ЖЭТФ, 2009, том 135, вып. 4, стр. 688–691

К ТЕОРИИ МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА В КООПЕРАТИВНЫХ ПАРАМАГНЕТИКАХ

И. А. Рыжкин *

Институт физики твердого тела Российской академии наук
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 1 сентября 2008 г.

На основе теории, разработанной ранее [1], рассмотрен магнитокалорический эффект в кооперативных парамагнетиках, наблюдавшийся экспериментально [2, 3]. Показано, что, несмотря на сильнокоррелированный характер вырожденного основного состояния таких магнетиков, окончательные формулы, описывающие магнитокалорический эффект, очень похожи на аналогичные формулы для обычного парамагнетика. Обсуждается порядок величины эффекта, а также соотношение полученных результатов с экспериментальными данными.

PACS: 75.10.Hk, 75.30.Sg, 75.50.Ee, 75.50.Lk

Кооперативными парамагнетиками называются магнитные системы, которые, несмотря на сильные корреляции между магнитными моментами, сохраняют парамагнитное поведение вплоть до самых низких температур. Примером таких систем являются изинговские антиферромагнетики с фрустрированной магнитной решеткой: $Dy_2Ti_2O_7$, $Ho_2Ti_2O_7$, $Yb_2Ti_2O_7$. Фрустрации не позволяют удовлетворить всем правилам антиферромагнитного упорядочения, приводят к макроскопическому вырождению основного состояния, существованию остаточной энтропии и отсутствию фазового перехода в упорядоченное состояние до температур $T \ll J/k$, где J — константа антиферромагнитного взаимодействия, k — постоянная Больцмана.

С формальной точки зрения, задача о магнитных системах данного вида эквивалентна задаче о распределении протонов на водородных связях в льде (положение протона на каждой связи описывается псевдоизинговой переменной). По этой причине теорию, разработанную в физике льда для описания упорядочения протонов в льде [4], можно применять для описания магнитного упорядочения в изинговских фрустрированных антиферромагнетиках. В работе [1] на основе такого подхода было рассмотрено поведение намагниченности в таких системах, получена частотная зависимость магнитной восприимчивости и вычислена статическая магнитная восприимчивость. Как оказалось, последняя зависит от температуры как $1/T$, что и характерно для парамагнетиков и служит основанием для введения термина «кооперативный парамагнетик».

Цель настоящей работы состоит в теоретическом исследовании магнитокалорического эффекта в изинговских фрустрированных антиферромагнетиках на основе теории, разработанной ранее [1]. Под магнитокалорическим эффектом понимается явление выделения или поглощения тепла при упорядочении или разупорядочении магнитной системы под действием внешнего магнитного поля. Суть проблемы состоит в следующем. Магнитные моменты в основном состоянии удовлетворяют так называемому правилу льда: два момента каждого правильного тетраэдра направлены в его центр, а два — от центра. Переориентация любого отдельного магнитного момента невозможна, так как приводит к нарушению правила льда, что требует слишком большой энергии. Это означает, что магнитная структура основного состояния заморожена, и могло бы показаться, что внешнее магнитное поле не может ее изменить. Отсюда следует, что магнитокалорический эффект в изинговских фрустрированных парамагнетиках должен либо быть в значительной степени подавлен, либо кардинально отличаться от аналогичного эффекта для обычных парамагнетиков.

*E-mail: ryzhkin@issp.ac.ru

В данной работе мы покажем, что этот вывод является ошибочным. Более того, мы покажем, что конечные формулы, описывающие магнитокалорический эффект, удивительным образом совпадают с соответствующими формулами для обычных парамагнетиков. Различие состоит в большей величине эффекта и в бо́льших временах магнитной релаксации в рассматриваемых системах. В заключение мы оценим величину эффекта и обсудим соотношение наших теоретических и доступных экспериментальных результатов.

Напомним основные результаты работы [1], необходимые для дальнейшего понимания. Частично упорядоченную магнитную подсистему удобно характеризовать конфигурационным вектором [5]

$$\mathbf{\Omega} = \frac{a}{2}\sum_{i\alpha}\mathbf{e}_{i\alpha}\sigma_{i\alpha}, \qquad (1)$$

где a — расстояние между центрами ближайших тетраэдров, $\mathbf{e}_{i\alpha}$ — единичные векторы, проведенные из центра тетраэдра в его вершины, $\sigma_{i\alpha}$ — изинговские переменные, суммирование идет по всем спиновым переменным единицы объема. С точностью до множителя конфигурационный вектор совпадает с намагниченностью единицы объема. Конфигурационный вектор удобен тем, что через него выражается конфигурационная энтропия частично упорядоченной магнитной системы [5]:

$$S_c(\mathbf{\Omega}) = S_c(0) - \frac{\Phi}{2T}|\mathbf{\Omega}|^2, \qquad (2)$$

где $\Phi = (8/\sqrt{3})akT$. Как отмечалось выше, любая конфигурация магнитных моментов, принадлежащая множеству основных состояний, заморожена. Однако при конечных температурах существует конечная концентрация нарушений правила льда, которые называются положительным «+» и отрицательным «−» магнитными дефектами. Дефект типа «+» представляет собой конфигурацию моментов тетраэдра с тремя моментами, направленными в его центр, а одним — от центра. Соответственно дефект типа «−» — это конфигурация моментов тетраэдра с одним моментом, направленными в его центр, а тремя — от центра. Передвижение дефектов под действием магнитного поля вызывает переориентацию магнитных моментов на всем пройденном пути. Объемные плотности потоков дефектов связаны с конфигурационным вектором уравнениями

$$\mathbf{\Omega}(t) - \mathbf{\Omega}(0) = \int\limits_0^t (\mathbf{j}_1 - \mathbf{j}_2)\,dt', \qquad (3)$$

где $\mathbf{j}_{1,2} = \mathbf{v}_{1,2}n_{1,2}$ — плотности потоков положительных и отрицательных дефектов, v_1 и v_2 (n_1 и n_2) — скорости (концентрации) соответственно положительных и отрицательных дефектов. Потоки дефектов в линейной теории отклика даются уравнениями

$$\mathbf{j}_{1,2} = \pm\mu_{1,2}n_{1,2}(m\mathbf{H} - \Phi\mathbf{\Omega}), \qquad (4)$$

где $\mu_{1,2}$ — подвижность магнитных дефектов, m — магнитный момент иона.

Приведенные формулы позволяют прямо исследовать тепловой эффект внешнего магнитного поля. С этой целью выразим неконфигурационную часть S_n объемной плотности энтропии через полную S и конфигурационную S_c плотности энтропии и найдем ее производную по времени:

$$T\dot{S}_n = T\dot{S} - T\dot{S}_c =$$
$$= (\mu_1 n_1 + \mu_2 n_2)(m\mathbf{H} - \Phi\mathbf{\Omega})^2 + \Phi\mathbf{\Omega}\cdot\dot{\mathbf{\Omega}}. \qquad (5)$$

Поскольку неконфигурационная энтропия является монотонно возрастающей функцией температуры, знак ее производной по времени позволяет судить о повышении или понижении температуры со временем. Из последней формулы видно, что если происходит упорядочение, то $\mathbf{\Omega}\cdot\dot{\mathbf{\Omega}} > 0$. Оба члена в выражении (5) положительны, величина S_n растет, следовательно, растет температура. При разупорядочении второй член в (5) отрицателен. Нетрудно увидеть, что возможна ситуация, при которой отрицательна и вся правая часть уравнения (5). Действительно, простым преобразованием получаем

$$T\dot{S}_n = (\mu_1 n_1 + \mu_2 n_2)(m\mathbf{H} - \Phi\mathbf{\Omega})^2 +$$
$$+ (\mu_1 n_1 + \mu_2 n_2)\Phi\mathbf{\Omega}\cdot(m\mathbf{H} - \Phi\mathbf{\Omega}). \qquad (6)$$

Здесь первый (положительный) член второго порядка малости по $m\mathbf{H} - \Phi\mathbf{\Omega}$, а второй (отрицательный) первого порядка. Отсюда возникает следующий способ реализации случая $\dot{S}_n < 0$. Предположим, что с помощью постоянного, достаточно сильного магнитного поля создано значительное упорядочение, удовлетворяющее условию применимости формулы (2): $\Omega \ll \Omega_{max} = \sqrt{3}/8a^2$. В равновесии оба члена в выражении (6) равны нулю. Затем магнитное поле уменьшается так, чтобы первый член в (6) был много меньше второго. Для этого необходимо, чтобы выполнялись условия $\Delta H \ll \Phi\Omega/m$ и $\Delta t \gg \tau$, где τ является характерным временем восстановления равновесия относительно нового значения поля, $\tau^{-1} = (\mu_1 n_1 + \mu_2 n_2)\Phi$ [1]. Отсюда получаем условие медленности изменения поля: $\Delta H/\Delta t \ll \Phi\Omega/m\tau$. При уменьшении поля второй член и вся правая часть уравнения (6) будут отрицательными, и в адиабатическом режиме температура образца будет понижаться. При увеличении поля образец, наоборот, будет нагреваться. Если же приложенное магнитное поле изменить очень быстро, то оба члена в (6) будут одного порядка и наблюдать охлаждение затруднительно.

Оценим порядок величины эффекта. С помощью постоянного магнитного поля можно создать конфигурационный вектор, равный $\mathbf{\Omega} = m\mathbf{H}/\Phi$. Из формулы (2) получаем соответствующее уменьшение энтропии $\delta S = m^2H^2/2T\Phi$. При переходе в полностью неупорядоченное состояние система поглотит количество теплоты, равное

$$\delta Q = T\delta S = \frac{m^2H^2}{2\Phi} = \frac{\sqrt{3}}{4}\,\frac{\mu^2H^2}{a^3kT}. \qquad (7)$$

Отсюда максимальное изменение температуры за один цикл размагничивания

$$\delta T = \frac{\sqrt{3}}{4}\,\frac{\mu^2H^2}{a^3kTC_p} = \frac{2}{3}\,\frac{\mu^2H^2}{kTc_p}, \qquad (8)$$

где C_p и c_p — соответственно теплоемкость единицы объема и теплоемкость на один магнитный атом при постоянном давлении. Эта оценка справедлива при $\delta T \ll T$, в противном случае следует учесть непостоянство температуры в течение цикла размагничивания. Конкретные численные оценки зависят от неизвестных значений теплоемкости и постоянной a. Если для теплоемкости взять типичную оценку по модели Дебая $C_p = 10^6$ Дж/м$^3\cdot$К, $a = 2\cdot 10^{-10}$ м, то при $H = 0.5$ Тл и $T = 2$ К получим $\delta T = 1$ К. Эта численная оценка ограничивает величину рассмотренного механизма сверху. Экспериментальные значения для δT из работ [2, 3] находятся в согласии с нашей оценкой. Это означает, что рассмотренный механизм магнитокалорического эффекта дает результаты, по порядку величины совпадающие с экспериментально наблюдаемыми.

Более точное количественное сравнение невозможно, так как полученные теоретические формулы (2), (7), (8) справедливы только для достаточно слабо упорядоченных конфигураций. Как следует из работ [2, рис. 5] и [6, рис. 1c], это соответствует приложенным магнитным полям $H < 1$ Тл. Но в обеих экспериментальных работах в данной области приведены только по две экспериментальные точки. Помимо этого, при количественном сравнении с экспериментальными результатами работ [2, 3] следует учесть, что они получены для образцов $\mathrm{Dy_2Ti_2O_7}$, изготовленных прессованием порошков, в которых частичный магнитный порядок может сильно отличаться от такового в монокристаллах.

Разъясним также и различие между экспериментальной зависимостью остаточной энтропии от магнитного поля из работы [6, рис. 1c] и формулой (2). Дело в том, что эта формула получена в работе [5] для значений конфигурационного вектора $\Omega \ll \Omega_{max} = \sqrt{3}/8a^2$. Если формулу (2) использовать за пределами ее применимости для максимального упорядочения вдоль одного направления, т. е. для $\Omega_{max} = \sqrt{3}/8a^2$, то для конфигурационной энтропии на одну молекулу получаем выражение $k\ln 1.27$, тогда как точное решение дает $k\ln 1.175$. Точное значение хорошо согласуется с величиной остаточной энтропии (плато на рис. 1c в работе [6]), а различие между двумя константами характеризует ошибку, которую вносит некорректное использование формулы (2) за пределами ее применимости.

В заключение еще раз подчеркнем основной результат работы. Магнитокалорический эффект при адиабатическом размагничивании может наблюдаться для любой обычной парамагнитной системы, т. е. для системы невзаимодействующих магнитных моментов. Полученные нами формулы (7), (8) для кооперативных парамагнетиков, несмотря на сильные корреляции, удивительно похожи на аналогичные формулы для обычных парамагнетиков. Роль сильных корреляций сводится к кардинальному изменению времени магнитной релаксации. Как установлено ранее [1], это время релаксации экспоненциально растет при понижении температуры, что следует учитывать при проведении эксперимента. Если при низких температурах изменять поле очень быстро, то упорядоченность магнитной системы просто не будет изменяться, и наблюдать магнитокалорический эффект будет невозможно. Имеется также и значительное количественное отличие от обычных парамагнетиков: численный коэффициент в формулах (7), (8) больше, а магнитный момент редкоземельных ионов порядка (7–9)μ_B. Кроме того, кооперативные парамагнетики остаются парамагнитными вплоть до самых низких температур, что согласно выражению (8), также увеличивает рассмотренный эффект.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 05-02-17729).

ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Рыжкин, ЖЭТФ **128**, 559 (2005).
2. D. J. Flood, J. Appl. Phys. **45**, 4041 (1974).
3. M. Orendac, J. Hanko, E. Cizmar et al., Phys. Rev. Lett. **75**, 104425 (2007).
4. C. Jaccard, Phys. Kondens. Materie **3**, 99 (1964).
5. I. A. Ryzhkin and R. W. Whitworth, J. Phys.: Condens. Matter **9**, 395 (1997).
6. Y. Tabata, H. Kadowaki, K. Matsuhira et al., Phys. Rev. Lett. **97**, 257205 (2006).