Физика низких температур, 1995, т. 21, № 6, с. 671–674

Краткие сообщения

УДК 537.6

Об особенностях температурной зависимости магнитострикции $NiCl_2$

В. М. Калита, А. Ф. Лозенко, П. А. Троценко

Институт физики НАН Украины, Украина, 252028, г. Киев, пр. Науки, 46

Статья поступила в редакцию 28 октября 1994 г., после переработки 23 января 1995 г.

Показано, что аномалии температурной зависимости деформаций решетки кристалла $NiCl_2$ в парамагнитной области ($T > T_N$) могут быть описаны с привлечением механизма биквадратичных негейзенберговских изотропных взаимодействий четвертого порядка по спину. Эти аномалии обусловлены спонтанным возрастанием квадрупольного магнитного момента.

Показано, що аномалії температурної залежності деформацій гратки кристалу $NiCl_2$ в парамагнітній області ($T > T_N$) можуть бути описані за допомогою механізму біквадратичних негейзенбергівських ізотропних взаємодій четвертого порядку по спіну. Ці аномалії обумовлені спонтанним зростанням квадрупольного магнітного моменту.

Кристалл $NiCl_2$ относится к слоистым антиферромагнетикам с анизотропией типа «легкая» плоскость. Его кристаллическая структура изоморфна $CdCl_2$ с пространственной симметрией D_{3d}^5. Температура Нееля для $NiCl_2$ равна $T_N = 49{,}6$ K [1]. В настоящей работе предпринята попытка объяснения аномалий температурной зависимости параметров решетки $NiCl_2$, которые были обнаружены в [2]. Температурные зависимости относительных деформаций решетки из работы [2] приведены на рис. 1. В области 65 K наблюдаются значительные изменения параметров решетки, нехарактерные для классического закона линейного теплового расширения, причем без изменения симметрии кристалла. В работе [2] показано, что величины таких деформаций на порядок больше величин обычной магнитострикции, возникающей при помещении кристалла $NiCl_2$ в магнитные поля до 60 кГс при $T = 4{,}2$ K. Такую аномальную температурную зависимость деформаций невозможно объяснить в рамках классической теории магнитоупругих взаимодействий [3].

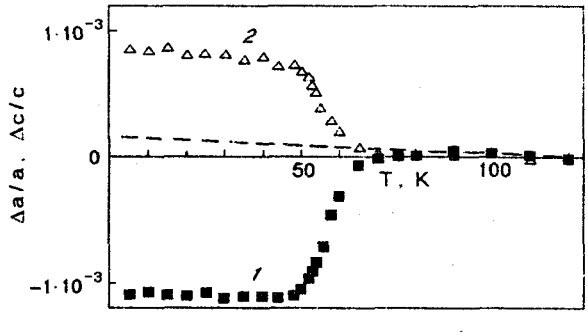

Рис. 1. Температурные зависимости относительных деформаций $\Delta a/a = (a_0 - a)/a$ (*1*) и $\Delta c/c = (c_0 - c)/c$ (*2*), где a_0 и c_0 — значения параметров решетки при 120 K.

Полагая, что наблюдаемая в $NiCl_2$ стрикция вызвана двухчастичным магнитоупругим взаимодействием вследствие зависимости обменных взаимодействий от деформации, получим, что для относительных деформаций в «легкой» плоскости справедливо выражение $u = \gamma\langle s_1 s_2\rangle$, где γ — коэффициент, а индексы 1, 2 задают пару обменновзаимодействующих ближайших ионов Ni, скобки обозначают термодинамическое усреднение. Тогда, вводя средний спин подрешетки s и отклонение от среднего на узле $\Delta s_1 = s_1 - s$, получаем $u = \gamma(s^2 + \langle \Delta s_1 \Delta s_2\rangle)$. Таким образом, для $T \geq T_N$, когда $s = 0$, деформации могут быть обусловлены возникновением локального порядка, причем $u(T >> T_N) = \gamma\langle \Delta s_1 \Delta s_2\rangle$. Поскольку при $T >> T_N$ и $T << T_N$ среднее $\langle \Delta s_1 \Delta s_2\rangle \to 0$, получаем, что отношение

© В. М. Калита, А. Ф. Лозенко, П. А. Троценко, 1995

$$p = \frac{u(T_N) - u(T >> T_N)}{u(T << T_N) - u(T >> T_N)} ,$$

вычисляемое с учетом линейного теплового расширения (линейная аппроксимация на рис. 1, обозначенная пунктиром), характеризует вероятность того, что соседние спины сонаправлены. При этом мы полагали, что ниже T_N на рис. 1 отображены деформации, связанные с модулем спина подрешетки, тогда как деформации, связанные с вектором антиферромагнетизма, скомпенсированы упругими напряжениями, возникающими при образовании доменов. Величина отношения равна $p \approx 0{,}9$.

Температурную зависимость $\langle s_1 s_2 \rangle$ для $T > T_N$ можно проанализировать, полагая, что $\langle s_1 s_2 \rangle$ не зависит от других спинов. Используя условие $s_1 s_2 = \frac{1}{2}[(s_1 + s_2)^2 - s_1^2 - s_2^2]$ и правила сложения моментов, получаем

$$\langle s_1 s_2 \rangle = \frac{5e^{J/T} - 3e^{-J/T} - 2e^{-2J/T}}{5e^{J/T} + 3e^{-J/T} + e^{-2J/T}} , \qquad (1)$$

где J — константа обменного взаимодействия. Подобную зависимость можно получить с помощью метода квазихимического равновесия, или метода Бете—Пайерлса [4]. Для температур, близких к температуре фазового перехода, среднее $\langle s_1 s_2 \rangle$ по порядку величины равно $O(1/z)$, где z — число ближайших соседей, что намного меньше приведенного выше значения для p. Это различие можно получить из уравнения (1), вводя процедуру самосогласования и заменив параметр J в уравнении (1) выражением

$$J + K\langle s_1 s_2 \rangle . \qquad (2)$$

Феноменологическая константа K должна быть сравнима с J. Однако даже в этом случае получить значения для $\langle s_1 s_2 \rangle$, близкие к p, с характерной для деформаций скоростью изменения ее величины при изменении температуры не удается. В приближении независимости величины $\langle s_1 s_2 \rangle$ от других спинов константа K и соответствующая добавка для показателя экспоненты в (1) может быть объяснена включением в гамильтониан эффективных четырехспиновых взаимодействий $(s_i s_j)(s_l s_m)$, $i \neq j \neq l \neq m$.

Случай, когда $i = l \neq j = m$ соответствует биквадратичному гамильтониану $B \sum_{i,j} (s_i s_j)^2$ и предусматривает отличный от изложенного выше одночастичный механизм магнитоупругих взаимодействий. Обозначая через $q_i^{\alpha\beta} = \frac{1}{2}(s_i^\alpha s_i^\beta + s_i^\beta s_i^\alpha)$ компоненты квадрупольного момента i-го узла, гамильтониан биквадратичного взаимодействия можно записать в виде

$$\sum_{i \neq j} \sum_{\alpha,\beta = x,y,z} B_{\alpha\beta} q_i^{\alpha\beta} q_j^{\alpha\beta} , \qquad (3)$$

где $B_{\alpha\beta}$ — матрица коэффициентов, диагональные компоненты которой $B_{\alpha\alpha} = B$, а недиагональные $B_{\alpha\beta} = 2B$. Одноузельный гамильтониан системы (3) в приближении самосогласованного поля выражается через эффективное квадрупольное поле [5]

$$H_i = \sum_{\alpha,\beta} N_{\alpha\beta} q_i^{\alpha\beta} . \qquad (4)$$

С учетом симметрии кристалла $NiCl_2$, а также условия $(s_i^x)^2 + (s_i^y)^2 + (s_i^z)^2 = 2$ поле $N_{\alpha\beta}$ будет иметь две независимые компоненты N_{xx} и N_{zz}. Оси x и z ориентированы параллельно «легкой» плоскости. Состояния такого гамильтониана описываются функциями

$$|\psi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle + |-1\rangle) , \quad |\psi_2\rangle = |0\rangle ,$$
$$|\psi_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle - |-1\rangle) , \qquad (5)$$

для которых квантовомеханические средние $\bar{q}^{zz}$, $\bar{q}^{xx}$ операторов q^{zz}, q^{xx} равны

$$q_{1,3}^{zz} = \langle \psi_{1,3} | q^{zz} | \psi_{1,3} \rangle = 1 , \quad q_2^{zz} = \langle \psi_2 | q^{zz} | \psi_2 \rangle = 0 ,$$
$$q_{1,2}^{xx} = \langle \psi_{1,2} | q^{xx} | \psi_{1,2} \rangle = 1 , \quad q_3^{xx} = \langle \psi_3 | q^{xx} | \psi_3 \rangle = 0. \qquad (6)$$

Компоненты N_{xx} и N_{zz} линейно зависят от константы одноионной анизотропии, которую в принятой ориентации осей с учетом $(s_i^x)^2 + (s_i^y)^2 + (s_i^z)^2 = 2$ можно записать в виде

$$A(q_i^{zz} + q_i^{xx} - 4/3) . \qquad (7)$$

При $A < 0$ основным состоянием иона будет состояние $|\psi_1\rangle$.

Согласно [6], неравновесная свободная энергия в приближении самосогласованного поля записывается в виде функции

$$F = E(Q^{zz}, Q^{xx}) - T\sigma(Q^{zz}, Q^{xx}) , \qquad (8)$$

где E — энергия взаимодействия, а σ — энтропия, определенные как функции термодинамических средних:

$$Q^{xx} = \frac{1}{N}\sum_i \bar{q}_i^{xx} \ , \quad Q^{zz} = \frac{1}{N}\sum_i \bar{q}_i^{zz} \ . \qquad (9)$$

Как и в [7], полагаем, что магнитоупругие взаимодействия имеют одноузельную природу и феноменологически записываются в виде

$$\beta(Q^{zz} + Q^{xx} - 4/3)(u_{zz} + u_{xx}) \ ,$$

где β — константа квадрупольно-упругих взаимодействий. Тогда с учетом принятых предположений выражение для модельной неравновесной свободной энергии, для которой определяющими являются квадруполь-квадрупольные магнитные взаимодействия для температур больше T_N, запишется в виде

$$F = B[(Q^{zz})^2 + (Q^{xx})^2 + (2 - Q^{zz} - Q^{xx})^2] +$$

$$+ A(Q^{zz} + Q^{xx} - 4/3) +$$

$$+ \beta(Q^{zz} + Q^{xx} - 4/3)(u_{zz} + u_{xx}) + c(u_{zz}^2 + u_{xx}^2) +$$

$$+ T[(1 - Q^{zz}) \ln (1 - Q^{zz}) + (Q^{zz} + Q^{xx} - 1) \times$$

$$\times \ln (Q^{zz} + Q^{xx} - 1) + (1 - Q^{xx}) \ln (1 - Q^{xx})] \ . \qquad (10)$$

Последнее слагаемое в F задает выражение для неравновесной энтропии $\sigma(Q^{xx}, Q^{zz})$, полученное из определения $\sigma = -\sum_k p_k \ln p_k$, где p_k — вероятности состояний узла $|\psi_k\rangle$, для которых, согласно (6), (9), справедливы соотношения

$$p_1 = Q^{zz} + Q^{xx} - 1 \ , \quad p_2 = 1 - Q^{xx} \ , \quad p_3 = 1 - Q^{zz} \ . \qquad (11)$$

Минимизируя F по u_{zz} и u_{xx}, получаем

$$u_{zz} = u_{xx} = -\frac{\beta}{2c}(Q^{zz} + Q^{xx} - 4/3) \ , \qquad (12)$$

т.е. деформация линейно выражается через компоненты квадрупольного момента и симметрична в плоскости (xz). Такой феноменологический характер зависимости деформаций от компонент квадрупольного момента соответствует симметрии деформаций для $NiCl_2$ [2].

Из уравнений состояния для компонент квадрупольного магнитного момента $\partial F/\partial Q^{zz} = 0$, $\partial F/\partial Q^{xx} = 0$, записанных с учетом выражений (12) при $A = 0$, можно показать, что возможны два типа равновесных состояний: 1) $Q^{zz} = Q^{xx} = 2/3$; 2) $Q^{zz} = Q^{xx} \neq 2/3$. Из выражения (11) следует,

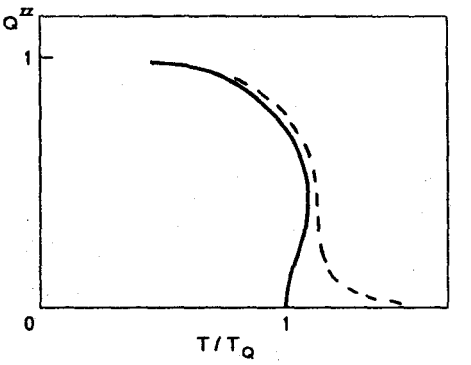

Рис. 2.

что в состоянии первого типа $p_2 = p_3$, т.е. квадрупольное поле приводит к расщеплению уровней на дублет и синглет.

Из решения уравнений состояния для Q^{zz} при $A = 0$, показанного на рис. 2 сплошной линией, видно, что при некоторой $T_Q \sim -2/3\,B - 1/9\,(\beta^2/c)$ функция Q^{zz} становится неоднозначной, что приводит к скачку в зависимости $Q^{zz}(T)$, как и для случаев, рассмотренных в [8]. Если константа одноионной анизотропии не равна нулю и отрицательна, то в рассматриваемой модели реализуется только состояние $Q^{zz} = Q^{xx} \neq 2/3$. В этом случае зависимость $Q^{zz}(T)$ может быть непрерывна и однозначна. На рис. 2 пунктирной линией обозначена зависимость $Q^{zz}(T)$ для величины A, соответствующей реальным значениям одноионной анизотропии для $NiCl_2$. Из выражения (12) следует, что деформации в легкой плоскости будут иметь такую же аномальную температурную зависимость.

В заключение необходимо отметить, что проведенный выше анализ магнитоупругих взаимодействий применим к $NiCl_2$ в предположении о существовании в этом кристалле биквадратичных негейзенберговских изотропных взаимодействий четвертого порядка по спину, которые сравнимы с билинейным изотропным гейзенберговским обменом. К сожалению, анализ известных данных по $NiCl_2$ на сегодняшний день не дает однозначных подтверждений либо опровержений существования таких взаимодействий. Поиск проявлений таких взаимодействий в $NiCl_2$ может рассматриваться как актуальная задача дальнейших исследований.

Авторы благодарят С. М. Рябченко за полезные советы и замечания, а также М. А. Стржемечного и В. М. Локтева за плодотворные дискуссии.

Данная работа финансировалась Государственным комитетом Украины по вопросам науки и технологий в рамках выполнения проекта 2.3/235 «Раствор».

1. P. A. Lingard, R. J. Birgenau, J. Als-Nielsen, and H. J. Guggenheim, *J. Phys.* C8, 1059 (1975).
2. А. С. Барыльник, А. Ф. Лозенко, А. И. Прохватилов, М. А. Стржемечный, П. А. Троценко, Р. М. Турчак, Л. Д. Янцевич, *ФНТ* 20, 497 (1994).
3. Е. А. Туров, В. Г. Шавров, *УФН* 140, 429 (1983).
4. С. В. Вонсовский, *Магнетизм*, Наука, Москва (1971).
5. В. М. Калита, *ФТТ* 33, 1940 (1991).
6. В. М. Калита, В. М. Локтев, *Препринт ИТФ-94-7Е*, Институт теоретической физики им. Н. Н. Боголюбова, Киев (1994).
7. P. Morin, D. Schmitt, and E. du Tremolet de Lacheisseri, *Phys. Rev.* B21, 1742 (1980).
8. Э. Л. Нагаев, *Магнетики со сложными обменными взаимодействиями*, Наука, Москва (1988).

On the specific features of the magnetostriction temperature dependence in $NiCl_2$

V. M. Kalita, A. F. Lozenko, and P. A. Trotsenko

It is shown that anomalies of the temperature dependence of distortion of $NiCl_2$ crystals, in the paramagnetic region ($T > T_N$), can be described with recourse of the mechanism of biquadratic non-Heisenberg isotropic interactions of the fourth order with respect to the spin. These anomalies are due to spontaneous increase in the quadrupole magnetic moment.