

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.622.4

ОДНООСНЫЙ КВАДРУПОЛЬНЫЙ ПОРЯДОК В МАГНЕТИКЕ С СИЛЬНЫМ БИКВАДРАТИЧНЫМ ОБМЕНОМ

© 2023 г. Е. Е. Кокорина^а, *, М. В. Медведев^а, **

^аИнститут электрофизики УрО РАН, ул. Амундсена, 106, Екатеринбург, 620016 Россия

*e-mail: kokorina@iep.uran.ru

**e-mail: medvedev@iep.uran.ru

Поступила в редакцию 14.08.2023 г.

После доработки 28.09.2023 г.

Принята к публикации 04.10.2023 г.

Показано, что в магнетике с достаточно сильным биквадратичным обменным взаимодействием (по сравнению с билинейным обменом) и спином $S > 1$ температурный переход от неупорядоченного парамагнитного состояния к основному ферромагнитному состоянию проходит через промежуточную магнитоупорядоченную фазу — одноосное квадрупольное упорядочение. Для магнетика со спином $S = 3/2$ в приближении среднего поля построена фазовая диаграмма магнитных состояний в области больших значений биквадратичного обмена и исследовано, как последовательность двух фазовых переходов — “парамагнитное состояние—квадрупольное состояние” и “квадрупольное состояние—ферромагнитное состояние” — проявляется в температурном поведении магнитной теплоемкости и начальной магнитной восприимчивости.

Ключевые слова: биквадратичный обмен, одноосное квадрупольное упорядочение, магнитная теплоемкость, начальная магнитная восприимчивость

DOI: 10.31857/S001532302360154X, EDN: CKAQZP

1. Биквадратичное обменное взаимодействие, появляющееся в магнетиках со спинами $S \geq 1$ [1–5], интересно тем, что оно может изменить характер температурных фазовых переходов “парамагнетик—ферромагнетик” со II рода на I род. Кроме того, при достаточно заметной величине биквадратичного обмена по сравнению с билинейным в таких магнетиках может возникнуть своеобразное квадрупольное упорядочение спиновых моментов, не обладающее ни спонтанной намагниченностью, ни каким-нибудь другим вариантом магнитного порядка с наличием ненулевых средних значений дипольных операторов спиновых проекций $\langle S_\alpha(n) \rangle \neq 0$ ($\alpha = X, Y, Z$) на узлах магнитной решетки. Это обстоятельство было показано на примере магнетика со спином $S = 1$ [6, 7] (см. также [8]), при этом выяснилось, что одноосное квадрупольное состояние для $S = 1$ в случае своего возникновения из парамагнитного состояния существует вплоть до температуры $T = 0$, т.е. может быть основным состоянием системы.

Однако следует заметить, что случай системы со спинами $S = 1$ является выделенным, и если рассматривать магнетики с биквадратичным и

слабым билинейным ферромагнитным обменом и спинами в случаях $S > 1$, то, как будет показано ниже, квадрупольный порядок не может быть основным состоянием магнетика, так как даже очень слабый билинейный ферромагнитный обмен делает более выгодным энергетически ферромагнитное состояние при $T = 0$. В то же время при достаточно большом отношении параметров биквадратичного и билинейного обмена парамагнитное состояние системы становится неустойчивым к переходу в квадрупольное состояние при более высокой температуре, чем температура перехода в ферромагнитное состояние. Таким образом, при $S > 1$ в магнетике с сильным биквадратичным обменом одноосное квадрупольное упорядочение может выступать в роли промежуточного магнитного состояния при температурном переходе от парамагнитного состояния к ферромагнитному. Особенности поведения термодинамических характеристик магнетика с биквадратичным обменом при температурном переходе от парамагнитного состояния к ферромагнитному через промежуточное квадрупольное состояние не изучали, и в настоящей работе эта задача решается на примере магнетика со спином $S = 3/2$.

2. Гамильтониан магнетика с билинейным и биквадратичным обменами в магнитном поле H , параллельном оси OZ кубической решетки:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{n=1}^N \sum_{\Delta=1}^z \left[I (S_n S_{n+\Delta}) + K (S_n S_{n+\Delta})^2 \right] - \mu_0 H \sum_{n=1}^N S_{Z,n}, \quad (1)$$

где $-$ — узел решетки, а параметры билинейного $I > 0$ и биквадратичного $K > 0$ обмена с z ближайшими магнитными соседями считаем положительными.

Чтобы перейти к приближению среднего поля в гамильтониане (1) биквадратичное произведение спинов $(S_n S_{n+\Delta})^2$ выражают через произведения квадрупольных операторов [7, 9]:

$$Q_{0n} = 3S_{Zn}^2 - S(S+1), \quad Q_{2n} = S_{Xn}^2 - S_{Yn}^2, \quad (2)$$

$$Q_{\alpha\gamma,n} = S_{\alpha n} S_{\gamma n} + S_{\gamma n} S_{\alpha n} \quad (\alpha, \gamma = X, Y, Z).$$

В результате, после перехода к приближению среднего поля, одноузельный гамильтониан ферромагнитного состояния в магнетике с биквадратичным обменом выглядит как ([7, 9], см. также [8])

$$H_f^{MF}(n) = -\frac{1}{6} Kz[S(S+1)]^2 + \frac{1}{2} Jz\sigma_Z^2 + \frac{1}{12} Kzq_0^2 - (Jz\sigma_Z + \mu_0 H) S_Z - \frac{1}{6} Kzq_0 Q_0. \quad (3)$$

Здесь величины $\sigma_Z = \langle S_{Z,n} \rangle$ (термодинамическое среднее значение Z — проекции спина $S_{Z,n}$), z — число ближайших соседей и $q_0 = \langle Q_{0,n} \rangle = 3\langle S_{Z,n}^2 \rangle - S(S+1)$ (среднее значение квадрупольного оператора $Q_{0,n}$) играют роли дипольного и квадрупольного параметров порядка магнитного состояния. Если же в гамильтониане (3) положить $\sigma_Z = 0$ и $H = 0$ (в квадрупольном состоянии отсутствует спонтанная намагниченность $m \sim \sigma_Z$), но оставить $q_0 \neq 0$, то получится гамильтониан одноосного квадрупольного состояния $H_{qu}^{MF}(n)$ с осью симметрии OZ . Добавим также, что при переходе от биквадратичного произведения спин-овых операторов $(S_n S_{n+\Delta})^2$ к произведениям квадрупольных операторов $Q_{\alpha,n}$ дополнительно выделяется билинейное слагаемое $(S_n S_{n+\Delta})$, что перенормирует параметр билинейного обмена I и заменяет его на $J = I - (1/2)K$ [7, 9] (далее ограничиваемся случаем $J > 0$).

Из уравнения (3) следует, что энергия магнетика в основном ферромагнитном и основном квадрупольном состояниях равны:

$$E_{0,f}^{MF} = \langle H_f^{MF}(n) \rangle_{T=0} = -\frac{1}{6} Kz[S(S+1)]^2 - \frac{1}{2} Jz\sigma_Z^2(T=0) - \frac{1}{12} Kzq_{0,f}^2(T=0), \quad (4)$$

$$E_{0,qu}^{MF} = -\frac{1}{6} Kz[S(S+1)]^2 - \frac{1}{12} Kzq_{0,qu}^2(T=0).$$

Для случая $S = 1$ известно [8], что в основном ферромагнитном состоянии выполняется $\sigma_Z(T=0) = q_{0,f}(T=0) = 1$, а в квадрупольном состоянии — $\sigma_Z(T=0)$ и $q_{0,qu}(T=0) = -2$. Поэтому, используя (4) и требуя $E_{0,qu}^{MF}(S=1) < E_{0,f}^{MF}(S=1)$, получим, что квадрупольное состояние в качестве основного состояния системы энергетически выгоднее при $K > 2J$ (или при $K > I$ на языке параметров обмена в исходном гамильтониане (1)).

Для случая $S = 3/2$ в основном ферромагнитном состоянии спины на всех узлах находятся в состоянии с $S_{Z,n} = 3/2$, так что $\sigma_Z(T=0) = 3/2$ и $q_{0,f}(T=0) = 3$. Квадрупольное состояние при $T = 0$ с $\sigma_Z(T=0) = 0$ может быть построено несколькими способами, но в качестве претендента на роль основного состояния следует рассматривать тот вариант квадрупольного упорядочения, который обладает максимальным по модулю значением $q_{0,qu}(T=0)$. Например, если на одной половине узлов решетки, распределенных хаотически, при $T = 0$ будет $S_Z = 3/2$, а на другой половине узлов будет $S_Z = -3/2$, то $\sigma_Z(T=0) = 0$ и $q_{0,qu}(T=0) = 3(\pm 3/2)^2 - 15/4 = 3$, т.е. $q_{0,qu}(T=0)$ имеет ту же величину, что и параметр $q_{0,f}(T=0)$ ферромагнитного состояния. В результате вклад в энергию основного состояния от биквадратичного обмена будет одинаков как для ферромагнитного, так и для квадрупольного упорядочения, но ферромагнитное состояние благодаря дополнительно вкладу от билинейного обмена $-1/2 Jz\sigma_Z^2(T=0)$ при $T = 0$ будет всегда энергетически выгоднее, чем квадрупольное.

Аналогичный результат о невыгодности квадрупольного упорядочения в качестве основного состояния системы при конечных значениях параметра билинейного обмена $J > 0$ получается при $S = 2, 5/2$ и т.д., так что для выяснения вопроса о возможном существовании квадрупольного состояния при конечных температурах следует провести сравнительное изучение температурного поведения термодинамических потенциалов (т.д.п.) квадрупольного и ферромагнитного состояний и возможных температур фазовых переходов в эти

состояния из парамагнитного. Сделаем это подробнее на примере случая $S = 3/2$.

3. Т.д.п. системы в ферромагнитном состоянии ($\sigma_Z \neq 0, q_0 \neq 0$) для спинов $S = 3/2$ в присутствии внешнего магнитного поля H равен

$$\begin{aligned} f_f(H, S = 3/2) = & -\beta^{-1} \ln Sp \exp(-\beta H^{MF}(n)) = \\ = & -\frac{75}{32} Kz - \beta^{-1} \ln 2 + \frac{1}{2} Jz \sigma_Z^2 + \frac{1}{12} Kz q_0^2 - \\ - & \beta^{-1} \ln \left\{ \exp\left(\frac{1}{2} \beta Kz q_0\right) \text{ch} \left[\frac{3}{2} \beta (Jz \sigma_Z + \mu_0 H) \right] + \right. \\ + & \left. \exp\left(-\frac{1}{2} \beta Kz q_0\right) \text{ch} \left[\frac{1}{2} \beta (Jz \sigma_Z + \mu_0 H) \right] \right\}, \end{aligned} \quad (5)$$

где $\beta = 1/k_B T$ и магнитная энтропия S_M в присутствии поля (на один атом) равна

$$\begin{aligned} S_M/k_B = & \beta \left[\langle H^{MF}(n) \rangle - f_f \right] = \ln 2 - \frac{1}{6} \beta Kz q_0^2 - \\ & - \beta (Jz \sigma_Z + \mu_0 H) \sigma_Z + \\ + & \ln \left\{ \exp\left(\frac{1}{2} \beta Kz q_0\right) \text{ch} \left[\frac{3}{2} \beta (Jz \sigma_Z + \mu_0 H) \right] + \right. \\ + & \left. \exp\left(-\frac{1}{2} \beta Kz q_0\right) \text{ch} \left[\frac{1}{2} \beta (Jz \sigma_Z + \mu_0 H) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (6)$$

Кроме того, используя условие минимизации т.д.п. f по параметрам порядка $\partial f_f / \partial \sigma_Z = 0$, $\partial f_f / \partial q_0 = 0$, либо напрямую вычисляя термодинамические средние $\sigma_Z \equiv \langle S_{zn} \rangle$, $q_0 \equiv \langle Q_{0n} \rangle$ для статистического ансамбля с гамильтонианом $H_f^{MF}(n)$ (3), получим самосогласованные уравнения для параметров порядка σ_Z и q_0 :

$$\begin{aligned} \sigma_Z = & \frac{3 \text{sh} \left[\frac{3}{2} \beta (Jz \sigma_Z + \mu_0 H) \right] + \exp(-\beta Kz q_0) \text{sh} \left[\frac{1}{2} \beta (Jz \sigma_Z + \mu_0 H) \right]}{2 \left[\text{ch} \left[\frac{3}{2} \beta (Jz \sigma_Z + \mu_0 H) \right] + \exp(-\beta Kz q_0) \text{ch} \left[\frac{1}{2} \beta (Jz \sigma_Z + \mu_0 H) \right] \right]}, \\ q_0 = & 3 \frac{\text{ch} \left[\frac{3}{2} \beta (Jz \sigma_Z + \mu_0 H) \right] - \exp(-\beta Kz q_0) \text{ch} \left[\frac{1}{2} \beta (Jz \sigma_Z + \mu_0 H) \right]}{\text{ch} \left[\frac{3}{2} \beta (Jz \sigma_Z + \mu_0 H) \right] + \exp(-\beta Kz q_0) \text{ch} \left[\frac{1}{2} \beta (Jz \sigma_Z + \mu_0 H) \right]}. \end{aligned} \quad (7)$$

Исследуем спонтанное магнитное поведение системы в пределе $H \rightarrow 0$. Тогда системы уравнений (7) для параметров дипольного σ_Z и квадрупольного q_0 порядков принимают вид:

$$\begin{aligned} \sigma_Z = & \frac{3 \text{sh} \left(\frac{3}{2} \beta Jz \sigma_Z \right) + \exp(-\beta Kz q_0) \text{sh} \left(\frac{1}{2} \beta Jz \sigma_Z \right)}{2 \left[\text{ch} \left(\frac{3}{2} \beta Jz \sigma_Z \right) + \exp(-\beta Kz q_0) \text{ch} \left(\frac{1}{2} \beta Jz \sigma_Z \right) \right]}, \\ q_0 = & 3 \frac{\text{ch} \left(\frac{3}{2} \beta Jz \sigma_Z \right) - \exp(-\beta Kz q_0) \text{ch} \left(\frac{1}{2} \beta Jz \sigma_Z \right)}{\text{ch} \left(\frac{3}{2} \beta Jz \sigma_Z \right) + \exp(-\beta Kz q_0) \text{ch} \left(\frac{1}{2} \beta Jz \sigma_Z \right)}. \end{aligned} \quad (8)$$

Полученная система уравнений (8) имеет три вида решений: 1) решение $\sigma_Z = 0, q_0 = 0$ (отсутствие параметров порядка), что соответствует парамагнитному состоянию; 2) решение $\sigma_Z = 0, q_0 \neq 0$, когда существует только параметр квадрупольного порядка, но нет параметра дипольного порядка (намагниченности); 3) решение $\sigma_Z \neq 0, q_0 \neq 0$, описывающее ферромагнитное состояние. Исследуем знаки вторых производных т.д.п. по параметрам порядка для конкретных видов решений, чтобы установить условия их термодинамической стабильности, т.е. условия соответствия локальным минимумам т.д.п.

Для парамагнитного состояния $\sigma_Z = 0, q_0 = 0$ следует, что должны выполняться условия:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 f}{\partial \sigma_Z^2} \Big|_{\sigma_Z=0, q_0=0} & = Jz \left(1 - \frac{5}{4} \beta Jz \right) > 0; \\ \frac{\partial^2 f}{\partial q_0^2} \Big|_{\sigma_Z=0, q_0=0} & = \frac{1}{6} Kz \left(1 - \frac{3}{2} \beta Kz \right). \end{aligned} \quad (9)$$

Поэтому для спина $S = 3/2$ парамагнитное состояние должно быть стабильным в высокотемпературной области как при $T > T_{c0} = (5/4) Jz/k_B$, так и при $T > T_{qu,0} = (3/2) Kz/k_B$. Тогда в роли нижней температурной границы устойчивости парамагнитного состояния выступает более высокая температура из полученных $T_{qu,0}$ и T_{c0} , что зависит от соотношения параметров билинейного J и биквадратичного K обмена. Для $J/K < 6/5$ парамагнитное состояние становится неустойчивым к переходу в квадрупольное состояние при температуре $T_{qu,0}$, а при $J/K > 6/5$ — к переходу в ферромагнитное состояние при T_{c0} .

Добавим также, что, если переход от парамагнитного состояния к магнитоупорядоченному является переходом II рода, то эти температуры $T_{qu,0}$ или T_{c0} становятся критическими температурами фазового перехода II рода. Если же переход в магнитоупорядоченное состояние из парамагнитного идет по схеме I рода, то соответствующие критические температуры перехода I рода $T_{qu,1}$ или

T_{cl} лежат несколько выше границ термодинамической устойчивости $T_{qu,0}$ или T_{c0} .

Аналогичным образом для устойчивости квадрупольного состояния $\sigma_Z = 0$, $q_0 \neq 0$ получим условие:

$$\left. \frac{\partial^2 f}{\partial \sigma_Z^2} \right|_{\sigma_Z=0, q_0 \neq 0} = Jz \left[1 - \frac{1}{4} \beta Jz \frac{9 + \exp(-\beta Kz q_0)}{1 + \exp(-\beta Kz q_0)} \right] = Jz \left(1 - \beta Jz \frac{15 + 4q_0}{12} \right) > 0, \quad (10)$$

причем квадрупольный параметр порядка зависит от температуры. Значение внутри квадрупольной фазы определяется самосогласованным уравнением:

$$q_0 = 3 \operatorname{th} \left(\frac{\beta Kz q_0}{2} \right) = 3 \frac{1 - \exp(-\beta Kz q_0)}{1 + \exp(-\beta Kz q_0)}, \quad (11)$$

которое получается из уравнения (8) при $\sigma_Z = 0$ и можно также представить в полезной альтернативной форме:

$$\exp(-\beta Kz q_0) = \frac{q_0 - 3}{q_0 + 3}, \quad (12)$$

что используется для упрощения выражения (10).

Таким образом, из условия (10) получается, что квадрупольное состояние как термодинамически стабильное существует только при температурах $T > T_{c0,qu-f}$. При этом характерная температура $T_{c0,qu-f}$ — температура фазового перехода II рода из квадрупольной в ферромагнитную фазу, а также квадрупольный параметр порядка при этой температуре $q_0(T_{c0,qu-f})$ определяются из совместного решения двух уравнений:

$$k_B T_{c0,qu-f} - Jz \frac{15 + 4q_0(T_{c0,qu-f})}{12} = 0, \quad (13)$$

$$q_0(T_{c0,qu-f}) = 3 \operatorname{th} \left[\frac{Kz q_0(T_{c0,qu-f})}{2k_B T_{c0,qu-f}} \right].$$

4. Рассмотрим ту область отношений параметров билинейного и биквадратичного обменов J/K , в которой при понижении температуры парамагнитное состояние переходит в квадрупольное, а не в ферромагнитное. Считая, что такой переход является переходом II рода, разложим т.д.п. квадрупольного состояния в ряд по малым значениям параметра порядка $q_0 \ll 1$ вблизи точки перехода $T_{qu,0}$:

$$f_{qu} = -\frac{75}{32} Kz - 2\beta^{-1} \ln 2 + \frac{1}{12} Kz q_0^2 - \beta^{-1} \ln \operatorname{ch} \left(\frac{1}{2} \beta Kz q_0 \right) \approx -\frac{75}{32} Kz - 2\beta^{-1} \ln 2 - \frac{1}{12} Kz \tau q_0^2 + \frac{1}{648} Kz q_0^4 + \dots, \quad (14)$$

$\tau = 1 - T/T_{qu,0} \ll 1$ и $T_{qu,0} = 3/2 Kz/k_B$ — критическая температура фазового перехода II рода. Из (14) получим, что вблизи $T_{qu,0}$ параметр порядка $q_0(T)$ зависит от температуры как

$$q_0 = 3\sqrt{3}\tau = 3\sqrt{3(1 - T/T_{qu,0})}. \quad (15)$$

Кроме того, поскольку гамильтониан магнетика с $S = 3/2$ в квадрупольном состоянии в отсутствие магнитного поля равен

$$H_{qu}^{MF}(n) = -\frac{75}{32} Kz + \frac{1}{12} Kz q_0^2 - \frac{1}{6} Kz q_0 Q_{0n}, \quad (16)$$

то внутренняя энергия квадрупольного состояния $U_{0,qu}$ есть

$$U_{0,qu} = \langle H_{qu}^{MF}(n) \rangle = -\frac{75}{32} Kz - \frac{1}{12} Kz q_0^2. \quad (17)$$

Это позволяет получить магнитную теплоемкость квадрупольного состояния $C_{M,qu}$ (на атом):

$$C_{M,qu} = \frac{dU_{0,qu}}{dT} = -\frac{1}{6} Kz q_0 \frac{dq_0}{dT} = k_B \left(\frac{Kz}{6k_B T} \right)^2 \frac{(9 - q_0^2) q_0^2}{1 - \left(\frac{Kz}{6k_B T} \right) (9 - q_0^2)}, \quad (18)$$

причем dq_0/dT в (18) найдено дифференцированием ур. (11) для q_0 . В частности, используя выражение (15) для q_0 , находим величину скачка магнитной теплоемкости при температуре перехода $T_{qu,0}$ в квадрупольную фазу

$$C_M(T_{qu,0} - 0^+) = \frac{3}{2} k_B. \quad (19)$$

Для сравнения укажем, что скачок магнитной теплоемкости в точке Кюри T_C в обычном ферромагнетике только с билинейным обменом, рассчитанный для случая $S = 3/2$ в приближении среднего поля [10], равен $C_M(T_C - 0^+) = (75/34) k_B \approx 2.206 k_B$. Таким образом, скачок теплоемкости при переходе из парамагнитного состояния в одноосное квадрупольное несколько меньше, чем при переходе между парамагнитным и ферромагнитным состояниями, но вполне сопоставим по порядку величины.

Чтобы рассмотреть начальную магнитную восприимчивость $\chi_{0,qu}(T)$ квадрупольного состояния, необходимо учесть, что включение конечного магнитного поля H индуцирует как в квадрупольном, так и в парамагнитном состояниях намагниченность m , пропорциональную среднему значению Z — проекции спина $\sigma_Z(H) = \langle S_Z(H) \rangle \sim H$. Тогда в гамильтониане для квадрупольного состояния в поле появится дополнительный вклад от билинейного обмена $-Jz\sigma_Z(H)S_Z$. В результате га-

мильтониан квадрупольного состояния в поле становится формально идентичен гамильтониану ферромагнитного состояния в поле (3) с той лишь разницей, что в температурной области квадрупольного состояния в пределе $H \rightarrow 0$ дипольный параметр порядка $\sigma_Z(H)$ исчезает: $\sigma_Z(H \rightarrow 0) \rightarrow 0$.

Используя гамильтониан (3) и соответственно уравнение (7) для нахождения производной $d\sigma_Z(H)/dH$, получим начальную магнитную восприимчивость $\chi_{0,qu}(T)$ квадрупольного состояния для температур $T < T_{qu,0}$:

$$\chi_{0,qu}(T) = \mu_0 \left(\frac{d\sigma_Z(H)}{dH} \right)_{H=0} = \frac{\mu_0^2 \left[9 + \exp\left(-\frac{Kzq_0(T)}{k_B T}\right) \right]}{4k_B T \left[1 + \exp\left(-\frac{Kzq_0(T)}{k_B T}\right) \right] - Jz \left[9 + \exp\left(-\frac{Kzq_0(T)}{k_B T}\right) \right]} = \frac{\mu_0^2 \left(\frac{15 + 4q_0(T)}{12} \right)}{k_B T - Jz \left(\frac{15 + 4q_0(T)}{12} \right)}, \quad (20)$$

а также восприимчивость $\chi_{0,p}(T)$ парамагнитного состояния при $T > T_{qu,0}$:

$$\chi_{0,p}(T) = \frac{\mu_0^2 (5/4)}{k_B T - (5/4) Jz}. \quad (21)$$

Видно, что фазовый переход II рода между парамагнитным и одноосным квадрупольным состояниями не дает резких особенностей начальной восприимчивости $\chi_0(T)$ в точке перехода $T_{qu,0}$, а только приводит к появлению излома на кривой температурной зависимости. В то же время из сравнения выражения для $\chi_{0,qu}(T)$ (20) и уравнений для нижней температурной границы $T_{c0,qu-f}$ термодинамической устойчивости квадрупольной фазы (13) видно, что начальная магнитная восприимчивость квадрупольного состояния расходится при температуре $T_{c0,qu-f}$. Как будет показано ниже, температура $T_{c0,qu-f}$ является температурой фазового перехода II рода между ферромагнитным и одноосным квадрупольным состояниями.

5. Температурный фазовый переход между ферромагнитным и квадрупольным состояниями может быть как переходом I рода (со скачками параметров порядка в точке перехода $T_{c1,qu-f}$), так и переходом II рода. В случае фазового перехода II рода при подходе к точке перехода $T_{c1,qu-f}$ снизу дипольный параметр порядка (намагниченность) $\sigma_Z(T)$ постепенно исчезает, а квадрупольный параметр порядка $q_0(T)$ ферромагнитного состояния плавно, без скачков переходит в $q_0(T)$ квадрупольного состояния. Это позволяет считать, что в узком интервале температур $T_{c0,qu-f} - T \ll T_{c0,qu-f}$ ниже точки перехода $T_{c0,qu-f}$ отклонения параметра порядка $q_0(T)$ от его значения в точке перехода $q_0(T_{c0,qu-f}) \equiv q_{00}$ будут малы. Поэтому, считая от-

клонения $\gamma = q_0(T) - q_{00} \ll 1$ и параметр порядка $\sigma_Z \ll 1$ малыми величинами, а также учитывая малость относительного отклонения температур $\tau_f = 1 - T/T_{c0,qu-f} \ll 1$, можно разложить т.д.п. ферромагнитного состояния $f_f(5)$ в ряд по этим малым параметрам:

$$\begin{aligned} f_f(H=0, S=3/2) &\approx -\frac{75}{32} Kz - 2\beta^{-1} \ln 2 + \\ &+ \frac{1}{12} Kz q_{00}^2 - \beta^{-1} \ln \operatorname{ch} \left(\frac{1}{2} \beta Kz q_{00} \right) + \\ &+ \frac{1}{2} Jz \left(1 - \frac{15 + 4q_{00}}{12} \beta Jz \right) \sigma_Z^2 + \frac{1}{12} Kz \times \\ &\times \left(1 - \frac{9 - q_{00}^2}{6} \beta Kz \right) \gamma^2 + \frac{51 + 40q_{00} + 8q_{00}^2}{576} \times \\ &\times \beta^3 (Jz \sigma_Z)^4 - \frac{9 - q_{00}^2}{36} (\beta Jz)^2 Kz \sigma_Z^2 \gamma \approx \\ &\approx f_f(H=0, T_{c0,qu-f}) - \frac{1}{2} Jz \tau_f \sigma_Z^2 + \frac{1}{12} Kz \times \\ &\times \left[1 - \frac{2(9 - q_{00}^2)}{15 + 4q_{00}} \left(\frac{K}{J} \right) \right] \gamma^2 + 3 \frac{51 + 40q_{00} + 8q_{00}^2}{(15 + 4q_{00})^3} \times \\ &\times Jz \sigma_Z^4 - 4 \frac{9 - q_{00}^2}{(15 + 4q_{00})^2} Kz \sigma_Z^2 \gamma. \end{aligned} \quad (22)$$

Поясним, что в процессе разложения т.д.п. $f_f(5)$ для упрощения вида коэффициентов использовано соотношение (12), позволяющее избавиться от экспоненциальных множителей типа $\exp(-\beta Kz q_{00})$, а также равенство $1 - ((15 + 4q_{00})/12) \times Jz/(k_B T_{c0,qu-f}) = 0$, получаемое из коэффициента перед σ_Z^2 .

Из разложения т.д.п. (22) получим:

$$\sigma_Z^2 = a \tau_f, \quad q_0 = q_{00} + \gamma = q_{00} + l \tau_f, \quad (23)$$

$$\text{где } a = \frac{(15 + 4q_{00})^3 \left[(15 + 4q_{00})J - 2(9 - q_{00}^2)K \right]}{12 \left[(51 + 40q_{00} + 8q_{00}^2)(15 + 4q_{00})J - 2(9 - q_{00}^2)(123 + 40q_{00})K \right]},$$

$$l = \frac{2(15 + 4q_{00})^2 (9 - q_{00}^2)J}{\left[(51 + 40q_{00} + 8q_{00}^2)(15 + 4q_{00})J - 2(9 - q_{00}^2)(123 + 40q_{00})K \right]}. \quad (24)$$

Существенно, что знак коэффициента a в $\sigma_Z^2 = a\tau_f$ зависит от отношения параметров обмена J/K , и он меняется с положительного на отрицательный в точке, которая определяется уравнением:

$$(J/K)_{tr} = \frac{2(9 - q_{00}^2)(123 + 40q_{00})}{[(51 + 40q_{00} + 8q_{00}^2)(15 + 4q_{00})]}. \quad (25)$$

Поскольку сами параметры порядка $q_{00} \equiv q_0(T_{c0,qu-f})$ и температуры $T_{c0,qu-f}$, определяе-

мые из системы уравнений (13), также зависят от отношения параметров обмена J/K , то критическое значение $(J/K)_{tr}$ приходится определять из совместного решения 3-х взаимосвязанных уравнений (25) и (13) для трех величин $(J/K)_{tr}$, q_{00} и $T_{c0,qu-f}$, определяющих положение тройной точки на кривой фазовых переходов II рода $T_{c0,qu-f}(J/K)$.

Заметим, что появление отрицательного знака коэффициента $a < 0$ в $\sigma_Z^2 = a\tau_f$ указывает на смену рода фазового перехода и возникновение перехода I рода со скачками параметров порядка.

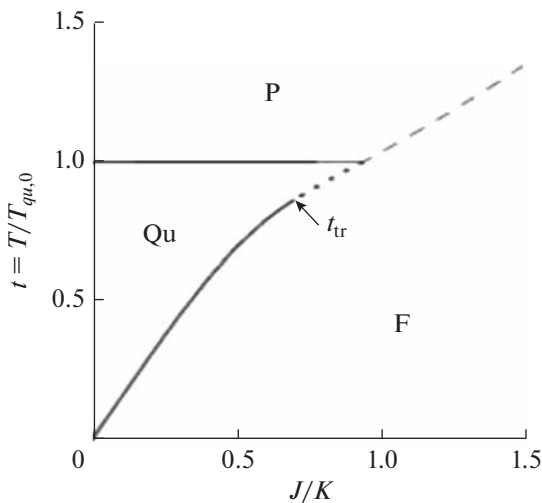


Рис. 1. Фазовая диаграмма магнитных состояний магнетика со спином $S = 3/2$ и биквадратичным обменом в области отношений параметров билинейного и биквадратичного обменов $0 < J/K < 1.5$: P — парамагнитное, Qu — одноосное квадрупольное, F — ферромагнитное состояние. Безразмерные температуры $t = T/T_{qu,0}$ нормированы на температуру фазового перехода II рода в квадрупольное состояние $T_{qu,0} = 3/2Kz/k_B$. Сплошные линии — линии критических температур — фазовых переходов II рода: $t_{qu,0} = 1$ — линия между парамагнитной и квадрупольной фазами и $t_{c0,qu-f} = T_{c0,qu-f}/T_{qu,0}$ — между квадрупольной и ферромагнитной фазой. Пунктирные линии — линии фазовых переходов I рода $t_{cl} = T_{cl}/T_{qu,0}$ между парамагнитной и ферромагнитной фазами и $t_{cl,qu-f} = T_{cl,qu-f}/T_{qu,0}$ между квадрупольной и ферромагнитной фазами. Положение тройной точки на линии критических температур перехода между ферромагнитным и квадрупольными состояниями: $t_{tr} = 0.874$, $(J/K)_{tr} = 0.714$.

6. Используя полученные результаты для расчета линий температурных фазовых переходов в случае спинов $S = 3/2$, представим фазовую диаграмму магнитных состояний для интервала отношений параметров билинейного и биквадратичного обменов $0 < J/K < 1.5$ (рис. 1). Видно, что при $J/K > 0.936$ парамагнитное состояние при понижении температуры напрямую переходит в ферромагнитное путем фазового перехода I рода, а при $J/K < 0.936$ переход из парамагнитного состояния в ферромагнитное идет через промежуточное одноосное квадрупольное состояние. При этом сначала происходит переход II рода из парамагнитного состояния в одноосное квадрупольное, а затем, при дальнейшем понижении температуры, происходит фазовый переход в ферромагнитное состояние, который будет переходом II рода для интервала отношений параметров обмена $0 < J/K < 0.714$ и переходом I рода для интервала отношений $0.714 < J/K < 0.936$. Таким образом видно, что существуют два варианта температурных изменений свойств магнетика, связанных с прохождением через промежуточное квадрупольное состояние — один вариант при $J/K < 0.714$ с последовательностью двух фазовых переходов II рода и другой вариант при $0.714 < J/K < 0.936$ с последовательностью фазовых переходов II и I рода. В качестве примера этих двух вариантов поведения представим расчеты температурных изменений магнитной теплоемкости и начальной магнитной восприимчивости для $J/K = 0.5$ (два перехода II рода) и $J/K = 0.85$ (переход II и I рода).

На рис. 2 представлено температурное поведение магнитной теплоемкости C_M для $J/K = 0.5$ (кривая 1) и $J/K = 0.85$ (кривая 2). В обоих случаях

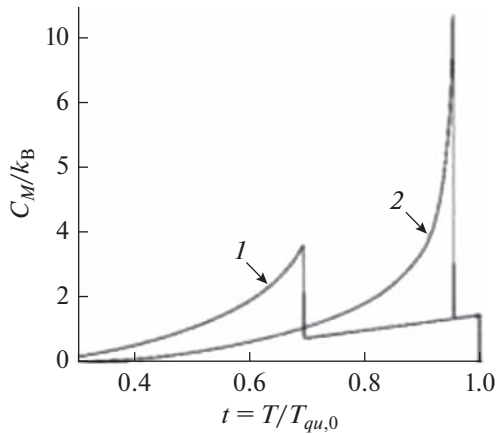


Рис. 2. Температурная зависимость магнитной теплоемкости магнетика C_M с биквадратичным обменом и спинами $S = 3/2$ для двух значений отношения параметров билинейного J и биквадратичного K обмена: кривая 1 — для $J/K = 0.5$ с точкой фазового перехода II рода при $t_{c0,qu-f} \approx 0.695$ и кривая 2 — для $J/K = 0.85$ с точкой фазового перехода I рода между квадрупольным и ферромагнитным состояниями при $t_{c1,qu-f} \approx 0.953$. На интервале температур $0.953 < t < 1$ в квадрупольном состоянии обе кривые совпадают.

магнитный вклад в теплоемкость возникает скачком в точке фазового перехода II рода в квадрупольное состояние $t_{qu,0} = 1$ и равен $C_{M,qu}(t_{qu,0} = 1) = (3/2)k_B$, а затем начинает понижаться с температурой до точки следующего фазового перехода. В случае $J/K = 0.5$ новый скачок теплоемкости происходит в точке перехода II рода при $t_{c0,qu-f} = 0.695$, а при $J/K = 0.85$ — в точке перехода I рода при $t_{c1,qu-f} = 0.953$. При этом скачок теплоемкости в точке перехода I рода заметно больше по величине, чем в точке перехода II рода.

На рис. 3а даны результаты расчета температурного поведения начальной магнитной восприимчивости $\chi_0(T)$ для отношения параметров обмена $J/K = 0.5$ (переход в ферромагнитное состояние из квадрупольного происходит по схеме II рода), а на рис. 3б $\chi_0(T)$ изображена в случае $J/K = 0.85$ (переход в ферромагнитное состояние по I роду). В обоих случаях поведение $\chi_0(T)$ при $T > T_{qu,0}$ в парамагнитной области описывается законом Кюри–Вейсса с парамагнитной точкой Кюри $\Theta_p = \frac{S(S+1)}{3} \Big|_{S=3/2} Jz/k_B = (5/4)Jz/k_B$ (на шкале безразмерных температур t парамагнитная точка Кюри $\tilde{\Theta}_p = \Theta_p/T_{qu,0} = 5/6(J/K)$). При снижении температуры и переходе из парамагнитного в квадрупольное состояние в точке $T_{qu,0}$ перехо-

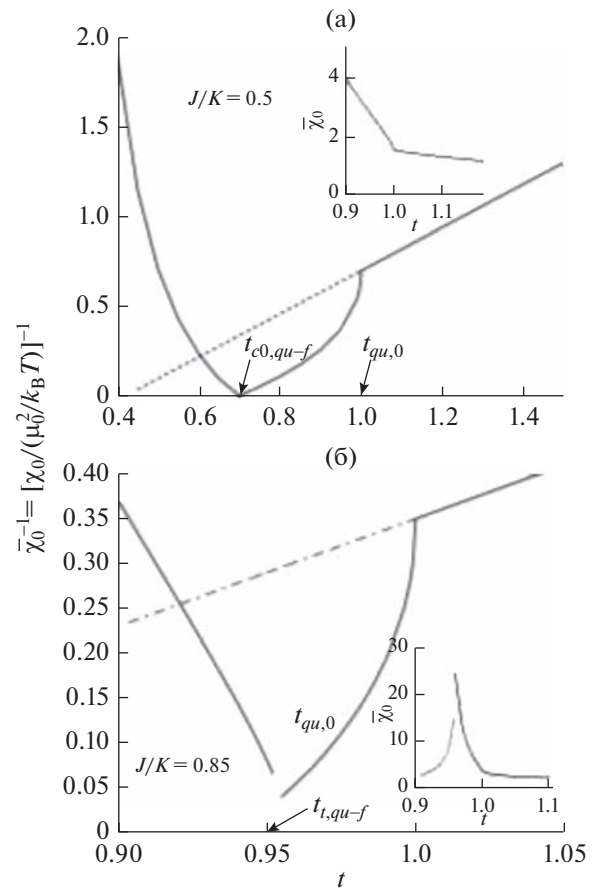


Рис. 3. Зависимость нормированной обратной начальной магнитной восприимчивости $\tilde{\chi}_0^{-1}(t) = \chi_0^{-1}(t)/(\mu_0^2/k_B)$ от температуры: представлена на рис. 3а для отношения параметров обмена $J/K = 0.5$ (переход в ферромагнитное состояние из квадрупольного происходит по схеме II рода), а на рис. 3б — в случае $J/K = 0.85$ (переход в ферромагнитное состояние по I роду). На вставках рис. 3а и 3б изображена «прямая» восприимчивость $\tilde{\chi}_0(T_{c0,qu-f})$ в зависимости от температуры при $J/K = 0.5$ и $J/K = 0.85$ соответственно.

да II рода температурная зависимость $\chi_0(T)$ не расходится, а только претерпевает излом, так как $\chi_0(T)$ начинает расти с понижением температуры быстрее, чем это следует из закона Кюри–Вейсса. В случае $J/K = 0.5$ дальнейшее понижение температуры до критической температуры фазового переходов II рода $T_{c0,qu-f}$ на границе с ферромагнитной фазой восприимчивость $\chi_0(T)$ расходится, что в свою очередь означает обращение в ноль обратной восприимчивости $\chi_0^{-1}(T_{c0,qu-f}) = 0$ (см. вставку на рис. 3а). Таким образом, по своему поведению переход II рода между ферромагнитной и одноосной квадрупольной фазами не отличает-

ся принципиально от перехода II рода между ферромагнитной и парамагнитной фазами. Если же переход в ферромагнитное состояние из квадрупольного идет по I роду, то при подходе к критической температуре $T_{cl,qu-f}$ сверху, со стороны квадрупольной фазы образуется резкий, но конечный пик, после чего в точке $T_{cl,qu-f}$ происходит резкий скачок с заметным уменьшением величины $\chi_0(T)$ на крыле пика со стороны ферромагнитной фазы (поведение нормированных “прямой” $\tilde{\chi}_0(t) = \chi_0(t) / (\mu_0^2/k_B)$ восприимчивости и обратной $\tilde{\chi}_0^{-1}(t)$ восприимчивости дано на рис. 3б). Видно, что и в случае перехода I рода между квадрупольным и ферромагнитным состояниями нет качественных отличий поведения восприимчивости от аналогичного перехода I рода между парамагнитным и ферромагнитным состояниями.

7. В работе была исследована возможность возникновения квадрупольного состояния в магнетике с биквадратичным обменным взаимодействием, и на примере магнетика со спином $S = 3/2$ было показано, что в случае сильного биквадратичного обмена (при относительно слабом билинейном ферромагнитном обмене) одноосное квадрупольное упорядочение появляется в температурном промежутке между высокотемпературным парамагнитным и основным ферромагнитным состоянием. Таким образом, эволюция магнитных фазовых состояний системы от высоких температур к низким проходит через два фазовых перехода.

Для системы локализованных магнитным моментами с биквадратичным обменом и спином $S = 3/2$ фазовый переход “парамагнетизм—одноосный квадрупольный порядок” является переходом II рода и обнаруживает себя заметным скачком теплоемкости C_M и появлением излома на кривой температурной зависимости начальной магнитной восприимчивости в критической точке перехода $T_{qu,0}$. Более низкий по температуре фазовый переход “квадрупольный порядок—ферромагнетизм” может быть как II рода, так и I рода, и тоже сопровождается скачком магнитной теплоемкости. Более существенно, что критическая температура этого перехода отличается резкой аномалией начальной магнитной восприимчивости — при переходе II рода восприимчивость $\chi_0(T)$ расходится в критической точке $T_{c0,qu-f}$ (соответственно обратная восприимчивость $\chi_0^{-1}(T)$ обращается в ноль), а при переходе I рода в критической точке $T_{cl,qu-f}$ возникает конечный пик. Таким образом, фазовый переход между одноосным квадрупольным и ферромагнитным состояниями по своим физическим проявлениям не отличается качественно от фазового перехода между парамагнитным и ферромагнитным состояниями.

Это неудивительно, так как, грубо говоря, одноосное квадрупольное состояние по своей структуре является анизотропной модификацией изотропного парамагнитного состояния.

Наконец, укажем, что настоящие расчеты, выполненные для трехмерной кубической решетки в приближении среднего поля, носят модельный характер и что реализация квадрупольного состояния в системе подразумевает наличие сильного биквадратичного обмена по сравнению с билинейным. Вопрос о величине негеизенберговского биквадратичного обмена K в трехмерных магнетиках еще мало исследован, хотя отдельные попытки таких расчетов существуют [3]. В то же время в слоистых, в квазидвумерных и в однослойных магнитных системах эта проблема изучается довольно интенсивно (сверхпроводники на основе железа и т.д.) [4]. В большинстве этих соединений биквадратичный обмен довольно слаб, однако существуют такие удивительные примеры, как CuBr_2 и $2H - \text{FeS}_2$, где параметр биквадратичного обмена K в несколько раз больше по величине параметра билинейного обмена J (см. табл. 1 в [4]), так что именно биквадратичный обмен, а не билинейный будет формировать присущий ему магнитный порядок.

Нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Anderson P.W.* New approach to the theory of superexchange interactions // *Phys. Rev.* 1959. V. 115. P. 2—11.
2. *Huang N.L., Orbach R.* Biquadratic superexchange // *Phys. Rev. Lett.* 1964. V. 12. P. 275—277.
3. *Spisak D., Hafner J.* Theory of bilinear and biquadratic exchange interactions in iron: bulk and surface // *JMMM.* 1997. V. 168. P. 257—268.
4. *Kartsev A., Augustin M., Evans R.F.L., Novoselov K.S., Santes E.J.G.* Biquadratic exchange interactions in two-dimensional magnets // *NPJ: Computational Materials.* 2020. 150. 11 p.
5. *Нагаев Э.Л.* Магнетики со сложным обменным взаимодействием. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1988. 232 с.
6. *Chen H.H., Levy P.M.* Quadrupole phase transitions in magnetic solids // *Phys. Rev. Lett.* 1971. V. 27. P. 1383.
7. *Chen H.H., Levy P.M.* Dipole and quadrupole phase transitions in Spin-1 metals // *Phys. Rev.* 1973. V. 7. P. 4267—4284.
8. *Кокорина Е.Е., Медведев М.В.* Квадрупольное упорядочение и обратный магнитокалорический эффект в магнетике с биквадратичным обменом и спином $S = 1$ // *ФММ.* 2022. Т. 123. С. 939—948.
9. *Вальков В.В., Мацулева Г.Н., Овчинников С.Г.* Влияние сильного кристаллического поля на спектральные свойства магнетиков с биквадратичным обменом // *ФТТ.* 1989. Т. 31. Вып. 6. С. 60—67.
10. *Смарт Дж.* Эффективное поле в теории магнетизма. М.: Мир, 1968. 272 с.

Uniaxial Quadrupole Order in a Magnet With Strong Biquadratic Exchange**E. E. Kokorina^{1, *} and M. V. Medvedev^{1, **}**¹*Institute of Electrophysics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620016 Russia***e-mail: kokorina@iep.uran.ru****e-mail: medvedev@iep.uran.ru*

Abstract—It is shown that in a magnet with a sufficiently strong biquadratic exchange interaction (compared to bilinear exchange) and spin $S > 1$, the temperature transition from a disordered paramagnetic state to the ground ferromagnetic state passes through an intermediate magnetically ordered phase—uniaxial quadrupole ordering. For a magnet with spin $S = 3/2$, a phase diagram of magnetic states was constructed in the region of large values of the biquadratic exchange and it was studied how the sequence of two phase transitions—“paramagnetic state—quadrupole state” and “quadrupole state—ferromagnetic state”—manifests itself in the temperature behavior of the magnetic heat capacity and the initial magnetic susceptibility.

Keywords: biquadratic exchange, uniaxial quadrupole ordering, magnetic heat capacity, initial magnetic susceptibility