянии определитель матрицы Гессе обращается в нуль, когда $s_1 = s_2 = \pm\sqrt{1-\tau}$. Подставляя эти значения в уравнения состояния, найдем выражение для границы устойчивости ПМ фазы:

$$h_{PM}(\tau) = (1-2\kappa)\sqrt{1-\tau} + \frac{\tau}{2} \ln\left(1 + \frac{2\sqrt{1-\tau}}{1-\sqrt{1-\tau}}\right). \quad (10)$$

Для АФМ состояния $s_1 \neq s_2$ равенство нулю определителя матрицы Гессе дает уравнение

$$s_2^2 = 1 - \frac{\tau(\tau - \kappa + \kappa s_1^2)}{\kappa + (1-s_1^2)(1-2\kappa)}. \quad (11)$$

Теперь, решая совместно уравнения (6), (7) и (11) относительно неизвестных величин двух спинов и третьей неизвестной величины — магнитного поля, найдем значения критического поля границ устойчивости АФМ фазы. Заметим, что численные решения системы (6), (7), (11) дают такие же самые критические поля, что были получены выше из особенности производной ds_2/dh .

На рис. 4 показан ход кривых полевой зависимости для свободной энергии, которые получены при подстановке в (5) решений уравнений (6) и (7) для обсуждаемого выше примера решений с $\kappa = 0,26$ и при тех же самых температурах, как и на рис. 2. Видно, что при температуре $\tau = 0,27$ наблюдается непрерывный ФП-II из АФМ в ПМ фазу. В точке h_{PM} ФП величины спинов подрешеток изменяются непрерывно, а энергии обеих фаз одинаковы.

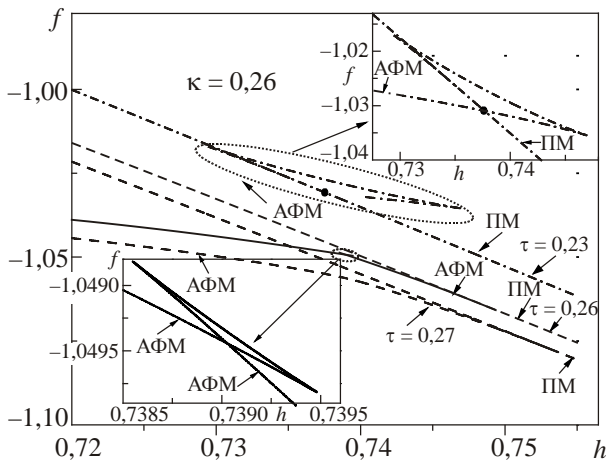


Рис. 4. Полевые зависимости свободной энергии при $\kappa = 0,6$ для безразмерных температур τ : 0,23 (штрихпунктир), 0,26 (сплошная), 0,27 (штрихованная).

При $\tau = 0,26$ ход свободной энергии становится более сложным. При вводе поля до точки $h < h_{cr}^{iso}$ изоструктурного ФП меньшую энергию имеет АФМ состояние, затем при $h > h_{cr}^{iso}$ меньшую энергию имеет другое АФМ состояние с меньшим значением АФМ вектора. При этом в точке h_{cr}^{iso} энергии обеих АФМ фаз равны (см. нижнюю вставку на рис. 4), но в поле $h = h_{cr}^{iso}$ величины параметров порядка изменяются скачком. Далее с ростом поля в точке $h = h_{PM}$ происходит ФП-II из АФМ состояния в ПМ состояние.

При еще большем понижении температуры, например при $\tau = 0,23$, снова происходит изменение хода полевой зависимости свободной энергии. При росте поля до точки $h < h_{cr}^{(met)}$ метамагнитного ФП меньшую энергию имеет АФМ состояние, затем, при $h > h_{cr}^{(met)}$, меньшую энергию имеет ПМ состояние (см. верхнюю вставку). При этом в точке $h = h_{cr}^{(met)}$ энергии АФМ и ПМ фаз равны, а величины параметров порядка изменяются скачком, что отвечает метамагнитному ФП-I.

На рис. 5 приведена фазовая диаграмма изинговского АФМ, построенная для случая $\kappa = 0,6$ (большее $3/8$). Изображены полевые зависимости $h_{PM}(\tau)$, $h_{AFM}^R(\tau)$ и $h_{cr}^{(met)}(\tau)$. На вставке рис. 5 показаны эти линии в области ФП-I. Трикритическая точка τ_{tcr} удовлетворяет равенству $h_{PM}(\tau_{tcr}) = h_{AFM}^R(\tau_{tcr}) = h_{cr}^{(met)}(\tau_{tcr})$. Выше ее по температуре будет только непрерывный ФП-II, линия которого упирается в трикритическую точку. Имеем также, что линия ФП-I не имеет перегиба, как в работе [16] и подобна приведенной в [14]. Кроме этого, точка τ_{tcr} , в которой сходятся границы устойчивости АФМ и ПМ фаз, лежит правее максимума полевой зависимости $h_{PM}(\tau)$. При $\tau \rightarrow 0$ имеем, что поле $h_{PM}(\tau = 0) = 1 - 2\kappa$, и оно оказывается отрицательным, тогда как $h_{AF}(\tau = 0) = 1$, а $h_{cr}^{(met)}(\tau = 0) = 1 - \kappa$.

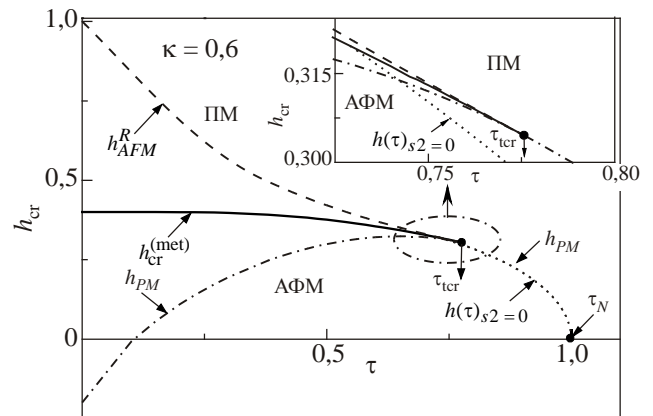


Рис. 5. Фазовая диаграмма изинговского АФМ для $\kappa = 0,6$. Сплошной линией обозначена зависимость критического поля $h_{cr}^{(met)}(\tau)$ ФП-I между АФМ и ПМ фазами. Пунктиром обозначена температурная зависимость для границы устойчивости $h_{AFM}^R(\tau)$ АФМ фазы, а штрихпунктиром — критическое поле $h_{PM}(\tau)$ ПМ фазы, точками — поле $h(\tau, s_2 = 0)$, в котором $s_2 = 0$.

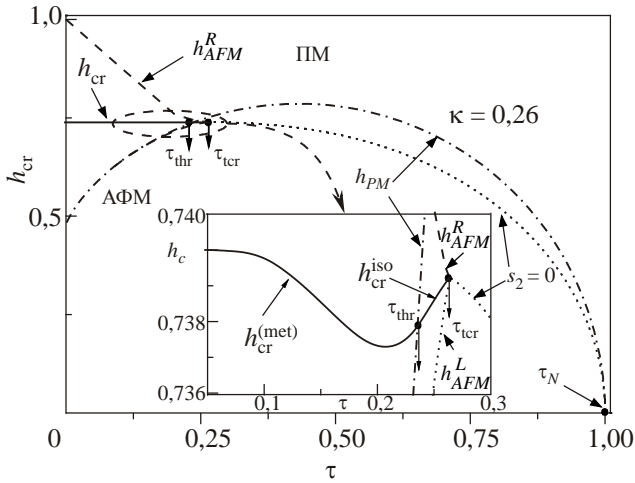


Рис. 6. Фазовая диаграмма изинговского АФМ, построенная для случая $\kappa = 0,26$. Сплошной линией обозначено критическое поле $h_{cr}(\tau)$, пунктиром — $h_{AFM}^R(\tau)$, штрихпунктиром — $h_{PM}(\tau)$, двойным штрихпунктиром — $h_{AFM}^L(\tau)$, точками — поле $h(\tau, s_2 = 0)$, в котором $s_2 = 0$.

На рис. 6 приведена фазовая диаграмма изинговского АФ, построенная для случая $\kappa = 0,26$. На ней трикритическая точка удовлетворяет равенству полей $h_{AFM}^L(\tau_{tcr}) = h_{AFM}^R(\tau_{tcr}) = h_{cr}^{iso}(\tau_{tcr})$. Граница устойчивости ПМ фазы $h_{PM}(\tau)$ проходит выше трикритической точки. Линия $h_{PM}(\tau)$ пересекает линию ФП-I в тройной точке $h_{PM}(\tau_{thr}) = h_{cr}^{iso}(\tau_{thr}) = h_{cr}^{(met)}(\tau_{thr})$. Изоструктурный ФП относится к температурному интервалу $\tau_{thr} < \tau < \tau_{tcr}$, а метамагнитный — к интервалу $0 \leq \tau < \tau_{thr}$. Учитывая, что линия $h(\tau)_{s_2=0}$ упирается в трикритическую точку и потом идет выше $h_{cr}(\tau)$, можно утверждать, что при изоструктурном ФП имеет место ФП-I со скачкообразным изменением знака и величины проекции среднего спина второй подрешетки. До точки изоструктурного ФП эта проекция направлена против направления магнитного поля. Затем в точке ФП порядок в этой подрешетке разрушается и устанавливается новый — с направлением этой проекции вдоль магнитного поля.

На рис. 6 видно, что критическое поле $h_{cr}(\tau)$ незначительно изменяется по величине при изменении температуры, но испытывает существенные температурные изменения, проходя через перегиб и минимум. Поскольку магнитокалорический эффект при ФП-I зависит от производной критического поля по температуре, то обнаруженные нами особенности температурной зависимости $h_{cr}(\tau)$ будут влиять на знак тепловыделения при намагничивании АФМ.

6. Особенности полевого поведения энтропии

Проанализируем изменение энтропии при введении магнитного поля. Получение полевых зависимостей энтропии является важным для исследований и объяснения магнитокалорического эффекта. Как видно, эта

задача в случае изинговского АФМ вызывает интерес, так как возможны два физически разных типа ФП-I: метамагнитный и изоструктурный, причем последний может быть описан в рамках сильно нелинейной термодинамической модели и наблюдается только в определенном температурном интервале, исчезая при стремлении температуры к нулю.

Исследование изменения энтропии интересно не только с точки зрения объяснения природы ФП. Изменение температуры при магнитокалорическом эффекте противоположно по знаку изменению энтропии $\Delta T = -T\Delta\sigma_{mag} / C_p$ [30], где C_p — удельная теплоемкость при постоянном давлении, а $\Delta\sigma_{mag}$ — изменение размерной энтропии магнитной подсистемы.

После решения уравнений состояния и последующей подстановки найденных зависимостей $s_1(h)$ и $s_2(h)$ в выражения (3), модель позволяет получить полевую зависимость модельной (безразмерной) как в (3) энтропии $\sigma(h)$, которая определена в расчете на два магнитных спина ячейки АФМ. Из хода зависимости $\sigma(h)$ можно определить ожидаемое изменение температуры АФМ при его намагничивании.

На рис. 7 показан ход полевых зависимостей энтропии в модели с $\kappa = 0,6$ в интервале полей вблизи ФП между АФМ и ПМ фазами. Для всех температур в АФМ состоянии с ростом величины магнитного поля величина энтропии возрастает, а в ПМ — величина энтропии с ростом поля падает. При ФП-II АФМ \rightarrow ПМ происходит излом в полевой зависимости энтропии, причем максимум энтропии как раз отвечает точке излома. Случаю ФП-II на рис. 7 отвечает полевая зависимость $\sigma(h)$ при $\tau = 0,8$. При более низких температурах $\tau = 0,58$ и $\tau = 0,38$ в точке метамагнитного ФП-I происходит скачок энтропии с возрастанием ее величины $\Delta\sigma > 0$, а затем уже в ПМ состоянии величина энтропии опять начинает уменьшаться.

Поведение энтропии при $\kappa < 3/8$ принципиально иное. На рис. 8 показан ход зависимостей $\sigma(h)$ при

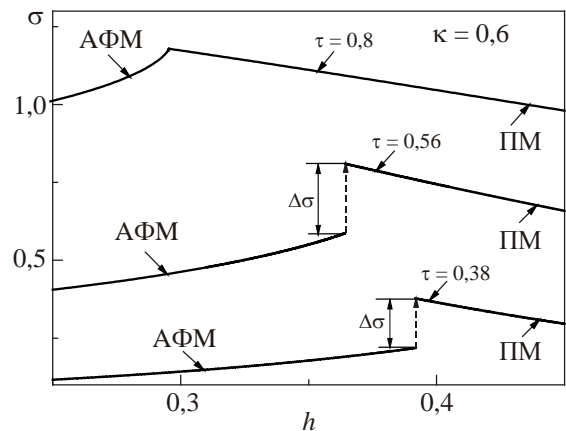


Рис. 7. Полевые зависимости энтропии изинговского АФМ с $\kappa = 0,6$, построенные при безразмерных температурах τ : 0,38, 0,56 и 0,8 в интервале полей вблизи критических точек.

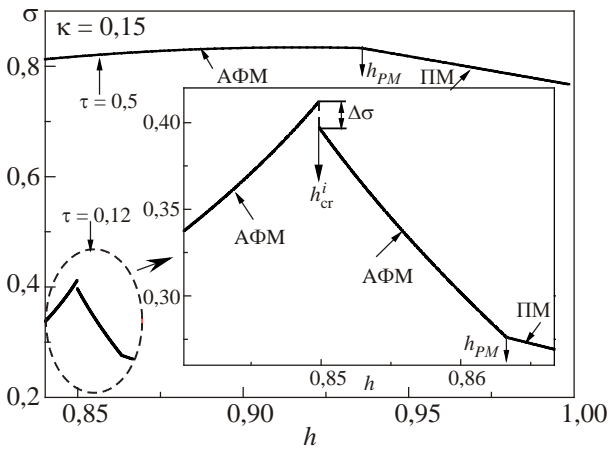


Рис. 8. Полевые зависимости энтропии $\sigma(h)$ для АФМ с $\kappa = 0,15$, построенные при безразмерных температурах τ : 0,5 и 0,12 в интервале полей вблизи критических точек.

температуре $\tau = 0,5$, которая выше трикритической и при температуре $\tau = 0,12$, которая лежит между тройной и трикритической точкой. При $\tau = 0,5$ происходит только ФП-II с непрерывным изменением энтропии и изменением знака ее производной в точке ФП. При $\tau = 0,12$ сначала в точке h_{cr}^{iso} происходит изоструктурный ФП из АФМ \rightarrow АФМ, что приводит к скачку энтропии $\Delta\sigma < 0$. Затем в поле h_{PM} происходит ФП-II из АФМ \rightarrow ПМ фазу, при котором энтропия испытывает излом без изменения знака производной. При температуре $\tau = 0,12$ энтропия возрастает до точки изоструктурного ФП. В точке $h = h_{cr}^{iso}$ энтропия уменьшается скачком и дальше с ростом поля $h > h_{cr}^{iso}$, уже в АФМ фазе, энтропия продолжает непрерывно уменьшаться.

На рис. 9 показана температурная зависимость величины прироста (скачка) энтропии $\Delta\sigma(\tau)$ в точке ФП-I. Видно, что в случае $\kappa = 0,6$ при метамагнитном ФП скачок энтропии всегда положительный. Такое изменение энтропии при ФП-I хорошо соответствует термодинамическому соотношению Клапейрона–Клаузиуса $\Delta\sigma_{mag} = -(dH_{cr}/dT)\Delta m$ [30,31]. На рис. 5 видно, что производная критического поля при $\kappa > 3/8$ отрица-

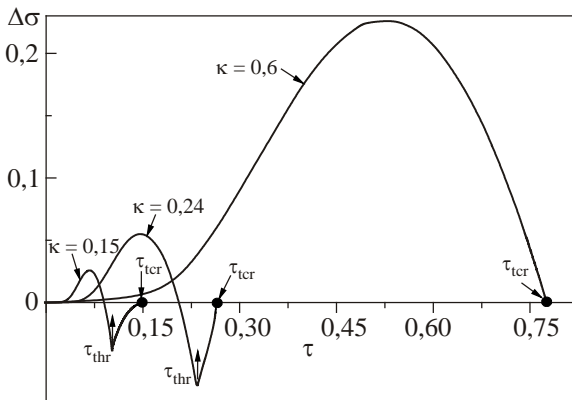


Рис. 9. Зависимости от температуры для скачка энтропии при ФП-I.

тельна, ее величина при $\tau \rightarrow 0$ стремится к нулю, но имеет конечное значение в трикритической точке. Однако в этой точке скачок намагниченности $\Delta m(\tau_{tr}) = 0$ становится равным нулю. Это качественно объясняет возникновение максимума на температурной зависимости величины скачка энтропии на линии ФП-I в изинговском АФМ при $\kappa > 3/8$.

При $\kappa < 3/8$ температурная зависимость скачка энтропии $\Delta\sigma(\tau)$ имеет более сложный вид. Она имеет максимум, который, как легко видеть на рис. 6, связан с перегибом в температурной зависимости $h_{cr}^m(\tau)$, после которого величина скачка $\Delta\sigma(\tau)$ с ростом температуры уменьшается и даже изменяет знак. В тройной точке зависимость $\Delta\sigma(\tau)$ испытывает излом. Дальнейшее возрастание $\Delta\sigma(\tau)$ связано с тем, что производная величины критического поля изоструктурного $h_{cr}^{iso}(\tau)$ ФП-II возрастает с ростом температуры.

Итак, выше показано, что изоструктурный магнитный ФП в изинговском АФМ связан с изменением характера скачка энтропии. На высокотемпературном участке метамагнитного ФП-I, ближе к тройной точке и на участке изоструктурного ФП вплоть до трикритической точки, скачок энтропии оказывается отрицательным.

7. Заключение

Исследование термодинамических свойств изинговского АФМ показало, что при описании ФП-I ниже трикритической температуры нельзя пользоваться приближенной теорией фазовых переходов Ландау — в этом случае параметр порядка не является малым, а получаемые в рамках этой теории результаты являются лишь качественными. Получено, что при метамагнитном ФП-I из АФМ в ПМ температурная зависимость критического поля не содержит точки перегиба, как в теории Ландау. Если же в изинговском АФМ возможным является изоструктурный магнитный ФП, то температурная зависимость критического поля ФП-I может содержать точку перегиба и минимум. Наличие минимума в температурной зависимости критического поля приводит к аномальному изменению знака скачка энтропии и изменению знака магнитокалорического эффекта.

Показано также, что причину возникновения изоструктурного магнитного ФП-I АФМ \rightarrow АФМ можно связать с сильной термодинамической нелинейностью модели. Именно по этой причине в высокополевой АФМ фазе с меньшей величиной АФМ вектора величина энтропии уменьшается подобно тому, как она ведет себя в ПМ фазе.

Авторы благодарят В.Г. Барьяхтара за обсуждение результатов. Работа В.М. Калиты и В.М. Локтева выполнена при частичной поддержке Целевой программы фундаментальных исследований Отделения физики и астрономии НАН Украины.

1. V.K. Saxena, *Phys. Lett. A* **90**, 71 (1982).
2. M.K. Phani, Joel L. Lebowitz, and M.H. Kalos, *Phys. Rev. B* **21**, 4027 (1980).
3. I.S. Jacobs and P.E. Lawrence, *Phys. Rev.* **164**, 866 (1967).
4. K. Katsumata, *J. Phys. Soc. Jpn.* **39**, 42 (1975).
5. H. Kato, M. Yamada, H. Yamauchi, H. Hiroyoshi, H. Takei, and H. Watanabe, *J. Phys. Soc. Jpn.* **51**, 1769 (1982).
6. Л.Д. Ландау, *Собрание трудов*, Наука, Москва (1969), т. 1, с. 97.
7. А.С. Боровик-Романов, *Антиферромагнетизм. Итоги науки*, Изд-во АН СССР, Москва (1962).
8. К.Л. Дудко, В.В. Еременко, В.М. Фридман, *ЖЭТФ* **68**, 658 (1975).
9. К.М. Херд, *УФН* **142**, 331 (1984).
10. Ю.М. Гуфан, В.Г. Рудашевский, А.Н. Садков, Т.А. Цивцивадзе, *Письма в ЖЭТФ* **45**, 101 (1987).
11. Ю.М. Гуфан, В.М. Калита, *ФТТ* **29**, 3302 (1987).
12. J.M. Kincaid and E.G. D. Kohen, *Phys. Rep.* **22**, 57 (1975).
13. E. Stryjewski and N. Giordano, *Adv. Phys.* **26**, 487 (1977).
14. И.Б. Крынецкий, В.М. Матвеев, В.В. Матвеев, *ФТТ* **19**, 2135 (2005).
15. Г.Ю. Лаванов, В.М. Калита, В.М. Локтев, *ФТТ* **50**, 285 (2008).
16. В.Г. Барьяхтар, И.Н. Витебский, Д.Н. Яблонский, *ФТТ* **19**, 2135 (1977).
17. Ю.М. Гуфан, Е.С. Ларин, *ДАН СССР* **242**, 1311 (1978).
18. Ю.М. Гуфан, *Структурные фазовые переходы*, Наука, Москва (1982).
19. Е.И. Кутьин, В.Л. Лорман, С.В. Павлов, *УФН* **161**, 109 (1991).
20. Э.Л. Нагаев, *Магнетики со сложными обменными взаимодействиями*, Наука, Москва (1988).
21. M. Blume, V.J. Emery, and R.B. Griffiths, *Phys. Rev. A* **4**, 1071 (1971).
22. Yu.A. Fridman, O.A. Kosmachev, and Ph. N. Klevets, *J. Magn. Magn. Mater.* **320**, 435 (2008).
23. Ю.А. Фридман, Г.А. Гореликов, *ФНТ* **37**, 577 (2011) [*Low Temp. Phys.* **37**, 459 (2011)].
24. Lingwei Li, Katsuhiko Nishimura, and Hiromitsu Yamane, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 102509 (2009).
25. J. Chen, B.G. Shen, Q.Y. Dong, and J.R. Sun, *Solid State Commun.* **150**, 1429 (2010).
26. J. Chen, B.G. Shen, Q.Y. Dong, F.X. Hu, and J.R. Sun, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 152501 (2010).
27. Z.Y. Xu, J. Shen, X.Q. Zheng, H. Zhang, *EEE Transact. Magnet.* **47**, 2470 (2011).
28. W.J. Hu, J. Du, B. Li, Q. Zhang, and Z.D. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 192505 (2008).
29. А.К. Звездин, В.М. Матвеев, А.А. Мухин, А.И. Попов, *Редкоземельные ионы в магнитно-упорядоченных кристаллах*, Наука, Москва (1985).
30. С.А. Никитин, А.С. Андреевко, Г.Е. Чупиков, В.П. Посядо, *ЖЭТФ* **73**, 228 (1977).
31. D. Kim, B. Revaz, B.L. Zink, F. Hellman, J.J. Rhyne, and J.F. Mitchell, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 227202 (2002).

Isostructural magnetic phase transition and magneto-caloric effect in Ising antiferromagnet

G.Yu. Lavanov, V.M. Kalita, and V.M. Loktev

It is shown that the external magnetic field induced isostructural 1st order magnetic phase transition between antiferromagnetic phases with different antiferromagnetic vector values is associated with entropy. It is found, that depending on temperature the entropy jump and the related heat release change their sign at this transition point. In the low-temperature region of metamagnetic 1st order phase transition the entropy jump is positive, and in the triple point region this jump for isostructural magnetic transition is negative.

PACS: **75.10.-b** General theory and models of magnetic ordering;
75.30.Kz Magnetic phase boundaries (including classical and quantum magnetic transitions, metamagnetism, etc.);
75.30.Sg Magnetocaloric effect, magnetic cooling;
75.30.Gw Magnetic anisotropy;
75.50.Ee Antiferromagnetics.

Keywords: ising antiferromagnet, isostructural magnetic phase transition, magnetocaloric effect.