

05,11

Магнитоструктурные особенности фазовых переходов в системе $Mn_{1-x}Co_xNiGe$

Часть 2. Анализ

© В.И. Митюк¹, Г.С. Римский¹, В.В. Колецов², А.В. Маширов²,
В.И. Вальков³, А.В. Головчан³, О.Е. Ковалев³

¹ НПЦ НАН Беларуси по материаловедению,
Минск, Беларусь

² Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,
Москва, Россия

³ Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина,
Донецк, Украина

E-mail: valkov09@gmail.com

Поступила в Редакцию 23 июня 2021 г.

В окончательной редакции 2 августа 2021 г.

Принята к публикации 11 августа 2021 г.

В рамках модели взаимодействующих параметров магнитного и структурного порядков при учете внутреннего периодического магнитного поля ортогонального обменному полю проведен анализ особенностей магнитоструктурных переходов в системе $Mn_{1-x}Co_xNiGe$. Представлено качественное описание изменений характера магнитных фазовых переходов от магнитоструктурных переходов 1-го рода парамагнетизм-антиферромагнетизм ($x = 0.05-0.1$) до изоструктурных переходов 2-го рода парамагнетизм-ферромагнетизм ($x = 0.15-0.8$) при изменении концентрации Co . Дано объяснение возникновения необратимых индуцированных магнитным полем переходов при температурах порядка 5 К в сильных магнитных полях, сопровождающихся изменением намагниченности насыщения для образцов $x = 0.15-0.8$. Предсказан низкотемпературный обратный магнитокалорический эффект при гелиевых температурах для этих образцов.

Ключевые слова: необратимый магнитоструктурный переход 1-го рода, гелимагнетизм, прямой и обратный магнитокалорические эффекты.

DOI: 10.21883/FTT.2021.12.51669.153-2

1. Введение

Как установлено в первой части нашей работы, магнитное разупорядочение в системе $Mn_{1-x}Co_xNiGe$ в зависимости от концентрации Co реализуется как магнитные фазовые переходы 1-го или 2-го рода. В образцах с $x = 0.05$ и $x = 0.1$ с высокотемпературной парамагнитной (PM) фазой с гексагональной (hex) кристаллической структурой типа Ni_2In (пространственная группа $P6_3/mmc$) понижение температуры приводит к магнитоструктурному переходу 1-го рода и стабилизации антиферромагнитной (AF) фазы с ромбической кристаллической структурой типа $TiNiSi$ (пространственная группа $Pnma$). При увеличении концентрации Co в образцах с $x = 0.15-0.80$, наблюдаемые высокотемпературные магнитные фазовые переходы, являются изоструктурными переходами 2-го рода $PM(P6_3/mmc) \leftrightarrow FM(P6_3/mmc)$. При этом намагниченность насыщения гексагональной ферромагнитной фазы $FM(hex)$ убывает при росте концентрации x . К другим особенностям образцов с $x = 0.15-0.80$ можно отнести аномальную чувствительность намагниченности к измерениям в режимах ZFC, FC в магнитных полях с индукцией до 5 Т.

Для анализа механизмов нетривиального поведения образцов исследуемой системы использована модель взаимодействующих параметров магнитного и структурного порядков [1,2], дополненная учетом внутреннего ортогонального поля, регулирующего изменение соотношения между величинами намагниченности насыщения ромбической и гексагональной фаз.

2. Анализ магнитных фазовых переходов в системе $Mn_{1-x}Co_xNiGe$ на основе модели взаимодействующих параметров структурного и магнитного порядков

Термодинамический потенциал (ТП) $\Omega \equiv \Omega(Q_0, \sigma, e_1, e_2, y)$ магнитоупругой системы, в которой реализуется структурный переход типа „смещения“ $hex(P6_3/mmc) \rightarrow orth(Pnma)$, формально можно представить в виде суммы ТП структурной $\Omega_1 \equiv \Omega_1(Q_0, \sigma, e_1, e_2)$ и спиновой $\Omega_2 \equiv \Omega_2(\vec{H}(\vec{s})) = \Omega_s(y)$ подсистем.

$$\Omega = \Omega_1 + \Omega_2. \quad (1)$$

Для теоретического анализа подобных магнитоструктурных систем используем модель, в которой спонтанное появление ромбической симметрии и соответствующей конфигурации атомов в кристаллической решетке связано с замораживанием оптических колебаний атомов Ni ниже температуры T_{r1} [1,2]. Согласно [1,3], термодинамический потенциал (ТП) структурноупругой подсистемы имеет вид

$$\begin{aligned} \Omega_1(Q_0, \sigma, e_1, e_2) = & \frac{N_0}{2} V_0(Q_0^2 + \sigma) + \frac{N_0}{4} (\gamma Q_0^4 + 6Q_0^2\sigma + 3\sigma^2) \\ & + \frac{N_0}{6} \Gamma(Q_0^6 + 15Q_0^4\sigma + 45Q_0^2\sigma^2 + 15\sigma^3) \\ & - \frac{1}{2} N_0 Q_0^2 v_0 (1 + L_1 e_1 + L_2 e_2) - T \frac{k_B}{2} N_0 \ln \sigma \\ & + \frac{1}{2} e_1^2 k_0 + \frac{1}{2} (e_2)^2 k_2 + P e_1 - T a e_1 k_0. \end{aligned} \quad (2)$$

Среднее значение в приближении смещенного гармонического осциллятора [3]

$$Q_0 = \langle Q_n \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \exp\left[-\frac{(Q_n - Q_0)^2}{2\sigma}\right] Q_n dQ_n,$$

описывающее замороженное коллективное смещение Q_n ионов $Ni_1, Ni_2 \langle U_{nz}^{Ni1,2} \rangle$ в n -ой элементарной ячейке при структурном переходе $P6_3/mmc(Q_0 = 0) \leftrightarrow Pnma(Q_0 \neq 0)$, отождествляется с параметром структурного порядка. Среднее значение Q_0 и дисперсия $\sigma = \langle [Q_n - Q_0]^2 \rangle$ рассматриваются как независимые вариационные параметры и определяются из минимизации полного термодинамического потенциала магнитоупругой системы Ω . Зависимость фурье-компоненты парного взаимодействия между мягкими модами различных ячеек

$$v_0(e_1, e_2, x) = \sum_{n'} v_{nn'} = v_0(x)(1 + L_1 e_1 + L_2 e_2)$$

от объемных (e_1) и ромбических (e_2) деформаций и концентрации (x) учитывает связь фононной подсистемы со статическими деформациями кристалла и химическим составом ($L_1 = (\partial v_0 / \partial e_1) / v_0(x)$, $L_2 = (\partial v_0 / \partial e_2) / v_0(x)$). Поскольку с увеличением концентрации Со происходит уменьшение объема V_{hex} гексагональной ячейки, а возникновение параметра структурного порядка при переходе $hex[P6_3/mmc(Q_0 = 0)] \leftrightarrow orth[Pnma(Q_0 \neq 0)]$ сопровождается его увеличением ($(V_{orth} - V_{hex}) / V_{hex} \equiv \Delta V / V = e_1 > 0$), то $L_x = (\partial v_0 / \partial e_1)(\partial e_1 / \partial x) / v_0 < 0$. Таким образом, увеличение x можно сопоставить с увеличением внутреннего „химического“ давления.

К спиновой подсистеме относятся магнитоактивные атомы Mn, обладающие спиновым магнитным моментом $2\mu_B \hat{s}_n^k$ (μ_B — магнетон Бора). При структурном переходе $P6_3/mmc(Q_0 = 0) \leftrightarrow Pnma(Q_0 \neq 0)$ эти атомы также смещаются из прежних положений равновесия,

однако эти смещения, возникающие вследствие смещений атомов Ni, нельзя отнести к локальным (относящимся к конкретной ячейке n). Таким образом, в результате структурного перехода можно говорить об изменении полной конфигурации атомной системы, что, через изменение спин-поляризованной электронной структуры, приводит к изменению основных магнитных характеристик системы. И не только типа магнитного упорядочения, но и величины намагниченности насыщения и величины эффективного магнитного момента [4]. Это естественным образом учитывается в первопринципных подходах [4]. Но в рамках феноменологических подходов, опирающихся на модель Гейзенберга, в которой изначально используются локализованные магнитные моменты, фактор изменения спинового состояния требует специальных подходов. Например, изменение измеряемого значения магнитного момента насыщения при сохранении величины атомного спина возможно описать в рамках модели типа Гейзенберга при введении внутреннего поля, ортогонального направлению измеряемого магнитного момента. Для спиновых систем с пространственно-периодической структурой это внутреннее поле \mathbf{O}_n^k также пространственно-периодично. В этом случае для описания простой пространственно-периодической гелимагнитной спиновой структуры с волновым вектором структуры $\mathbf{q} = [0, 0, q_a]$ [5] гамильтониан спиновой подсистемы можно представить в виде

$$\hat{H}(s) = - \sum_{nk, n'k'} J_{nn'}^{kk'} \hat{s}_n^k \hat{s}_{n'}^{k'} - 2\mu_B \mathbf{H}_0 \sum_{ni} \hat{s}_n^k - \sum_{ni} \mathbf{O}_n^k \hat{s}_n^k. \quad (3)$$

где \hat{s}_n^k — операторы спинов атомов k -го сорта в n -й элементарной гексагональной ячейке, $J_{nn'}^{kk'} \equiv J(|\Delta \mathbf{R}_{nn'}^{kk'}|)$ соответствующие интегралы обменного взаимодействия между магнитоактивными атомами на расстоянии

$$|\Delta \mathbf{R}_{nn'}^{kk'}| = |\mathbf{R}_{n'}^{k'} - \mathbf{R}_n^k| \equiv D(Q_0, e_1), \quad (4a)$$

$\sum_n = N_0$, $\sum_{n,k} = N = 2N_0(1 - x)$ — число элементарных ячеек и число магнитоактивных атомов (Mn) в единице объема, и $\mathbf{O}_n^k = \mathbf{w}_n^k O$, $\mathbf{H}_0 = [0, 0, H_0]$ — вектора внутреннего пространственно-периодического и внешнего однородного магнитных полей, μ_B — магнетон Бора; \mathbf{w}_n^k — единичный вектор, определяющий направление пространственно-периодического поля \mathbf{O}_n^k с модулем O определяется выражением

$$\mathbf{w}_n^k = [\sin(\mathbf{q}\mathbf{R}_n^k), -\cos(\mathbf{q}\mathbf{R}_n^k), 0]. \quad (4b)$$

В приближении среднего поля (ПСП) термодинамический потенциал спиновой системы $\Omega_2(\hat{\mathbf{H}}(\hat{\mathbf{s}}))$ с гамильтонианом (3) можно привести к виду $\Omega_s(y) \equiv \Omega_M$ (Приложение)

$$\begin{aligned} \Omega_2(\hat{\mathbf{H}}(\hat{\mathbf{s}})) = & \Omega_s(y) \\ = & N [J(q_a) \sin(\vartheta)^2 + J(0) \cos(\vartheta)^2] y^2 s^2 - N k_B T \ln z(X), \end{aligned} \quad (5a)$$

$$J(q_a) \approx J_0(Q_0, e_1) + J_1(Q_0, e_1) \cos(\Psi) + J_2(Q_0, e_1) \cos(2\Psi), \quad (5b)$$

$$J(0) \approx J_0(Q_0, e_1) + J_1(Q_0, e_1) + J_2(Q_0, e_1). \quad (5c)$$

$\Psi = q_a c_{\text{hex}}/2$, $2\Psi = q_a c_{\text{hex}}$ — параметры геликоидальной структуры, описываемой волновым вектором q_a ; $J_0(Q_0, e_1)$ — межатомные обменные интегралы между атомами Mn внутри слоев, перпендикулярных направлению волнового вектора \mathbf{q} ; $J_1(Q_0, e_1)$ и $J_2(Q_0, e_1)$ межатомные обменные интегралы между атомами Mn, которые находятся в ближайших и следующих за ближайшими слоями на расстояниях $c_{\text{hex}}/2$ и c_{hex} (c_{hex} — параметр гексагональной ячейки вдоль направления волнового вектора \mathbf{q}); ϑ — угол между направлением локальной оси квантования и направлением внешнего поля \mathbf{H}_0 ; k_B — постоянная Больцмана.

Зависимость интегралов обменного взаимодействия $J(q_a)$ от параметра структурного порядка Q_0 и объемных деформаций e_1 , вытекающая из условия (4а) обеспечивает взаимодействие между спиновой и структурной подсистемами посредством связи между параметрами магнитного y и структурного порядков

$$y = m/s \leq 1, \quad (6)$$

$m = \langle \hat{S}_n^k \mathbf{u}_n^k \rangle_h \equiv \langle \tilde{\mathbf{m}}_n^k \rangle_h$ среднее значение проекции спина $\tilde{\mathbf{m}}_n^k$ на направление локальной оси квантования

$$\mathbf{u}_n^k = [\cos(\mathbf{q}\mathbf{R}_n^k) \sin(\vartheta), \sin(\mathbf{q}\mathbf{R}_n^k) \sin(\vartheta), \cos(\vartheta)],$$

вычисленное в приближении среднего поля (Приложение)

$$z(X) = \text{sh}[(1 + (2s)^{-1})X] / \text{sh}[(2s)^{-1}X], \quad (7)$$

$$X = \frac{1}{k_B T} \sqrt{\{ [J(q_a) \sin^2(\vartheta) + J(0) \cos^2(\vartheta)] y s^2 + 2\mu_B H_0 s \cos(\vartheta) \}^2 + O^2 s^2}, \quad (8)$$

Экстремум функции $J(q_a)$ определяется из уравнения $\partial J(\Psi)/\partial \Psi = 0$, конкурирующими решениями которого при $J_1(Q_0, e_1) > 0$, $J_2(Q_0, e_1) < 0$ будут только геликоидальное (при $\cos \Psi = J_1(Q_0, e_1)/4|J_2(Q_0, e_1)| = \delta(Q_0) \equiv \delta < 1$) с более высоким значением величины $J(q)$ ($J(q) = J_0(Q_0, e_1) + (2\delta^2 + 1)|J_2(Q_0, e_1)|$) и ферромагнитное (при $\Psi = 0$) с более низким значением величины $J(0)$ ($J(0) = J_0(Q_0, e_1) + (4\delta - 1)|J_2(Q_0, e_1)|$), поскольку $\Delta J \equiv J(q) - J(0) = 2(\delta - 1)^2 |J_2(Q_0, e_1)| > 0$.

Для последующих вычислений величины $J(q_a)$, $J(0)$ можно представить в виде разложения по линейным степеням объемных деформаций e_1 и четным степеням параметров структурного порядка Q_0^{2n} , а также их комбинаций в виде $(e_1 Q_0^2)^n$. В настоящей работе мы будем учитывать только члены разложения до Q_0^4 и линейные комбинации $(e_1 Q_0^2)$. Такое разложение не противоречит физическим соображениям и

сохраняет инвариантным ТП по отношению к операциям группы симметрии $P6_3/mmc$. Тогда величину $J(q_a) \sin^2(\vartheta) + J(0) \cos^2(\vartheta) \equiv J(q_a) - \Delta J \cos^2(\vartheta)$ в (5) и (8) можно представить в виде

$$J(q_a) - \Delta J \cos^2(\vartheta) = J_{00} [r_{AF} + Q_0^2(\lambda_{AF} + \lambda_{1AF} e_1) 2 + 2\lambda Q_0^4 - \Delta J \cos^2(\vartheta)], \quad (9)$$

$$\Delta J \equiv J(q_a) - J(0) = J_{00} [1 + 2Q_0^2(\lambda_{20} + \lambda_{21} e_1)] \times [2z(\cos \Psi - 1)(2\delta(Q_0) - \cos \Psi - 1)], \quad (10a)$$

$$r_{AF} = 1 + z [4\delta(Q_0) \cos \Psi - 2 \cos^2 \Psi + 1], \quad (10b)$$

$$\delta(Q_0) = R - A Q_0^2 + B Q_0^4, \quad (10c)$$

$$\lambda_{AF} = \lambda_{00} + z \lambda_{20} [4\delta(Q_0) \cos \Psi - 2 \cos^2 \Psi + 1]. \quad (10d)$$

$$\lambda_{1AF} = \lambda_{01} + z \lambda_{21} [4\delta(Q_0) \cos \Psi - 2 \cos^2 \Psi + 1], \quad (10e)$$

$$J_{00} \equiv J_0(Q_0 = e_1 = 0) = 3T_0 k_B / 2s(s + 1). \quad (10f)$$

Температурные зависимости магнитных, структурных и упругих характеристик можно получить из условий экстремума термодинамического потенциала: $\partial J(q_a)/\partial \Psi = 0$, $\partial \Omega/\partial \vartheta = 0$, $\partial \Omega/\partial \sigma = 0$, $\partial \Omega/\partial e_1 = 0$, $\partial \Omega/\partial e_2 = 0$, $\partial \Omega/\partial y = 0$, $\partial \Omega/\partial Q_0 = 0$. Первые два уравнения определяют условия существования гелимагнитной структуры вне зависимости от внешнего магнитного поля (11а) и во внешнем магнитном поле $\mathbf{H}_0 = [0, 0, H_0]$, (11b)

$$\cos \Psi = \begin{cases} \delta(Q_0) & \text{при } |\delta(Q_0)| < 1 \\ 1 & \text{в противном случае} \end{cases}, \quad (11a)$$

$$\cos \vartheta = \begin{cases} \frac{2H_0 \mu_B}{(J(q_a) - J(0))y} & \text{при } |\delta(Q_0)| < 1 \\ \frac{2H_0 \mu_B}{(J(q_a) - J(0))y} & \text{при } \left| \frac{2H_0 \mu_B}{(J(q_a) - J(0))y} \right| < 1 \\ 1 & \text{в противном случае.} \end{cases} \quad (11b)$$

Последующие три уравнения имеют аналитические решения в виде зависимостей: $e_1 = e_1(Q_0, y, T, P)$, $e_2 = e_2(Q_0)$, $\sigma = \sigma(Q_0, T)$. Последние два из них приводятся к виду

$$-y^2(\partial h_m/\partial Q_0) + (\partial \Omega_1(Q_0, \sigma, e_1, e_2)/\partial Q_0) = 0, \quad (12a)$$

$$y - B_s(X) \frac{(2a/a_3)h_m y + 2\mu_B s H_0 \cos \vartheta}{\sqrt{((2a/a_3)h_m y + 2\mu_B s H_0 \cos \vartheta)^2 + s^2 O^2}} = 0, \quad (12b)$$

$$X = \left[\sqrt{((2a/a_3)h_m y + 2\mu_B s H_0 \cos \vartheta)^2 + s^2 O^2} \right] / k_B T, \quad (12c)$$

$$a h_m \equiv a h_m(Q_0, e_1) \equiv a h_m(Q_0, y, T, P) = N J_{00} (J(q)/J_{00} - \Delta J(q) \cos^2 \vartheta / J_{00}) s^2. \quad (12d)$$

Изменение основных коэффициентов ТП при описании магнитоструктурных свойств сплавов системы $Mn_{1-x}Co_xNiGe$

x	$\nu_0(x)$	sO/k_B при $s = 3/2$	λ_{00}	λ_{20}	L_3	λ_{AF}^{max}	T_0	A	B	M_0	a_2	a_3
						λ_{AF}^{min}						
ед. изм.	kbar	К					К			emu/g	kbar	
0.05	47.56	282.5	1	34.5	7.0	99.7	40	6.2	57	85.12	0.00177	0.00337
						95.7						
0.1	43.62	382.5	1	22	7.0	68.09	50	6.2	70	80.56	0.00178	0.00321
						67.58						
0.15	37.47	467.5	7.0	-1.76	19	1.82	69.0	6.2	20	76	0.0018	0.00306
						1.52						
0.2	37.47	520	7.7	-1.76	18	1.8	74	6.2	20	71.6	0.0018	0.00289

Примечание. Значения a_2, a_3 вычислены на основе значений рентгеновской плотности $\rho(x)$, таблица 1 [7]. Величины $M_0(x)$ вычислены для спина $s = 3/2$ по формуле (16).

$$a = NJ_{00}s^2 = (3/2)s^2a_3T_0/s(s + 1),$$

$$a_2 = N_0k_B = 2(1 - x)a_3, \quad a_3 = Nk_B.$$

$B_s(X)$ — функция Бриллюэна:

$$B_s(X) = \left(\frac{1}{2s + 1}\right) \coth\left(\frac{X}{2s + 1}\right) - \left(\frac{1}{2s}\right) \coth\left(\frac{X}{2s}\right)$$

$$= B_s(Q_0, y, T, P) \quad (13)$$

В (12) используем следующее выражение

$$\nu_0(x)(1 + L_1e_1 + L_2e_2) \equiv \nu_0(1 + L_x x)(1 + L_1e_1 + L_2e_2)$$

при $L_x < 0$. (14)

Уравнения (12) решаются численно и позволяют получить температурные зависимости магнитных — $y(T)$ и структурных — $Q_0(T)$ параметров порядка в присутствии давления P и внешнего магнитного поля H_0 в зависимости от концентрации x и модуля внутреннего периодического поля $O(x) = |O_n^k|$. Условие (11b) с учетом выражения (10c) при $A > 0, B > 0$ в соответствии с расчетами [4] и экспериментальными данными [5,6] отождествляет появление гелимагнитной структуры только в ромбическом состоянии.

Зависимости $y(T)$ и $Q_0(T)$ определяют поведение температурных зависимостей намагниченности $M(T)$ для заданных значений напряженности магнитного поля H_0 и безразмерной обратной парамагнитной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$ в пределе $H_0 \rightarrow 0$

$$M(T) = M_0(x)y(T) \cos \vartheta(T), \quad (15a)$$

$$\chi^{-1}(T, P) = \frac{a_3O(x) - 2aB_s(Q_0, 0, T, P)h_m(Q_0, 0, T, P)}{2aB_s(Q_0, 0, T, P)}, \quad (15b)$$

где $M_0(x)$ — намагниченность насыщения в модели локализованных спинов Мп для образца с заданным

числом x и спином $s = 3/2$; для ее расчета используем выражение

$$M_0[\text{emu/g}] = (1 - x)2s\mu_B/A(x)$$

$$= 1.116906 * s * 10000 * (1 - x)/A, \quad (16)$$

A — атомный вес на формульную единицу.

Например, для образцов с x : 0.05; 0.1; 0.15; 0.8; 0.7 величины $M_0(x)$ достигают значений 85.37; 80.79; 76.22; 71.22; 62.56 emu/g соответственно. В обычной модели ферромагнетика с локализованными спинами эти значения соответствуют намагниченности насыщения поскольку при $T = 0, y = \cos \vartheta = 1$. Однако, в рассматриваемом случае, при $O(x) \neq 0$ и возрастании параметра $O(x)$ с ростом x , величины $M(T = 0)$ в максимально достижимых магнитных полях в полном согласии с экспериментальными результатами [7] далеки от величин $M_0(x)$. При этом, как будет показано далее, решение уравнений состояния (12) в зависимости от соотношения между значениями величин $O(x), \nu_0(x)$ и $(2a/a_3)h_m$ приводит к двум кардинально различным сценариям поведения магнитоструктурных характеристик. Эти сценарии можно сопоставить с результатами, приведенными в части 1 данной работы [7] на рис. 6, *a, b* и рис. 6, *c, d*.

В таблице даны значения коэффициентов термодинамического потенциала, которые используются для решения уравнений состояния (12) и последующего сопоставления результатов решений и экспериментальных результатов измерений образцов с соответствующими концентрациями x . Значения a_2, a_3 вычислены на основе значений рентгеновской плотности $\rho(x)$, таблица [7]. Величины $M_0(x)$ вычислены для спина $s = 3/2$ по формуле (16).

Вначале на основе решений уравнений (12) с соответствующими значениями коэффициентов дадим интерпретацию экспериментальных особенностей магнитных измерений твердых растворов $Mn_{1-x}Co_xNiGe$ для образцов с $x < 0.15$.

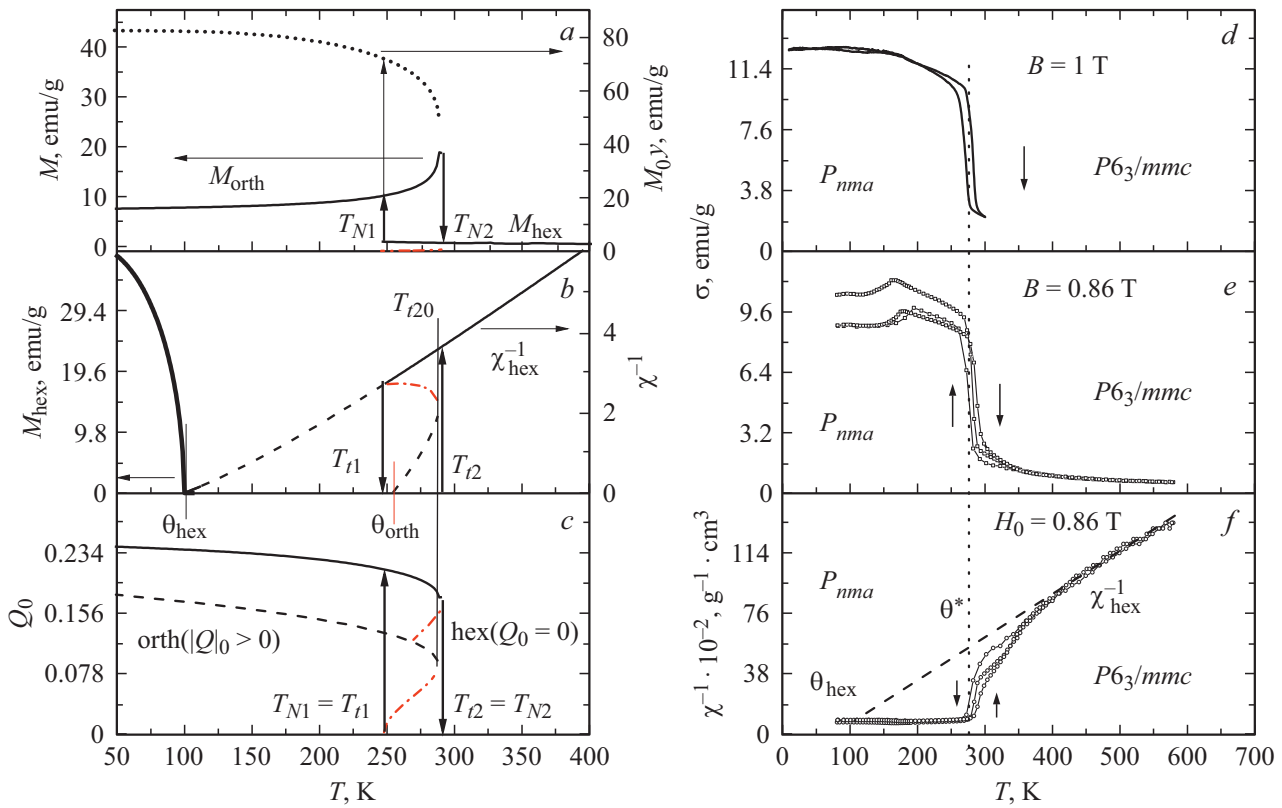


Рис. 1. Теоретические (*a, b, c*) и экспериментальные (*d, e, f*) температурные зависимости магнитоструктурных характеристик в твердом растворе $Mn_{0.95}Co_{0.05}NiGe$ в слабых магнитных полях (до 1 Т). Штрихпунктирные линии здесь (рис. 1, *b* и 1, *c*) и далее соответствуют максимуму ТП; вертикальные стрелки отмечают температуры лабильности ромбической T_{r2} (гексагональной T_{r1}) фаз в поле с индукцией $B = 1$ Т; штриховые линии на рис. 1, *c* описывают решения уравнений (12) для $Q_0(T)$, при $y(T) \equiv 0$ с соответствующими температурами лабильности ромбической T_{r20} и гексагональной $T_{r10} \approx T_{r1}$ фаз; y — параметр гелимагнитного порядка в полях с индукцией $B = 1$ Т (*a*); M_{orth} , M_{hex} — удельные намагниченности в ромбической, гексагональной фазах в поле с индукцией $B = 1$ Т.

При этом будем исходить из следующего: в области аномального поведения обратной парамагнитной восприимчивости (см. рис. 5, 6 в [7]) происходит магнитоструктурный переход 1-го рода $PM(hex) \leftrightarrow NM(orth)$ при температурах $T_i \approx 250–300$ К значительно превышающих температуру парамагнитной неустойчивости гексагональной фазы $T_i > \theta_{hex} \approx 100–150$ К.

Согласно теоретическому анализу это становится достижимым при соответствующем подборе коэффициентов ТП (таблица). Тогда, рис. 1, *a, b, c*, расчетное значение температуры лабильности гексагональной фазы превышает парамагнитную температуру Кюри ромбической фазы: $T_{r1} \geq \theta_{orth}$. Температура неустойчивости гексагональной фазы в этом случае может совпадать с температурой возникновения гелимагнитного порядка $T_{r1} = T_{N1}$. В результате взаимосвязи этих процессов магнитное упорядочение становится магнитоструктурным переходом 1-го рода $PM(hex) \leftrightarrow NM(orth)$, который сопровождается скачкообразным изменением намагниченности M_{orth} , температурным гистерезисом $\Delta T = T_{r2} - T_{r1}$, аномальным поведением обратной магнитной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$, что согласуется с экспериментальными

зависимостями, рис. 1, *d, e, f*. Подобное поведение соответствует первому сценарию.

Отличие форм экспериментальных $\sigma(T)$ и теоретических $M_{orth}(T)$ зависимостей не является существенным и связано с ориентационным фактором: в эксперименте с поликристаллическим порошком направление вектора магнитного поля \mathbf{H} и направление волнового вектора магнитной структуры \mathbf{q} не фиксировано; в теории рассматривается строгое условие коллинеарности обоих векторов. Следует отметить, что температурные зависимости намагниченности $M_{orth}(T)$ и параметра магнитного порядка $y(T)$ ($M_{0y}(T)$ на рис. 1, *a*) также качественно различаются. Зависимость $y(T)$ отражает изменение величины магнитного момента в ромбической фазе вдоль локальной пространственно-периодической оси квантования и может быть исследована только в экспериментах по магнитному рассеянию нейтронов; температурные зависимости намагниченности в орторомбической фазе $M_{orth}(T)$ фиксируются как реакция гелимагнитной пространственно-периодической структуры на внешнее пространственно-однородное магнитное поле, т. е. как искажение гелимагнитной структуры. Па-

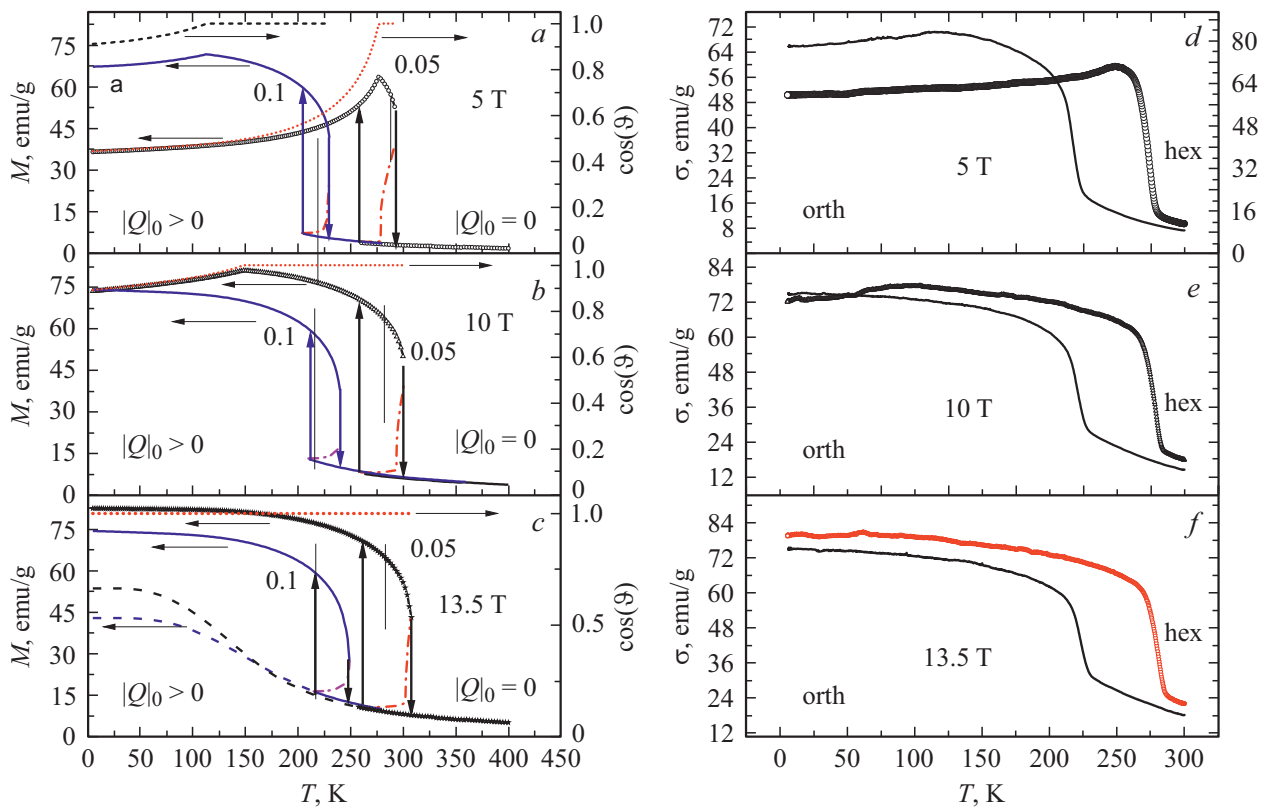


Рис. 2. Температурные зависимости намагниченности образцов $Mn_{0.95}Co_{0.05}NiGe$ (символы) и $Mn_{0.9}Co_{0.1}NiGe$ (линии), в сильных магнитных полях. (a, b, c) — модель; (d, e, f) — эксперимент при охлаждении; вертикальные линии со стрелками вниз (T_2) и вверх (T_1) определяют температуры лабильности ромбического $orth[P_{nma}(Q_0 \neq 0)]$ и гексагонального $hex[P6_3/mmc(Q_0 = 0)]$ состояний при нагреве и охлаждении соответственно; тонкие вертикальные линии в области температурного гистерезиса $\Delta T = T_2 - T_1$ определяют температуры T_m равенства ТП в гексагональном и ромбическом состояниях в соответствующих полях; штриховые линии соответствуют продолжению зависимостей намагниченности в гексагональной фазе $M_{hex}(T) = M_0 \gamma(T, Q_0 \equiv 0) \cos[\vartheta(T, Q_0 \equiv 0)]$ ниже температуры лабильности T_1 состояния с гексагональной конфигурацией.

рамагнитная температура Кюри θ_{hex} для гексагональной фазы определяется из экстраполяции высокотемпературной зависимости обратной парамагнитной восприимчивости $\chi_{hex}^{-1}(T)$, измеренной в гексагональной фазе. РМ температура Кюри ромбической фазы θ_{orth} в рассматриваемом случае перехода 1-го рода ненаблюдаемая величина, поскольку возникновение гелимагнитного порядка происходит скачком при $T_{f1} = T_{N1} < \theta_{orth}$. Однако в реальном эксперименте, в котором магнитоструктурные переходы близки к размытым фазовым переходам 1-го рода величина θ_{orth} может быть сопоставлена с температурой θ^* на рис. 1, f.

В сильных магнитных полях искажение гелимагнитной структуры столь существенно, что можно говорить о полном ее подавлении во всем диапазоне температур, рис. 2, d, e, f. Из представленных на рис. 2, a, b, c кривых видно как при увеличении магнитного поля температурные зависимости $\cos \vartheta$ приближаются к своему насыщению-1, что коррелирует с увеличением намагниченности на рис. 2, a, b, c. Теоретические результаты находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными, приведенными на рис. 2, d, e, f. Следует

отметить, что реальная температура магнитоструктурного упорядочения T_1 располагается между температурой потери устойчивости гексагональной фазы T_{f1} и температурой равенства ТП в ромбическом и гексагональном состояниях T_m . В зависимости от физико-механического состояния кристалла температура T_1 , по-видимому, может приближаться к своему предельному значению T_{f2} при возрастании индукции магнитного поля.

Переход к теоретическому анализу свойств образцов с $x \geq 0.15$ производится при изменении соотношения между коэффициентами ответственными за стабилизацию ромбической и гексагональной конфигураций в пользу гексагональной. В основном, согласно таблице, это связано с уменьшением значения величины $v_0(x)$ и увеличением значения величины $O(x)$. В качестве примера рассмотрим моделирование температурных зависимостей магнитоструктурных характеристик двух образцов с $x = 0.15$ и $x = 0.2$ в относительно слабых магнитных полях ($B \leq 5$ Т), рис. 3 и в сильном поле $B = 10$ Т, рис. 4.

Теоретические результаты, приведенные на рис. 3, соответствуют второму сценарию поведения системы, в ко-

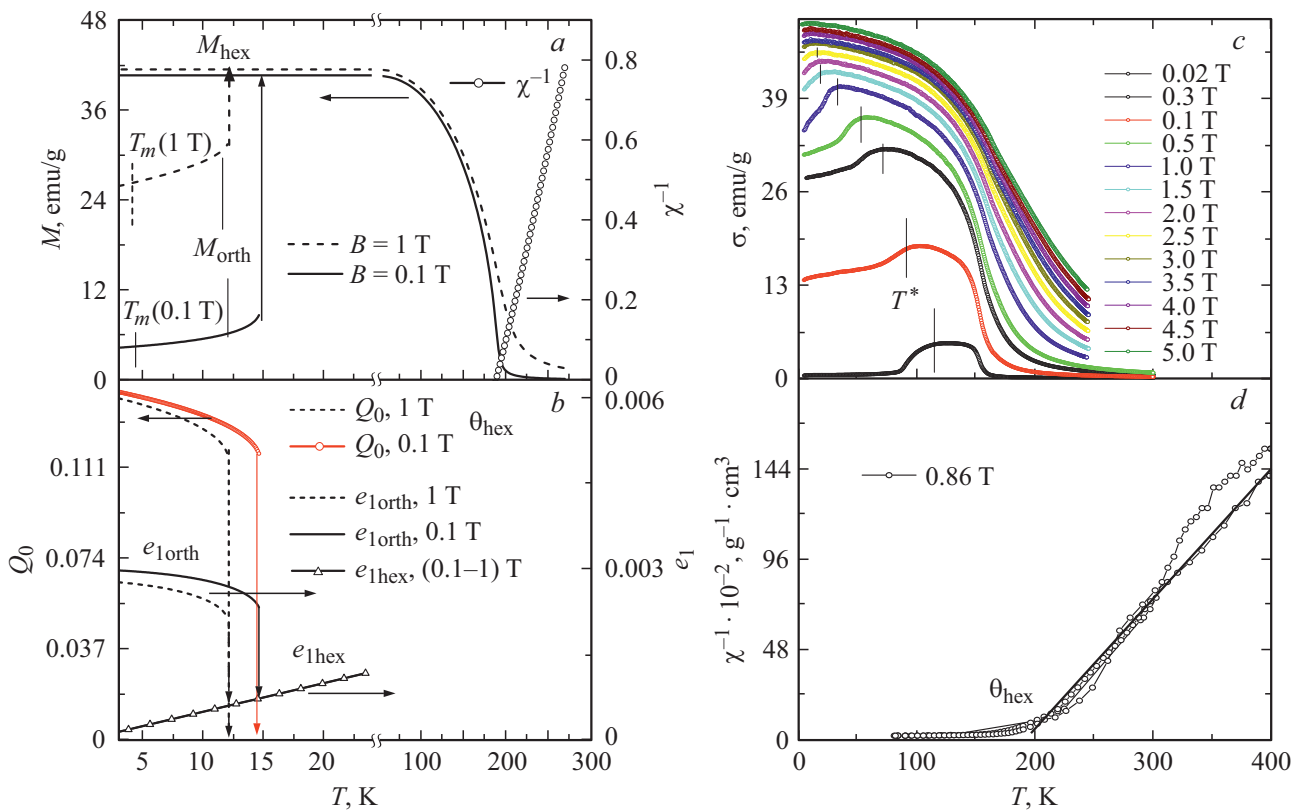


Рис. 3. Температурные зависимости магнитных и структурных характеристик образца $Mn_{0.85}Co_{0.15}NiGe$ в магнитных полях до 5 Т. *a, b* — модель; вертикальные стрелки соответствуют температурам лабильности $T_{l2}(B)$ ромбического состояния; *c, d* — эксперимент, вертикальные линии $T^*(B)$ ставятся в соответствие $T_{l2}(B)$; низкотемпературная намагниченность в режиме ZFC соответствует подмагниченной AF фазе в ромбическом состоянии AF(orth) при $T < T_{l2}(B)$; $T_m(B)$ — определяется равенством $\Omega(|Q_0| > 0, y, B, T) = \Omega(0, y, B, T)$; и может соответствовать температуре перехода в ромбическое состояние AF(orth).

тором переходы порядок-беспорядок являются изоструктурными переходами второго рода $hex(FM) \leftrightarrow hex(PM)$. Тем не менее, и в этом случае при температурах ниже температуры магнитного упорядочения ($T < \theta_{hex}$) модель допускает существование ромбического НМ состояния поскольку температура лабильности ромбического состояния $T_{l2} > 0$ (рис. 3, *a, b*). Переход в ромбическое состояние спонтанно затруднен так как, согласно расчетам температура возникновения этого состояния $T_{l1} < 0$. Однако поскольку температура $T_m(B)$ равенства ТП в конкурирующих гексагональном ферромагнитном $hex(FM)$ и ромбическом гелимагнитном $orth(NM)$ состояниях положительна ($0 < T_m < T_{l2}$), переход в ромбическую фазу в режиме ZFC термодинамически возможен при медленном охлаждении до $T < T_m$. Такой переход при этом должен сопровождаться объемными деформациями e_1 и уменьшением намагниченности рис. 3, *b*.

Этот результат дает понимание низкотемпературных особенностей температурных зависимостей намагниченности в режиме ZFC-FC в возрастающих магнитных полях (рис. 3, *c*). Действительно, с одной стороны появление ромбической фазы связано с появлением гелимагнитного состояния и антиферромагнитного вклада в намагниченность. С другой стороны, появление объемных

деформаций e_1 кристаллической ячейки сопровождающих переходы $hex(FM) \leftrightarrow orth(NM)$ приводит к дополнительным препятствиям для образования зародышей новых фаз [8]. Это может стать решающим фактором для блокировки обратимых магнитоструктурных процессов в магнитном поле при низких температурах и сохранению индуцированных магнитным полем FM состояний. Или другими словами к возможности реализации низкотемпературных необратимых индуцированных переходов, описываемых рис. 5, *a–5, f*) и зафиксированных экспериментально на рис. 6.

Более подробно процесс реализации необратимых индуцированных полем переходов выглядит следующим образом. При понижении температуры образца в режиме ZFC до $T < T_m$ реализуется гелимагнитное ромбическое состояние $NM(orth)$ с более низким значением ТП ($\Omega_{orth} < \Omega_{hex}$, рис. 5, *c*, рис. 5, *f*). Первичный процесс намагничивания состояния $NM(orth)$ описывается жирной линией на рис. 5, *a, d*. Поле излома этих линий B_1 соответствует полному подавлению гелимагнитного и появление „слабоферромагнитного“ ромбического состояния $FM(orth)$, которое сохраняется до $B = B_2$. Поле B_2 соответствует полевой границе лабильности „слабо“ ферромагнитного ромбического состояния. Значе-

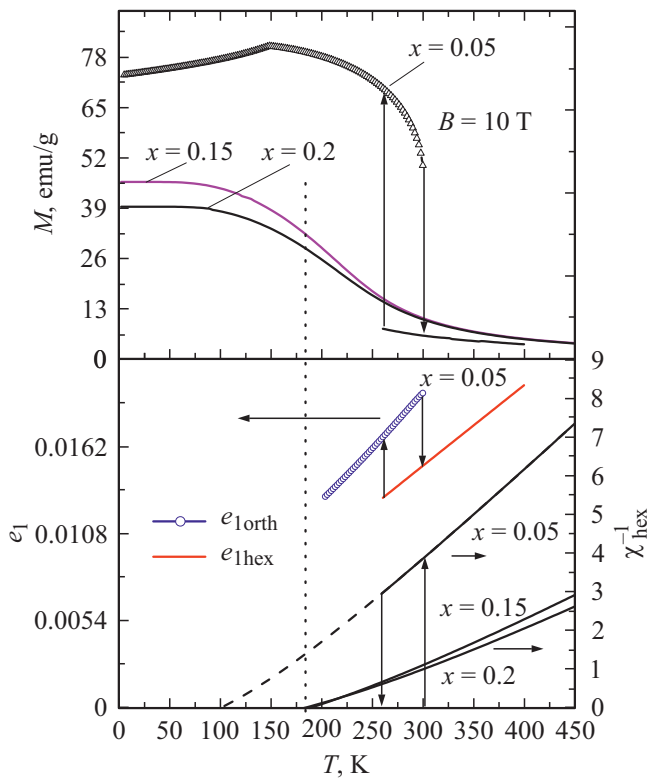


Рис. 4. Теоретические зависимости, моделирующие температурные особенности намагниченности $M(T)$, обратной парамагнитной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$ и относительного объема $e_1(T)$ соответствующих сплавов исследуемой системы в сильном магнитном поле $B = 10$ Т.

ния величин B_2 сопоставляют с экспериментальными значениями величин B_{k1} (рис. 6) при реальных размытых индуцированных переходах. Таким образом, индуцированный переход при $B = B_{k1}$ согласно нашей теории является магнитоструктурным переходом 1-го рода FM(orth)–FM(hex), который сопровождается скачкообразными изменениями объемных деформаций e_1 и параметров магнитного (y) и структурного (Q_0) порядков, рис. 5, *b, c, e, f*. Эти переходы своим существованием обязаны различию в величинах намагниченности насыщения в ферромагнитных ромбическом $M_{orth} = M_0 y_{orth}$ и гексагональном $M_{hex} = M_0 y_{hex} > M_{orth}$ состояниях. Отметим, что при $O(x) = 0$, $M_{hex}(T = 0) = M_{orth}(T = 0)$ поскольку при $T = 0$ согласно (12b) $y_{orth} = y_{hex} = B_s(X) = 1$. Необратимость индуцированного полем гексагонального состояния, которое наблюдается экспериментально при понижении поля и перемагничивании образца (рис. 6, *a*) может возникнуть из-за объемно-структурных блокировок процессов зародышеобразования конкурирующих фаз в результате различий удельных объемов в ромбическом и гексагональном состояниях ($e_{1orth} > e_{1hex}$). Теоретически это реализуется из-за отрицательного значения температуры лабильности гексагонального ферромагнитного состояния ($T_{l1} < 0$) в области низких значений индукции магнитного поля ($B \ll B_2$). Различия между

модельными $M(B)$ и экспериментальными $\sigma(B)$ зависимостями могут быть обусловлены использованием однодоменного описания магнитоструктурных явлений и геометрией направления индукции внешнего поля ($\mathbf{B} // \mathbf{q}$). В этом случае используемый оликристаллический образец, рассматривается как монокристаллический однодоменный, в котором не учитываются процессы разворота магнитокристаллических доменов при приближении к намагниченности насыщения.

3. Магнитокалорические особенности

Выражение для энтропии системы

$$S(T, H_0) \equiv S[Q_0(T, H_0), y(T, H_0), T]$$

можно получить из определения $S = -\partial\Omega/\partial T$ и привести к виду

$$S[T, H_0] = N_0 k_B \ln \left\{ z [X[Q_0(T, H_0), y(T, H_0), T]] \right\} - Nk_B B_s(X) X[Q_0(T, H_0), y(T, H_0), T] + \alpha k_0 e_1 \times [Q_0(T, H_0), y(T, H_0), T] + \frac{1}{2} N_0 k_B \ln[\sigma(Q_0(T, H), T)]. \quad (17)$$

В (17) первые два слагаемых соответствуют энтропии магнитоупорядоченной системы спинов в ромбической — $Q_0 \neq 0$ (гексагональной $Q_0 = 0$) кристаллическими решетками для заданной температуры: 3-е слагаемое — энтропия объемно-деформированного магнитоупорядоченного кристалла в ромбическом (гексагональном) состояниях; последнее слагаемое описывает понижение энтропия кристалла, обусловленное возникновением параметра структурного порядка Q_0 . Температурные зависимости $[\Delta S(T)] = [S(B = \mu_0 H_0) - S(0)]$ приведены на рис. 7 и соответствуют нагреванию (магнитная проницаемость воздуха $\mu_0 = 1$).

Анализ этих зависимостей, рассчитанных в рамках используемой модели для значений ортогонального поля: $sO/k_B = 282.5$ К, $sO/k_B = 382.5$ К, $sO/k_B = 467.5$ К для $x = 0.05$, $x = 0.1$ и $x = 0.15$ соответственно, показывают, что для образцов $x = 0.05$, $x = 0.1$ максимальное изменение изотермической энтропии $\Delta S(T)$ соответствует прямому МКЭ и температурной области магнитоструктурных переходов 1-го рода порядок беспорядок orth(NM) \leftrightarrow hex(PM), которые в сильных полях в полном соответствии с экспериментальными данными трансформируются в переходы orth(FM) \leftrightarrow hex(PM) (рис. 2, *e, f*). Расхождение между теоретическими и экспериментальными зависимостями связано с двумя факторами. Это прежде всего размытый характер магнитоструктурных фазовых переходов, который в настоящем теоретическом описании не учитывается, использование изотропной формы магнитоупругой энергии [8] и приближенных значений ряда упругих постоянных, например, сжимаемости

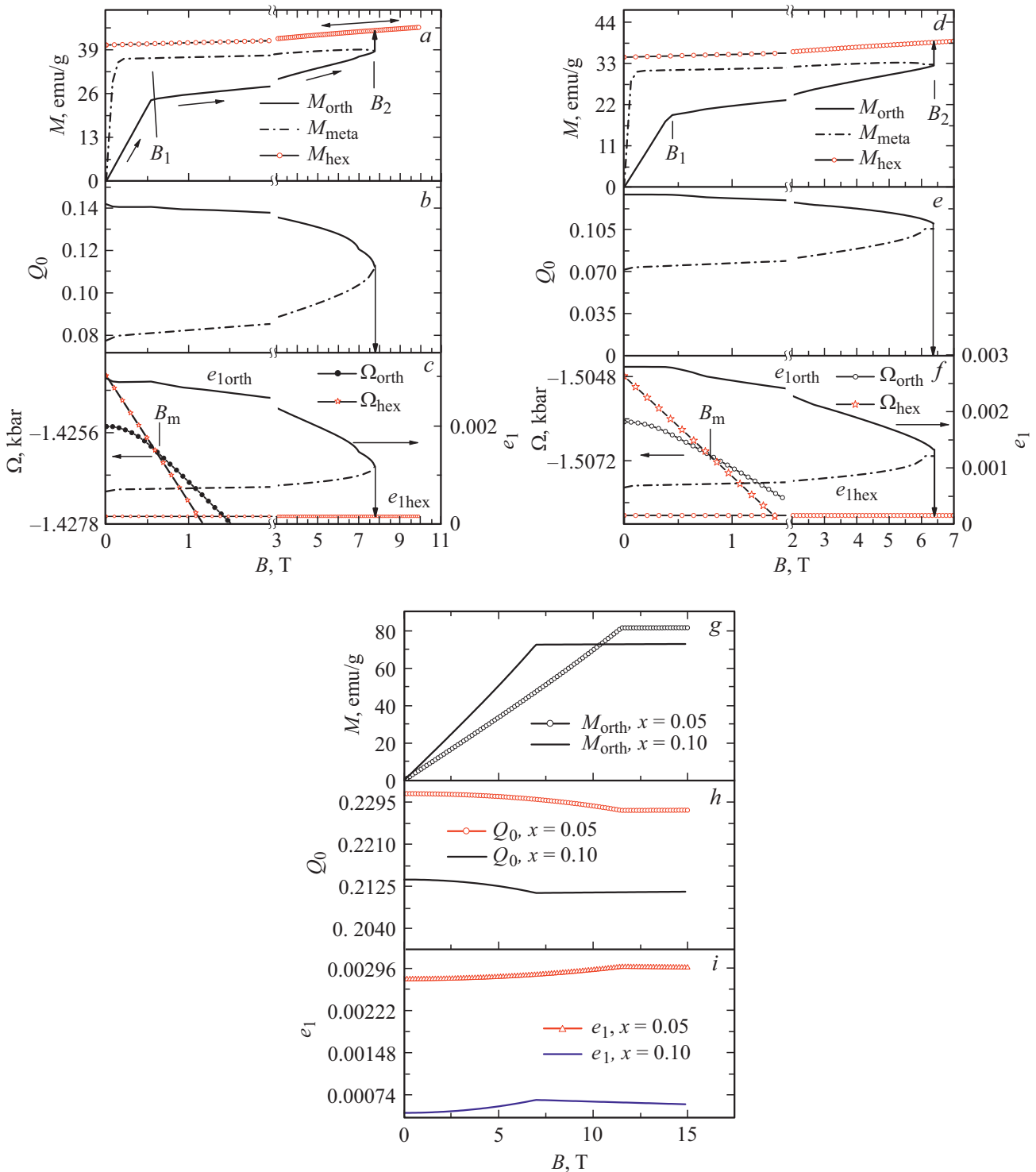


Рис. 5. Модельные полевые зависимости намагниченности — M , параметра структурного порядка — Q_0 , объемных деформаций — e_1 , поясняющие механизм необратимых $a-f$ и обратимых $g-i$ индуцированных полем переходов. Изломы $M(B)$ — соответствуют подавлению гелимагнитного и появлению ферромагнитного состояния в ромбической решетке; вертикальные стрелки отмечают полевые границы лабильности ромбического состояния — FM(orth) при необратимых переходах FM(orth)–FM(hex).

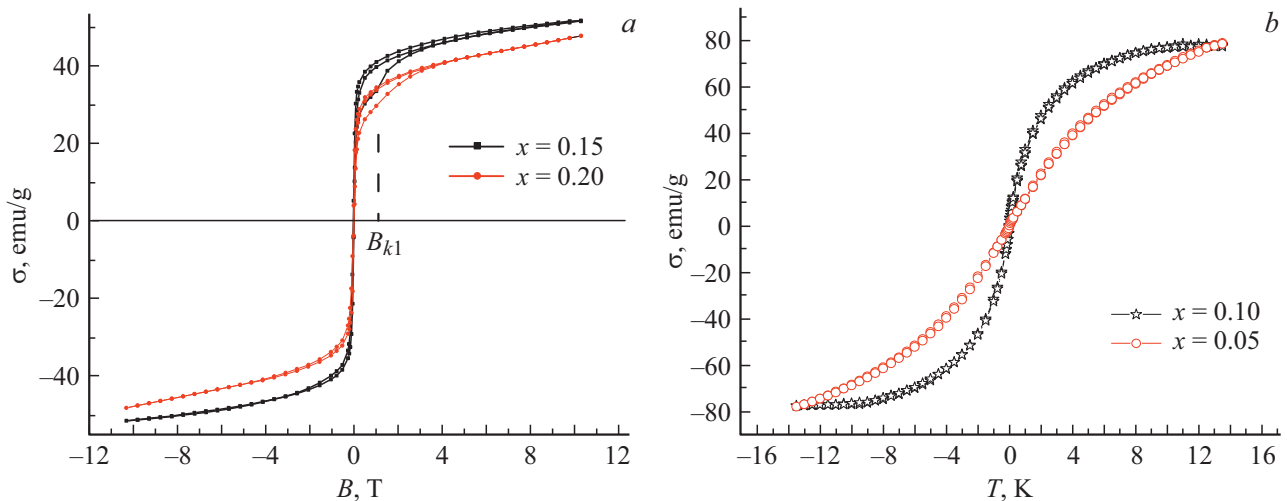


Рис. 6. Экспериментальные полевые зависимости намагниченности ряда образцов исследуемой системы при $T = 5$ К. Зависимости $\sigma(B)$ для $x = 0.15$ и $x = 0.2$ можно интерпретировать как необратимые индуцированные магнитным полем магнитоструктурные переходы из слабоферромагнитного ромбического в ферромагнитное гексагональное состояние; зависимости $\sigma(B)$ для $x = 0.05$ и $x = 0.1$ характерны для плавного изоструктурного возрастания намагниченности, которое сопровождается подавлением магнитным полем гелимагнитной ромбической структуры.

($\kappa(x) = 1/k_0 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ kbar}^{-1}$) и коэффициента объемного расширения ($\alpha(x) = 2 \cdot 10^{-5} [^\circ\text{K}]^{-1}$).

Для образца с $x = 0.15$ максимальные значения изотермической энтропии $\Delta S(T)$ (рис. 7, *f*) как реакция на включение магнитного поля при нагревании образца соответствуют температурам лабильности ромбического состояния $T_{i2}(0)$, $T_{i2}(B)$ при переходах $\text{orth}(\text{HM}) \leftrightarrow \text{hex}(\text{FM})$ на рис. 2, рис. 7, *e*. Значение температуры T_{i2} коррелирует со значением температуры T^* на рис. 3, *c*. Качественное поведение величин T^* и T_{i2} при увеличении напряженности индукции согласуется — их значения при увеличении магнитного поля уменьшаются. Однако значение $T^* > T_{i2}(0)$ и привести в полное соответствие значения этих величин и величин B_2 (рис. 5) и B_1 (рис. 6) не удастся. Величина $\Delta S(T) > 0$ в области температур $T < T_{i2}(0)$ определяет обратный магнитокалорический эффект (ОМКЭ). Он может наблюдаться только в полях $B < B_2$ ($B < B_{k1}$), поскольку в больших полях образец уже находится в стабильном гексагональном ферромагнитном состоянии $\text{hex}(\text{FM})$ и последующие изменения температуры в поле или поля при постоянной температуре не приведут к резкому повышению намагниченности и, соответственно, ΔS в области гелиевых температур. Однако при высоких температурах можно наблюдать прямой магнитокалорический эффект (ПМКЭ). ПМКЭ в образцах с $x \geq 0.15$ должен наблюдаться в области изоструктурного магнитного разупорядочения и достигать максимума при температуре Кюри. В модельном описании на рис. 7 — это $T = \theta_{\text{hex}}$. Более приближенный к реальности процесс возникновения ОМКЭ для образцов с $x \geq 0.15$ можно отследить при рассмотрении не температурных, а полевых зависимостей

скачка энтропии $\Delta S(B)$ при фиксированной температуре. На рис. 8 приведены модельные полевые зависимости изотермических энтропий $S(B)$ для ромбической $S_{\text{orth}}(B)$ и гексагональной $S_{\text{hex}}(B)$ фаз и изменение скачка изотермической энтропии $\Delta S(B) = S(B) - S(0)$, совмещенных с зависимостями $M(B)$ для образца с $x = 0.15$ при температуре 3 К. В области полей $B < B_2$ $\Delta S(B) = S_{\text{orth}}(B) - S_{\text{orth}}(0) \leq 3.2 \text{ J/K} \cdot \text{kg}$ описывает обратный МКЭ, который соответствует изоструктурной стабилизации ферромагнитного состояния в процессе возрастания намагниченности от ее значения в гелимагнитном состоянии $\text{HM}(\text{orth})$ ($B \leq B_1$) до ее максимального значения в ромбическом состоянии $\text{FM}(\text{orth})$ ($B \leq B_2$). Необратимый скачок $\Delta S(B) = S_{\text{hex}}(B) - S_{\text{orth}}(0) = 7.5 \text{ J/K} \cdot \text{kg}$ при $B = B_2$ соответствует необратимому магнитоструктурному переходу $\text{FM}(\text{orth}) \leftrightarrow \text{FM}(\text{hex})$, рис. 8, *a*. Здесь необратимость означает, что для повторения процесса первичного намагничивания необходимо нагреть образец выше температуры $T_{i2}(0)$ затем охладить в режиме ZFC.

Масштабные изменения величин $\Delta S(T)$ при магнитоструктурных переходах связаны с тем, что понижение симметрии системы за счет возникновения магнитного порядка коррелирует с понижением симметрии кристаллической решетки от более симметричной гексагональной до менее симметричной ромбической. Это приводит к тому, что изменения чисто магнитного вклада от первых двух слагаемых в (17) дополняются изменениями структурного вклада от последнего слагаемого в (17).

При этом возрастание объемных деформаций в ромбическом состоянии напротив ослабляют первые два вклада. Поэтому для усиления величины магнитокалорического эффекта (МКЭ) выгодно добиваться компен-

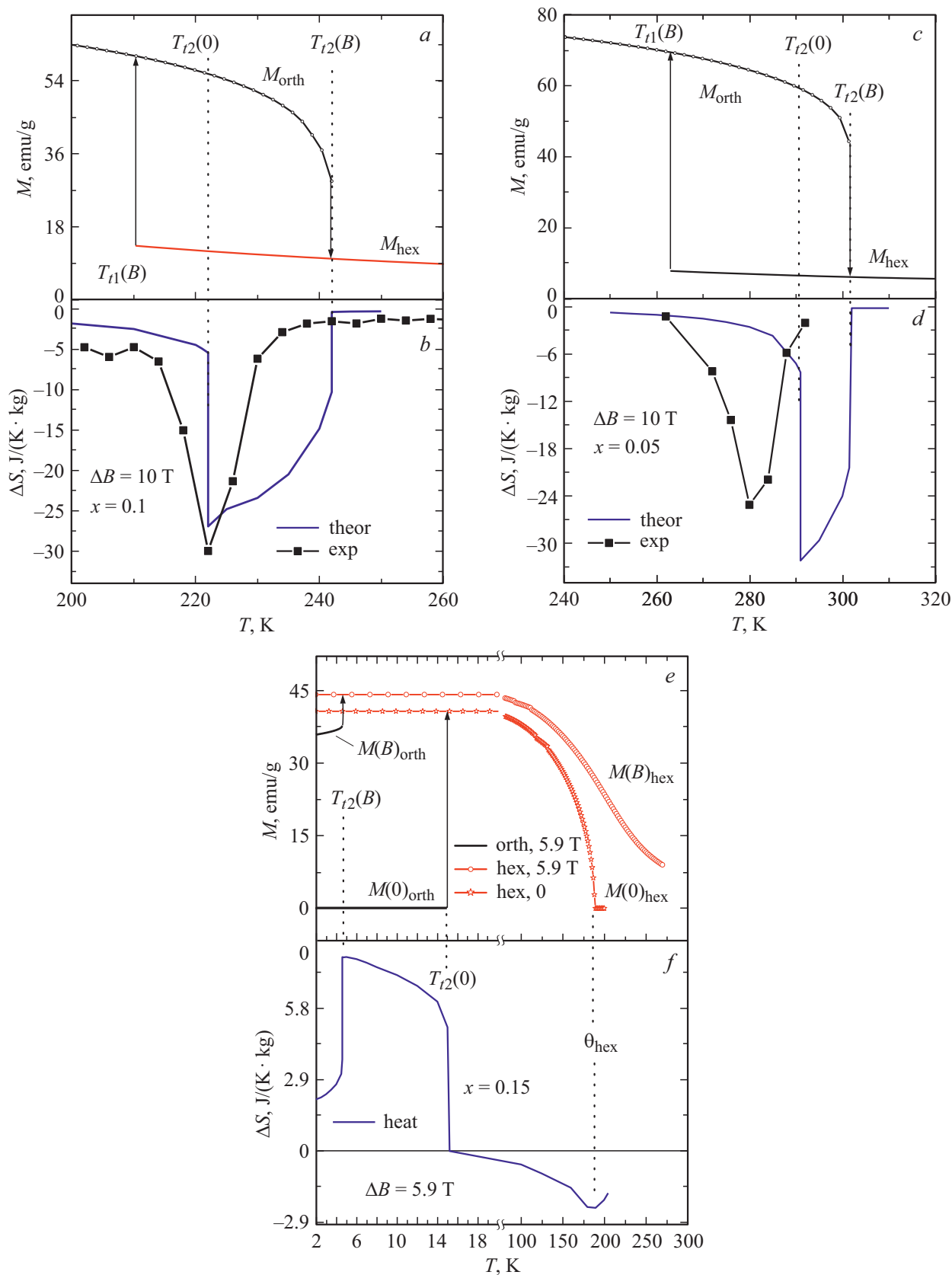


Рис. 7. Совмещенные экспериментальные и теоретические температурные зависимости изменения магнитной энтропии и намагниченности $M(T)$ при изотермическом изменении магнитного поля. Демонстрируют высокотемпературный прямой МКЭ (*b, d, f*), и низкотемпературный обратный МКЭ (*f*); $T_{12}(0)$ и $T_{12}(B)$ — соответствуют температурам лабильности ромбического состояния в поле с индукцией $B = 0$ и $= 10$ Т (*a-c*), $B = 5.9$ Т (*e, f*, теория) в переходах FM(orth)–FM(hex).

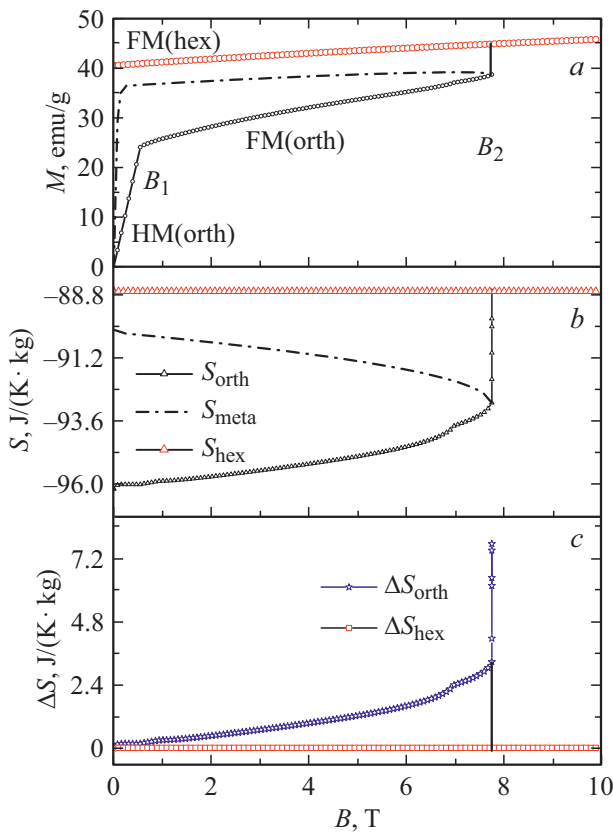


Рис. 8. Теоретические полевые зависимости намагниченности $M(B)$, магнитной энтропии $S(B)$ и $\Delta S(B)$ в области обратимых $HM(orth)$ – $FM(orth)$ и необратимых переходов $FM(orth)$ – $FM(hex)$. Демонстрируют особенности реализации обратного низкотемпературного МКЭ $\Delta S \equiv \Delta S(B) = S(B, T) - S(0, T)$ при $T = 3$ К в образце с $x = 0.15$.

сацией объемных деформаций. Поскольку вклады в $\Delta S(T)$ от изменения объема и от изменения кристаллической структуры имеют разные знаки. Этого можно добиться путем подбора соответствующего легирования при увеличении числа компонент основного состава. Такое легирование должно приводить к максимальной компенсации объемных деформаций параметров решетки, которые обеспечивают магнитострикционные вклады в скачкообразную реализацию магнитного упорядочения. Более подробный анализ взаимосвязи объемных деформаций и спонтанной магнитострикции в слоистых структурах можно найти в [9].

4. Заключение

В работе показано, что учет изменений эффективных обменных интегралов и внутреннего ортогонального поля при изменении структурной конфигурации атомных центров и концентрации Со лежит в основе формирования механизма магнитоструктурной связи между спиновой и решеточной подсистемами твердых раство-

ров $Mn_{1-x}Co_xNiGe$. В рамках этого подхода при использовании приближения среднего поля для спиновой подсистемы и приближения смещенного гармонического осциллятора для структурной подсистемы дается интерпретация двух сценариев реализации магнитного упорядочения и особенностей скачкообразного изменения намагниченности насыщения при гелиевых температурах. Получено качественное согласие между поведением экспериментальных и теоретических магнитных и магнитокалорических характеристик в области комнатных температур. Предсказывается существование обратного магнитокалорического эффекта, усиленного магнитоструктурным переходом, при гелиевых температурах.

Приложение

В приближении среднего поля (ПСП) (3) можно представить в виде

$$\hat{H}_h(s) = - \sum_{nk} \Delta_n^k \hat{s}_n^k, \quad (П1)$$

где $\Delta_n^k = \mathbf{h}_n^k + \mathbf{O}_n^k$.

В (П1), в духе ПСП, операторы $\sum_{nk, n'k'} J_{nn'}^{kk'} \hat{s}_n^k \hat{s}_{n'}^{k'}$ + $2\mu_B \mathbf{H}_0 \sum_{ni} \hat{s}_n^k$ из (3), включающие многочастичные взаимодействия $\sum_{nk, n'k'} J_{nn'}^{kk'} \hat{s}_n^k \hat{s}_{n'}^{k'}$, заменены операторами $(\sum_{n,k} \mathbf{h}_n^k \hat{s}_n^k)$ одночастичного взаимодействия. При этом вводится условие ортогональности для обменного $\mathbf{h}_n^k = h \mathbf{u}_n^k$ и внутреннего пространственно-периодического $\mathbf{O}_n^k = O \mathbf{w}_n^k$ полей

$$\mathbf{O}_n^k \mathbf{h}_n^k = (\mathbf{w}_n^k \mathbf{u}_n^k) O h = 0. \quad (П3)$$

В (3) O, h -модули внутреннего пространственно-периодического и обменного полей.

Для простой пространственно-периодической гелимагнитной спиновой структуры с волновым вектором структуры $\mathbf{q} = [0, 0, q_a]$ единичные векторы $\mathbf{w}_n^k \mathbf{u}_n^k$, удовлетворяющие условию ортогональности (П3) можно представить в виде

$$\mathbf{u}_n^k = [\cos(\mathbf{qR}_n^k) \sin(\vartheta), \sin(\mathbf{qR}_n^k) \sin(\vartheta), \cos(\vartheta)], \quad (П4a)$$

$$\mathbf{w}_n^k = [\sin(\mathbf{qR}_n^k), -\cos(\mathbf{qR}_n^k), 0], \quad (П4b)$$

\mathbf{u}_n^k совпадает с направлением локальной оси квантования, которая при $H_0 = 0$ находится в плоскости перпендикулярной волновому вектору \mathbf{q} ($\vartheta = \pi/2$). Функция распределения

$$\rho(\hat{H}_h) = \prod_{n,k} \rho_n^k(\hat{H}_h) \equiv \prod_{n,k} \rho_n^k(\hat{M}_n^k)$$

в рамках ПСП с гамильтонианом (П1) представляет собой произведение одночастичных функций распределения $\rho_n^k(\hat{H}_h) \equiv \rho_n^k$

$$\rho_n^k(\hat{M}_n^k) \equiv \rho_n^k = \frac{e^{\beta |\mathbf{h}_n^k + \mathbf{O}_n^k| \sqrt{V_n^k \hat{s}_n^k}}}{z(X)} \equiv \frac{e^{\beta \sqrt{h^2 + O^2} M_n^k}}{z(X)}, \quad (П5)$$

$$z(X) = Sp e^{\beta(\sqrt{h^2+O^2})\hat{M}_n^k} \equiv \sum_{M_n^k=-s}^s e^{\beta(\sqrt{h^2+O^2})M_n^k} = \text{sh}[(1+(2s)^{-1})X]/\text{sh}[(2s)^{-1}X], \quad (\text{П6})$$

$$X = \beta s \sqrt{h^2 + O^2}, \quad \beta = 1/k_B T, \quad M_n^k \in -s, s+1, \dots, s,$$

где \hat{M}_n^k — оператор проекции спина на направление \mathbf{V}_n^k молекулярного поля Δ_n^k

$$\Delta_n^k = \mathbf{h}_n^k + \mathbf{O}_n^k = \Delta \mathbf{V}_n^k \equiv |(\mathbf{h}_n^k + \mathbf{O}_n^k)| \mathbf{V}_n^k \equiv (\sqrt{h^2 + O^2}) \mathbf{V}_n^k,$$

которое определяется единичным вектором \mathbf{V}_n^k , M_n^k — собственное значение оператора \hat{M}_n^k .

Величина $h \equiv h(\mathbf{q})$ — вариационный параметр, для определения которого используется вариационный принцип статистической механики: оптимальное значение величины h должно удовлетворять экстремуму модельной свободной энергии Ω_M .

Модельная свободная энергия

$$\Omega_M \equiv Q_M(H(s))$$

как верхний предел истинной свободной энергии $\Omega(\hat{H}(s)) \equiv \Omega$ спиновой системы определяется выражением [1,2,10]

$$\Omega_M = \langle \hat{H}(s) - \hat{H}_h(s) \rangle_{\hat{H}_h} - Nk_B T \ln z(X). \quad (\text{П7})$$

Среднее

$$\langle \hat{H}(s) - \hat{H}_h(s) \rangle_{\hat{H}_h} \equiv \langle \hat{H}(s) - \hat{H}_h(s) \rangle$$

определяем по следующей схеме

$$\begin{aligned} & \left\langle - \sum_{nk,n'k'} J_{nn'}^{kk'} \hat{s}_n^k \hat{s}_{n'}^{k'} - 2\mu_B \mathbf{H}_0 \sum_{ni} \hat{s}_n^k + \sum_{ni} \hat{s}_n^k \mathbf{h}_n^k \right\rangle \\ & \equiv - \sum_{nk,n'k'} J_{nn'}^{kk'} \langle \hat{s}_n^k \rangle \langle \hat{s}_{n'}^{k'} \rangle - 2\mu_B \mathbf{H}_0 \sum_{ni} \langle \hat{s}_n^k \rangle + \sum_{ni} \langle \hat{s}_n^k \rangle \mathbf{h}_n^k. \end{aligned} \quad (\text{П8})$$

В рассматриваемой спиновой подсистеме можно выделить 3 типа средних

$$\langle \hat{s}_n^k \rangle_W = \mathbf{w}_n^k \langle \mathbf{w}_n^k \hat{s}_n^k \rangle = \mathbf{w}_n^k \langle \hat{\mathbf{l}}_n^k \rangle = \mathbf{w}_n^k l, \quad (\text{П9a})$$

$$\langle \hat{s}_n^k \rangle_V = \mathbf{V}_n^k \langle \mathbf{V}_n^k \hat{s}_n^k \rangle = \mathbf{V}_n^k \langle \hat{\mathbf{M}}_n^k \rangle = \mathbf{V}_n^k M, \quad (\text{П9b})$$

$$\langle \hat{s}_n^k \rangle_u = \mathbf{u}_n^k \langle \mathbf{u}_n^k \hat{s}_n^k \rangle = \mathbf{u}_n^k \langle \hat{\mathbf{m}}_n^k \rangle = \mathbf{u}_n^k m, \quad (\text{П9c})$$

где $l \equiv \langle \hat{\mathbf{l}}_n^k \rangle = \langle \mathbf{w}_n^k \hat{s}_n^k \rangle$, $M \equiv \langle \hat{\mathbf{M}}_n^k \rangle = \langle \mathbf{V}_n^k \hat{s}_n^k \rangle$, $m \equiv \langle \hat{\mathbf{m}}_n^k \rangle = \langle \mathbf{u}_n^k \hat{s}_n^k \rangle$ — средние значения операторов проекций спинового оператора \hat{s}_n^k на направления соответствующих полей.

Таким образом, (П9a)–(П9c) соответствуют средним значениям компонент спинового оператора вдоль внутреннего периодического поля (П9a), вдоль среднего поля (П9b) и вдоль обменного поля (П9c), формирующего локальную ось квантования. Из этого набора

при использовании функции распределения $\rho_n^k(\hat{\mathbf{M}}_n^k)$ (П5) напрямую можно вычислить только $\langle \hat{s}_n^k \rangle_V = \mathbf{V}_n^k \langle \hat{\mathbf{M}}_n^k \rangle$.

$$\begin{aligned} \langle \hat{s}_n^k \rangle_V &= \mathbf{V}_n^k \langle \hat{\mathbf{M}}_n^k \rangle = \mathbf{V}_n^k Sp \frac{\hat{\mathbf{M}}_n^k e^{\beta(\sqrt{h^2+O^2})\hat{\mathbf{M}}_n^k}}{z(X)} \\ &= \mathbf{V}_n^k \sum_{M_n^k=-s}^s \frac{M_n^k e^{\beta(\sqrt{h^2+O^2})M_n^k}}{z(X)} = \mathbf{V}_n^k s B_s(X) \equiv \mathbf{V}_n^k M, \end{aligned} \quad (\text{П10})$$

где функция Бриллюэна $B_s(X)$ определяется выражением

$$B_s(X) = \left(\frac{1}{2s+1} \right) \coth \frac{1}{2s+1} X - \left(\frac{1}{2s} \right) \coth \frac{1}{2s} X. \quad (\text{П11})$$

Можно показать, что оставшиеся средние значения величин $\langle \hat{\mathbf{l}}_n^k \rangle$, $\langle \hat{\mathbf{m}}_n^k \rangle$ не являются независимыми и выражаются через компоненту M . Для этого приведем равенство

$$\langle (\mathbf{h}_n^k + \mathbf{O}_n^k) \hat{s}_n^k \rangle = \langle \mathbf{V}_n^k \hat{s}_n^k \sqrt{h^2 + O^2} \rangle$$

к виду

$$h \langle \hat{\mathbf{m}}_n^k \rangle + \mathbf{O} \langle \hat{\mathbf{l}}_n^k \rangle = M \sqrt{h^2 + O^2}. \quad (\text{П12})$$

Беря поочередно частные производные $\partial/\partial O$ и $\partial/\partial h$ от обеих частей (П12) получим

$$\begin{aligned} \langle \hat{\mathbf{l}}_n^k \rangle &= \frac{O}{\sqrt{h^2 + O^2}} M \equiv l, \\ \langle \hat{\mathbf{m}}_n^k \rangle &= \frac{h}{\sqrt{h^2 + O^2}} M \equiv m \equiv ys. \end{aligned} \quad (\text{П13})$$

Следует отметить, что при $O \neq 0$ к измеряемым величинам относится только $\langle \hat{s}_n^k \rangle_u$, поэтому в (П8) в качестве средних $\langle \hat{s}_n^k \rangle$ используем измеряемые величины $\langle \hat{s}_n^k \rangle_u$. Учитывая согласно (П13) вычисляемость m и представление измеряемой величины $\langle \hat{s}_n^k \rangle_u$ в виде $\langle \hat{s}_n^k \rangle_u = \mathbf{u}_n^k m$ выражение Ω_M можно привести к виду

$$\begin{aligned} \Omega_M &= - \sum_{n,k} \left[\left[m^2 \sum_{n',k'} J(|\Delta \mathbf{R}_{nn'}^{kk'}|) \mathbf{u}_n^k \mathbf{u}_{n'}^{k'} \right] + 2\mu_B \mathbf{H}_0 \mathbf{u}_n^k m - mh \right] \\ &- Nk_B T \ln[z(X)] = -Nm^2 [J(q_0) \sin^2(\vartheta) + J(0) \cos^2(\vartheta)] \\ &- N2\mu_B H_0 \cos(\vartheta) m + Nm h - Nk_B T \ln[z(X)], \end{aligned} \quad (\text{П14a})$$

$$\begin{aligned} J(q_a) &= \sum_{\Delta \mathbf{R}} J(|\Delta \mathbf{R}|) \cos(\mathbf{q} \Delta \mathbf{R}) \\ &\approx J_0 + J_1 \cos(\Psi) + J_2 \cos(2\Psi), \end{aligned} \quad (\text{П14b})$$

$$J(0) \equiv J(q_a = 0) \equiv J(\Psi = 0) = J_0 + J_1 + J_2. \quad (\text{П14c})$$

Выражение для модуля обменного поля определяется из условия

$$d\Omega_M/dh = \partial\Omega_M/\partial h + (\partial\Omega_M/\partial m) dm/dh = 0. \quad (\text{П15})$$

При этом, поскольку

$$\begin{aligned}\partial\Omega_M/\partial h &= Nm - N\partial k_B T \ln z(X)/\partial h \\ &= Nm - \frac{hN}{\sqrt{h^2 + O^2}} M = 0\end{aligned}$$

(см. П13), то (П15) приводится к виду

$$\begin{aligned}(dm/dh)\left\{-2m[J(q_a)\sin^2(\vartheta) + J(0)\cos^2(\vartheta)]\right. \\ \left.-2\mu_B H_0 \cos(\vartheta) + h\right\} = 0.\end{aligned}\quad (\text{П16})$$

Откуда

$$h = \left\{2[J(q_a)(\sin(\vartheta)^2) + J(0)(\cos(\vartheta)^2)]m + 2\mu_B H_0 \cos(\vartheta)\right\}.\quad (\text{П17})$$

После подстановки (П17) в (П14а) получим выражение Ω_M в виде (5а).

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ и РФФИ в рамках научного проекта № Т20Р-204 и № 20-58-00059 соответственно.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] В.И. Вальков, А.В. Головчан, В.В. Коледов, В.И. Митюк, И.Ф. Грибанов, В.Д. Запорожец, Б.М. Тодрис, Т.С. Сиваченко. ФТВД **29**, 5 (2019).
- [2] В.И. Вальков, А.В. Головчан, В.В. Коледов, Б.М. Тодрис, В.И. Митюк. ФТТ **62**, 5, 710 (2020).
- [3] Р. Блинц, Б. Жекш. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Динамика решетки, Мир, М. (1975). 398 с.
- [4] J.-T. Wang, D.-S. Wang, C. Chen, O. Nashima, T. Kanomata, H. Mizuseki, Y. Kawazoe. Appl. Phys. Lett. **89**, 262504 (2006).
- [5] V. Penc, A. Hoser, S. Baran, A. Szytuła. Phase Transit. **91**, 118 (2018).
- [6] E.K. Liu, H.G. Zhang, G.Z. Xu, X.M. Zhang, R.S. Ma. Appl. Phys. Lett. **102**, 122405 (2013).
- [7] В.И. Митюк, Г.С. Римский, В.В. Коледов, А.В. Маширов, В.И. Вальков, А.В. Головчан, О.Е. Ковалев. ФТТ, **63**, 12, 2021.
- [8] С.К. Асадов, Э.А. Завадский, В.И. Каменев, Е.П. Стефановский, А.Л. Сукстанский, Б.М. Тодрис. ФТТ **42**, 9, 1649 (2000).
- [9] В.И. Вальков, А.В. Головчан. ФНТ **39**, 904 (2013).
- [10] С.В. Тябликов. Методы квантовой теории магнетизма, Наука, М. (1975). 528 с.

Редактор Т.Н. Василевская