

Индукцированные магнитным полем переходы в анизотропных магнетиках с двумя точками компенсации

© В.В. Костюченко

Ярославский филиал Физико-технологического института Российской академии наук,
Ярославль, Россия

E-mail: vkqubit@mail.ru

(Поступила в Редакцию 11 марта 2008 г.

В окончательной редакции 14 мая 2008 г.)

В приближении среднего поля впервые построены H – T -фазовые диаграммы для аналогов берлинской лазури с двумя точками компенсации, когда внешнее магнитное поле направлено вдоль легкой оси. Показано, что в этом случае H – T -фазовые диаграммы имеют сложную топологию, которая содержит две тройные точки. Исследовано также влияние изменения химического состава на вид H – T -фазовой диаграммы.

PACS: 75.30.Kz, 75.50.Gg, 75.10.Jm

Впервые возможность существования точки компенсации, т.е. температуры, при которой спонтанная намагниченность ферримагнетика изменяет знак, отметил Неель в 1948 г. [1]. За прошедшие 50 лет экспериментально исследовано большое количество различных ферримагнетиков, имеющих точку компенсации. Существует также большое число теоретических работ, посвященных исследованию фазовых переходов в ферримагнетиках с точкой компенсации (см., например, [2] и ссылки в ней). Но только в 1999 г. был исследован молекулярный четырехподрешеточный ферримагнетик $(\text{Ni}_{0.22}\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.18})_{1.5}[\text{Cr}(\text{CN})_6] \cdot 7.6\text{H}_2\text{O}$ с двумя точками компенсации [3]. А в 2003 г. две точки компенсации наблюдались в трехподрешеточном ферримагнетике $\text{K}_{0.18}(\text{Co}_{0.39}\text{Mn}_{0.61})_{1.41}[\text{Cr}(\text{CN})_6] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [4].

Оба соединения принадлежат к классу магнетиков, известных как аналоги берлинской лазури, которые в настоящее время вызывают большой интерес [5–7] своими необычными свойствами. Магнитные свойства аналогов берлинской лазури очень чувствительны к изменению освещенности, температуры и других факторов, что делает их весьма перспективными материалами для различного практического применения. Очень интересным свойством данных материалов является также их сравнительно низкая плотность, поэтому возможность синтеза прозрачных магнетиков на их основе выглядит привлекательно.

Методом молекулярного поля намагниченность насыщения, температура Вейсса, коэрцитивная сила и зависимость намагниченности от температуры для составов $(\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x})_{1.5}[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ исследованы в [7], а магнитная восприимчивость в парамагнитной области — в [8]. Индуцированные внешним магнитным полем фазовые переходы в магнетиках с двумя точками компенсации в настоящее время еще очень малов изучены. В [9,10] получены H – T -фазовые диаграммы для аналогов берлинской лазури без учета анизотропии. Однако выполненные в указанных работах расчеты показывают, что линии фазовых переходов из ферримагнитной фазы в угловую фазу находятся в области слабых полей ($\lesssim 0.1$ Т). Следовательно, учет влияния анизотропии

может полностью изменить вид фазовой диаграммы в области слабых полей. Именно этот диапазон полей представляет интерес для практического приложения, однако ранее влияние анизотропии на вид H – T -фазовой диаграммы в ферримагнетиках с двумя точками компенсации не исследовалось. Частный случай, когда внешнее магнитное поле направлено перпендикулярно легкой оси, рассмотрен [11].

В настоящей работе в приближении молекулярного поля детально исследованы фазовые переходы в аналогах берлинской лазури $(\text{Ni}_{x_2}\text{Mn}_{x_3}\text{Fe}_{x_4})_{1.5}[\text{Cr}(\text{CN})_6] \cdot z\text{H}_2\text{O}$ (где $x_2 + x_3 + x_4 = 1$), когда магнитное поле направлено вдоль легкой оси. Получены H – T -фазовые диаграммы. Изучено влияние изменения состава на вид фазовой диаграммы.

В качестве отправной точки используем гамильтониан

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{k=2}^4 \sum_{i_1, i_k} I(i_1 - i_k) (\hat{\mathbf{S}}_{i_1} \hat{\mathbf{S}}_{i_k}) + \sum_{k=1}^4 \sum_{i_k} g\mu (\mathbf{H} \hat{\mathbf{S}}_{i_k}) - K \sum_{i_1} (\hat{S}_{i_1}^z)^2, \quad (1)$$

где $I(i_1 - i_k)$ — обменный интеграл, $\hat{\mathbf{S}}_{i_k}$ — операторы спина, g — g -фактор, μ — магнетон Бора, \mathbf{H} — внешнее магнитное поле, K — константа одноосной анизотропии.

Мы используем приближенную модель, когда анизотропия учитывается только в одной подрешетке (в подрешетке Cr), так как точная информация о величине энергии анизотропии в данных соединениях отсутствует. В приближении среднего поля гамильтониан (1) представляется в виде

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + (\hat{\mathcal{H}} - \hat{\mathcal{H}}_0), \quad (2)$$

где

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = \sum_{k=1}^4 \sum_{i_k} g\mu h_k (\mathbf{n}_k \hat{\mathbf{S}}_{i_k}), \quad (3)$$

$\mathbf{h}_k = h_k \mathbf{n}_k$ — эффективное внешнее поле, действующее на k -ю подрешетку, \mathbf{n}_k — единичный вектор, определя-

ющий ориентацию эффективного поля \mathbf{h}_k . Термодинамический потенциал

$$F = -kT \ln \text{Tr}[\exp(-\beta \widehat{\mathcal{H}}_0)] + \frac{\text{Tr}[(\widehat{\mathcal{H}} - \widehat{\mathcal{H}}_0) \exp(-\beta \widehat{\mathcal{H}}_0)]}{\text{Tr}[\exp(-\beta \widehat{\mathcal{H}}_0)]} \quad (4)$$

с учетом (1)–(2) равен

$$\begin{aligned} F = & -kT \ln Z_0 + N_1 \sum_{i=2}^4 x_i J_i \nu_{1i} \langle \widehat{S}_1 \rangle \langle \widehat{S}_i \rangle (\mathbf{n}_1 \mathbf{n}_i) \\ & + g\mu N_1 \langle \widehat{S}_1 \rangle (\mathbf{n}_1 \mathbf{H}) - g\mu N_1 \langle \widehat{S}_1 \rangle h_1 \\ & + N_2 g\mu \sum_{i=2}^4 x_i \langle \widehat{S}_i \rangle (\mathbf{n}_i \mathbf{H}) - N_2 g\mu \sum_{i=2}^4 x_i \langle \widehat{S}_i \rangle h_i \\ & - KN_1 \left\{ \langle \widehat{S}_1^2 \rangle + \frac{1}{2} (1 - \langle n_i^2 \rangle) [S_1(S_1 + 1) - 3\langle \widehat{S}_1^2 \rangle] \right\}. \end{aligned} \quad (5)$$

В (5) величины J_2, J_3 и J_4 обозначают константы обменного взаимодействия между соседними ионами Cr и Ni, Cr и Mn, Cr и Fe соответственно, N_i — число ионов в i -й подрешетке, а $\nu_{1i} = 6$ и $\nu_{1i} = 4$ — число ближайших соседей. Кроме того

$$\begin{aligned} \langle \widehat{S}_i \rangle &= \frac{\sum_{m=-S_i}^{m=S_i} m \exp(-\beta g\mu h_i m)}{\sum_{m=-S_i}^{m=S_i} \exp(-\beta g\mu h_i m)}, \\ \langle \widehat{S}_i^2 \rangle &= \frac{\sum_{m=-S_i}^{m=S_i} m^2 \exp(-\beta g\mu h_i m)}{\sum_{m=-S_i}^{m=S_i} \exp(-\beta g\mu h_i m)}, \end{aligned} \quad (6)$$

и

$$\begin{aligned} Z_0 = & \left[\sum_{m=-S_1}^{m=S_1} \exp(-\beta g\mu h_1 m) \right]^{N_1} \left[\sum_{m=-S_2}^{m=S_2} \exp(-\beta g\mu h_2 m) \right]^{N_2} \\ & \times \left[\sum_{m=-S_3}^{m=S_3} \exp(-\beta g\mu h_3 m) \right]^{N_3} \left[\sum_{m=-S_4}^{m=S_4} \exp(-\beta g\mu h_4 m) \right]^{N_4}, \end{aligned} \quad (7)$$

$\beta = 1/kT$, k — постоянная Больцмана, T — температура. Из условия минимума свободной энергии F с учетом соотношения $|K/J_i| \ll 1$ можно получить следующие выражения для эффективных полей \mathbf{h}_i :

$$\begin{aligned} \mathbf{h}_2 &= \mathbf{H} + \mathbf{n}_1 \lambda_{21} \langle \widehat{S}_1 \rangle, \\ \mathbf{h}_3 &= \mathbf{H} + \mathbf{n}_1 \lambda_{31} \langle \widehat{S}_1 \rangle, \\ \mathbf{h}_4 &= \mathbf{H} + \mathbf{n}_1 \lambda_{41} \langle \widehat{S}_1 \rangle, \\ \mathbf{h}_1 &= \mathbf{H} + \frac{\nu_{12}}{\nu_{21}} [x_2 \mathbf{n}_2 \lambda_{21} \langle \widehat{S}_2 \rangle + x_3 \mathbf{n}_3 \lambda_{31} \langle \widehat{S}_3 \rangle + x_4 \mathbf{n}_4 \lambda_{41} \langle \widehat{S}_4 \rangle]. \end{aligned} \quad (8)$$

В выражении (8) использованы обозначения $\lambda_{i1} = J_i \nu_{1i} / g\mu$.

Рассмотрим случай, когда внешнее магнитное поле направлено вдоль легкой оси. Введем угловые переменные $\mathbf{n}_i = (\sin \theta_i \cos \varphi_i, \sin \theta_i \sin \varphi_i, \cos \theta_i)$. После минимизации по φ_i получим следующее выражение для термодинамического потенциала (5):

$$\begin{aligned} F = & -kT \ln Z_0 + N_1 \sum_{i=2}^4 x_i J_i \nu_{1i} \langle \widehat{S}_1 \rangle \langle \widehat{S}_i \rangle \cos(\theta_1 - \theta_i) \\ & + g\mu N_1 \langle \widehat{S}_1 \rangle H \cos(\theta_1) - g\mu N_1 \langle \widehat{S}_1 \rangle h_1 \\ & + N_2 g\mu \sum_{i=2}^4 x_i \langle \widehat{S}_i \rangle H \cos(\theta_i) - N_2 g\mu \sum_{i=2}^4 x_i \langle \widehat{S}_i \rangle h_i \\ & - KN_1 \left\{ \langle \widehat{S}_1^2 \rangle + \frac{1}{2} \sin^2(\theta_1) [S_1(S_1 + 1) - 3\langle \widehat{S}_1^2 \rangle] \right\}. \end{aligned} \quad (9)$$

После минимизации по $\theta_2, \theta_3, \theta_4$ получим

$$\begin{aligned} \tilde{F} = & -\frac{1}{\beta g\mu N_1} \ln Z_0 - h_1 \langle \widehat{S}_1 \rangle - p_2 h_2 \langle \widehat{S}_2 \rangle \\ & - p_3 h_3 \langle \widehat{S}_3 \rangle - p_4 h_4 \langle \widehat{S}_4 \rangle + H \langle \widehat{S}_1 \rangle \cos \theta_1 \\ & + p_2 \langle \widehat{S}_2 \rangle \sqrt{H^2 + \lambda_{21}^2 \langle \widehat{S}_1 \rangle^2 + 2H\lambda_{21} \langle \widehat{S}_1 \rangle \cos \theta_1} \\ & + p_3 \langle \widehat{S}_3 \rangle \sqrt{H^2 + \lambda_{31}^2 \langle \widehat{S}_1 \rangle^2 + 2H\lambda_{31} \langle \widehat{S}_1 \rangle \cos \theta_1} \\ & + p_4 \langle \widehat{S}_4 \rangle \sqrt{H^2 + \lambda_{41}^2 \langle \widehat{S}_1 \rangle^2 + 2H\lambda_{41} \langle \widehat{S}_1 \rangle \cos \theta_1} \\ & - h_K \left\{ \langle \widehat{S}_1^2 \rangle + \frac{1}{2} \sin^2(\theta_1) [S_1(S_1 + 1) - 3\langle \widehat{S}_1^2 \rangle] \right\}, \end{aligned} \quad (10)$$

где $p_i = x_i \nu_{12} / \nu_{21} = x_i 3/2$, $h_K = K/g\mu$, а $\tilde{F} = F/g\mu N_1$. Таким образом, построение H – T -фазовой диаграммы сводится к задаче минимизации функционала (10).

H – T -фазовая диаграммы, являющаяся результатом минимизации функционала (10) для состава $(\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.13})_{1.5}[\text{Cr}(\text{CN})_6]$, представлена на рис. 1. Отметим, что внешнее магнитное поле направлено вдоль легкой оси. В зависимости от значений магнитного поля H и температуры T три фазы могут соответствовать минимуму функционала (10). Две из них — коллинеарные с $\theta_1 = 0$ и $\theta_1 = \pi$, когда намагниченность подрешетки Cr направлена параллельно и антипараллельно внешнему полю, а третья фаза — угловая. В последнем случае намагниченности подрешеток ориентированы под углом друг к другу. (На рис. 1, 2 приведены только низкополевые части фазовых диаграмм, так как из-за малой величины энергии анизотропии по сравнению с обменной энергией вид H – T -фазовых диаграмм в сильных полях, которые соответствуют фазовому переходу из угловой фазы в ферромагнитную, практически не изменяется.)

При малых полях минимуму функционала (10) соответствуют коллинеарные фазы. При изменении температуры от 0 К до температуры Кюри T_C происходят два

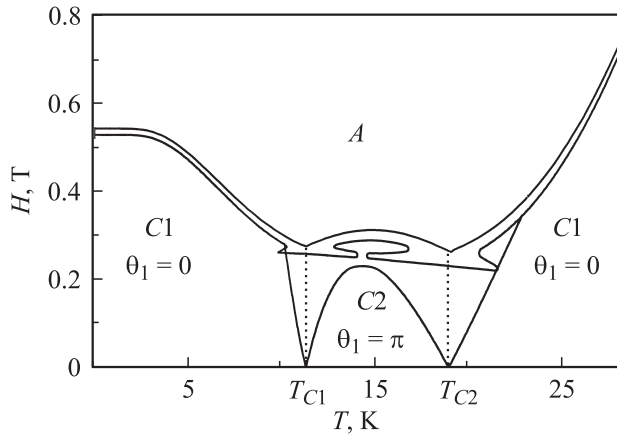


Рис. 1. H - T -фазовая диаграмма для состава $(\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.13})_{1.5}[\text{Cr}(\text{CN})_6]$. C1 и C2 — коллинеарные фазы с $\theta_1 = 0$ и π соответственно, A — угловая фаза. T_{C1} и T_{C2} — точки компенсации. Линии фазовых переходов первого рода показаны пунктиром, линии потери устойчивости фаз — сплошной линией.

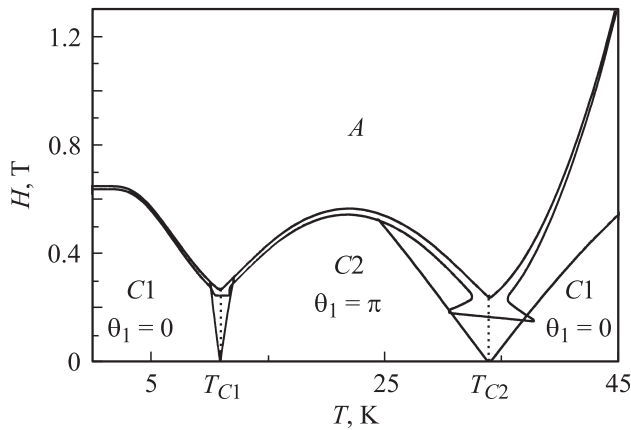


Рис. 2. H - T -фазовая диаграмма для состава $(\text{Ni}_{0.21}\text{Mn}_{0.61}\text{Fe}_{0.18})_{1.5}[\text{Cr}(\text{CN})_6]$. Обозначения те же, что на рис. 1.

фазовых перехода первого рода из одной коллинеарной фазы в другую. Сначала из фазы $\theta_1 = 0$ в $\theta_1 = \pi$, а затем из $\theta_1 = \pi$ в $\theta_1 = 0$. Точки на фазовой диаграмме, соответствующие равным значениям свободной энергии для обеих фаз, образуют линии, которые берут свое начало в точках компенсации и почти перпендикулярны оси температур. На фазовой диаграмме показаны также линии потери устойчивости коллинеарных фаз $\theta_1 = 0$ и $\theta_1 = \pi$ при изменении температуры. Видно, что внешнее магнитное поле приводит к сдвигу линии перехода от одной коллинеарной фазы к другой, причем знак этого сдвига зависит от направления магнитного поля.

С ростом внешнего магнитного поля происходит переход первого рода от коллинеарной фазы к угловой. Линии потери устойчивости коллинеарной фазы и угловой фазы также показаны на H - T -фазовой диаграмме. При температурах, близких к точкам компенсации, линии

фазового перехода от одной коллинеарной фазы к другой пересекаются с линиями фазового перехода от коллинеарных фаз к угловой фазе, что приводит к появлению на H - T -фазовой диаграмме двух тройных точек. Вблизи тройных точек линии потери устойчивости угловой фазы имеют очень сложный, немонотонный вид.

Для того чтобы проиллюстрировать зависимость вида H - T -фазовой диаграммы от состава на рис. 2 приведена H - T -фазовая диаграмма для состава $(\text{Ni}_{0.21}\text{Mn}_{0.61}\text{Fe}_{0.18})_{1.5}[\text{Cr}(\text{CN})_6]$. Сравнивая приведенные на рис. 1, 2 фазовые диаграммы, можно сделать вывод, что в общих чертах топология H - T -фазовой диаграммы сохраняется. Однако в приведенной на рис. 2 фазовой диаграмме особенности, связанные с немонотонностью линии потери устойчивости угловой фазы вблизи тройных точек, выражены не столь отчетливо, как на фазовой диаграмме для состава $(\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.13})_{1.5}[\text{Cr}(\text{CN})_6]$, приведенной на рис. 1. Тем не менее следует отметить сильную количественную зависимость фазовой диаграммы от состава. Хотя химические составы соединений фазовые диаграммы которых приведены на рис. 1, 2 очень близки, положения линий фазовых переходов и тройных точек сильно различаются. Это связано с тем, что вид фазовой диаграммы формируется в результате совместного действия нескольких конкурирующих факторов: энергии Зеемана, обменного взаимодействия между подрешетками и анизотропии. Поэтому даже незначительное изменение параметров системы (в данном случае химического состава) приводит к сильному изменению положения линий фазовых переходов и тройных точек на фазовой диаграмме. Аналогичного эффекта можно также достичь с помощью изменения величины обменного взаимодействия между подрешетками. (Для этого можно, например, использовать сильную фоточувствительность аналогов берлинской лазури).

Таким образом, в настоящей работе исследованы переходы в аналогах берлинской лазури и впервые построены H - T -фазовые диаграммы с учетом анизотропии, когда внешнее магнитное поле направлено вдоль легкой оси. Показано, что данная фазовая диаграмма сильно зависит от внешних воздействий (химического состава, освещенности и др.). Указанная фазовая диаграмма имеет сложную топологию. Она содержит две тройные точки, а линии фазовых переходов имеют немонотонный характер.

Можно отметить, что помимо многообещающих перспектив практического использования аналогов берлинской лазури в различного рода датчиках данные материалы представляют также большой интерес для фундаментальной науки. В частности, аналоги берлинской лазури с двумя точками компенсации могут служить очень удобным тестом для проверки точности различных методов расчета термодинамических свойств магнетиков. Для этого есть несколько причин. Во-первых, экспериментально наблюдаемые свойства аналогов берлинской лазури являются результатом совместного действия нескольких конкурирующих факторов, и погрешности

методов расчета должны проявляться гораздо сильнее, чем, например, в случае ферромагнетика. И, во-вторых, термодинамические характеристики этих магнетиков (например, зависимость намагниченности от температуры, линии фазовых переходов и др.) имеют сложный и немонотонный характер, что также позволяет легко выявить погрешности различных методов расчета.

Список литературы

- [1] L. Néel. *Annals de Physique (Paris)* **3**, 137 (1948).
- [2] A.K. Zvezdin. In: *Handbook of magnetic materials* / Ed. K.H.J. Buschow. Elsevier Science, Netherlands (1995). V. 9. P. 405.
- [3] S. Ohkoshi, Y. Abe, A. Fujishima, K. Hashimoto. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1285 (1999).
- [4] S. Ohkoshi, R. Hozumi, M. Utsonomiya, M. Abe, K. Hashimoto. *Physica B* **329–333**, 691 (2003).
- [5] O. Sato, T. Fujishima, K. Hashimoto. *Science* **272**, 704 (1996).
- [6] D.A. Pejaković, J.L. Manson, J.S. Miller, A.J. Epstein. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1994 (2000).
- [7] S. Ohkoshi, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto. *Phys. Rev. B* **56**, 11 442 (1997).
- [8] S. Ohkoshi, K. Hashimoto. *Phys. Rev. B* **60**, 12 820 (1999).
- [9] V.V. Kostyuchenko, A.K. Zvezdin. In: *EMMA-2000. Proc. of the 8th European magnetic and applications conference* / Ed. V.G. Beryakhtar. Kyiv, Ukrain (2000). Trans Tech Publications Ltd, Uetikon–Zurich, Switzerland. (2001). V. 373 of *Material Science Forum*. P. 445.
- [10] A.K. Звездин, В.В. Костюченко. *ФТТ* **43**, 1646 (2001).
- [11] V.V. Kostyuchenko, A.K. Zvezdin. *J. Magn. Magn. Mater.* **258–259**, 548 (2003).