

УДК 537.621.4

ОСОБЕННОСТИ АДИАБАТИЧЕСКОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ ПРИ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ ПЕРВОГО РОДА В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

*И. М. Витебский, Н. К. Даньшин, В. Н. Держаченко,
Н. М. Лавриненко, Г. Г. Левченко, М. А. Сдвижков*

Проведено сравнительное исследование радиочастотной (адиабатической) и статической (изотермической) магнитной восприимчивости на линии фазового перехода первого и второго рода. Экспериментально и теоретически продемонстрировано качественное различие в поведении адиабатической и изотермической восприимчивостей в области промежуточного состояния при фазовом переходе первого рода, а также в окрестности трикритической точки на $T-H$ -фазовой диаграмме. Экспериментальные исследования проведены на ортоферрите эрбия в области низкотемпературного спин-переориентационного фазового перехода.

Исследованию поведения магнитной восприимчивости при фазовых переходах посвящено большое количество как теоретических, так и экспериментальных работ. Такой интерес определяется, во-первых, доступностью соответствующих экспериментальных методик и, во-вторых, большой информативностью результатов — многие детали критического поведения самым существенным образом отражаются на магнитной восприимчивости, особенно если речь идет о магнитных фазовых переходах. Существующие экспериментальные методики позволяют с одинаковым успехом измерять как адиабатическую χ_S восприимчивость, так и изотермическую χ_T восприимчивость. Поэтому важно знать, насколько различным будет критическое поведение этих величин.

Прежде чем конкретно определить цель настоящей работы, сделаем ряд предварительных замечаний. Связь адиабатической и изотермической восприимчивостей дается известным термодинамическим соотношением [1]

$$\chi_S = \chi_T - T\alpha^2/C \leq \chi_T, \quad (1)$$

$$\alpha = \left(\frac{\partial m}{\partial T} \right)_H, \quad C = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H > 0, \quad (2)$$

m — намагниченность, S — объемная плотность энтропии, H — магнитное поле внутри образца, T — температура, C — теплоемкость единицы объема. Различие между χ_S и χ_T появится, если $\alpha \neq 0$, но, согласно (2), это возможно лишь в поляризованном кристалле, когда $m \neq 0$. Именно этот случай и представляет для нас интерес. Более конкретно будем считать, что $m \neq 0$ в обоих фазах.

В описанной выше ситуации на $T-H$ -фазовой диаграмме имеется непрерывная линия фазовых переходов (рис. 1). При этом, согласно общим термодинамическим принципам, критическое поведение величин χ_T , C , α в точности однотипно. На линии фазового перехода второго рода $H_C(T)$ возможны два варианта критического поведения

$$1) \chi_T, C \text{ и } \alpha \text{ имеют конечный скачок при } H = H_C, \quad (3)$$

$$2) \chi_T \sim C \sim \alpha \rightarrow \infty \text{ при } H \rightarrow H_C. \quad (4)$$

Элементарный термодинамический анализ показывает, что в случае 1) χ_s также имеет конечный скачок при $H=H_c$, а в случае 2) — χ_s конечна и непрерывна на линии фазовых переходов второго рода. Согласно нашим измерениям температурной и полевой зависимости χ_T , при фазовом переходе второго рода в ортоферрите эрбия реализуется первый вариант критического поведения. Причины этого обсуждаются в [2].

При фазовом переходе первого рода ситуация значительно сложнее. Дело в том, что при переходе первого рода на линии фазового равновесия происходит скачок намагниченности кристалла, а, следовательно, в конечном интервале внешних полей реализуется термодинамически устойчивое промежуточное состояние (ПС). Полученные в настоящей работе полевые зависимости радиочастотной и статической восприимчивостей в области двухфазного ПС качественно различаются. Третий раздел работы посвящен теоретическому рассмотрению этого вопроса в рамках термодинамического подхода. С физической точки зрения наибольший интерес представляет окрестность трикритической точки, в которой изменяется род фазового перехода. На рис. 1 это точка с координатами T_K, H_K .

1. Магнитная восприимчивость ортоферрита эрбия при метамагнитном фазовом переходе

Исследованию магнитных свойств ErFeO_3 посвящены десятки статей. Такой популярностью этот магнитодиэлектрик обязан наличию целого ряда спин-переориентационных фазовых переходов в легко доступной для исследователей области температур. При температурах жидкого гелия

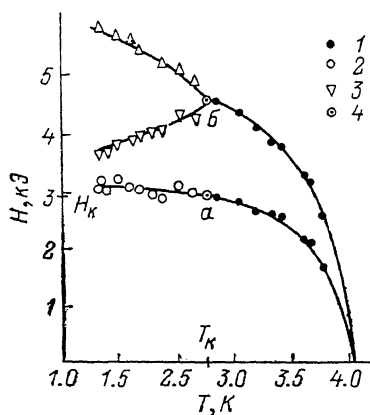


Рис. 1. Фазовые диаграммы сферического образца ErFeO_3 в координатах $T-H$ (а) и $T-H$ (б) при $H \parallel H \parallel c$.

1 — экспериментальные точки на линии ФП второго рода, 2 — первого рода, 3 — границы ПС, 4 — трикритическая точка.

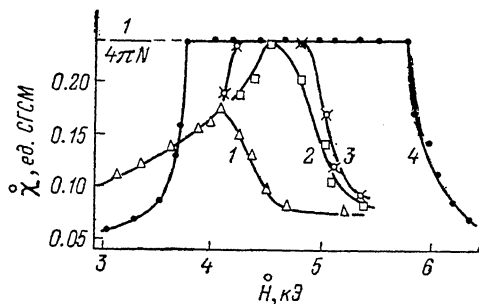


Рис. 2. Полевые зависимости изотермической восприимчивости.

1 — $T = 3.20 \text{ K} > T_K$, 2 — $T = 2.77 \text{ K} \sim T_K$, 3 — $T = 2.67 \text{ K}$, 4 — $T = 1.83 \text{ K}$.

в эрбиевом ортоферрите наблюдается метамагнитный фазовый переход в поле, параллельном кристаллографической оси c . Соответствующая фазовая диаграмма получена в [3, 4] и приведена на рис. 1. Более детальную информацию о структуре и магнитных свойствах ErFeO_3 можно получить в этих же работах либо в монографии [5], для наших целей эти сведения несущественны.

Переходим к описанию методики эксперимента. Измерялась статическая и радиочастотная восприимчивость вдоль c -оси монокристаллических образцов ортоферрита эрбия сферической формы. Измерения статической восприимчивости выполнены на вибрационном магнитометре при большом числе фиксированных температур в диапазоне 1.8—4.2 К.

Непосредственно на самописце регистрировалась зависимость намагниченности вдоль оси c от поля, а восприимчивость определялась графическим дифференцированием кривых $m(H)$.

Измерения радиочастотной магнитной восприимчивости χ_S проведены по индукционной методике. Медленно меняющееся магнитное поле (скорость сканирования 10 Э/с) модулировалось частотой 30 Гц с амплитудой 0.5 Э. Калибровка осуществлялась по размагниченному сферическому образцу железо-иттриевого граната. Неопределенность размагничивающего фактора N (для сферы $N=1/3$), связанная с несферичностью образцов, не превышала 0.2 %.

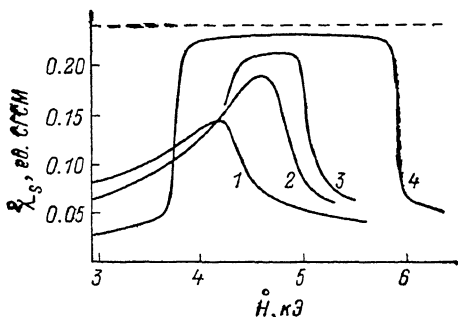


Рис. 3. Полевые зависимости адиабатической восприимчивости.
Т, К: 1 — 3.19, 2 — 2.76, 3 — 2.55, 4 — 1.58.

В образце диаметром 1.80 мм T_K и T_N определены методом диэлектрического резонанса: $T_K=(2.58 \pm 0.2)$ К и $T_N=(3.95 \pm 0.01)$ К [4]. К сфере диаметром 3.14 мм подобный метод из-за большого размера применить не удалось, и эти температуры были определены из статических измерений: $T_K=(2.77 \pm 0.04)$ К, $T_N=(4.05 \pm 0.05)$ К. Образцы ориентировались на рентгеновском дифрактометре, точность ориентации оси c по отношению к магнитному полю по месту установки образца около 3° .

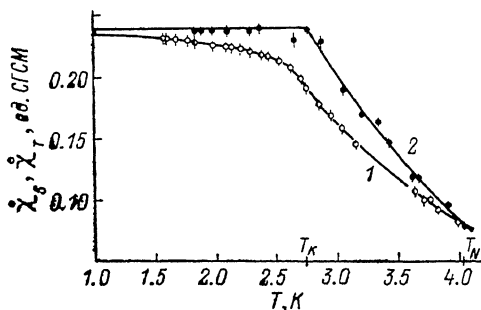


Рис. 4. Температурные зависимости максимальных значений $\hat{\chi}_S$ (1) и $\hat{\chi}_T$ (2) на линии ОП второго рода и в ПС.

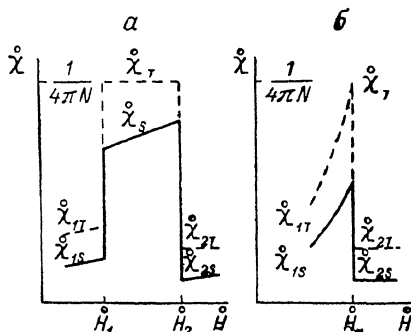


Рис. 5. Теоретические полевые зависимости адиабатической (сплошная линия) и изотермической (штриховая линия) восприимчивости.

а — при $T < T_K$, б — при $T = T_K$.

На рис. 2 и 3 приведены полевые зависимости восприимчивостей χ_T и χ_S для четырех различных температур. По определению

$$\left. \begin{aligned} \chi_T &= \left(\frac{\partial m}{\partial \hat{H}} \right)_T = \frac{1}{\chi_T^{-1} + 4\pi N}, & \chi_S &= \left(\frac{\partial m}{\partial \hat{H}} \right)_S = \frac{1}{\chi_S^{-1} + 4\pi N}, \\ \chi_T &= \left(\frac{\partial m}{\partial H} \right)_T = \frac{1}{\hat{\chi}_T^{-1} - 4\pi N}, & \chi_S &= \left(\frac{\partial m}{\partial H} \right)_S = \frac{1}{\hat{\chi}_S^{-1} - 4\pi N}, \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

где $H = \hat{H} - 4\pi N m$, \hat{H} и H — соответственно внешнее поле и поле внутри кристалла. Размагничивающий коэффициент N во всех случаях равен $1/3$. В области двухфазного ПС (при $T < T_K$) величина m есть намагниченность, усредненная по доменной структуре.

При $T > T_K$ максимум восприимчивости достигается при $\hat{H} = \hat{H}_0 = H_0 + 4\pi N m$. При $T < T_K$ восприимчивость максимальная в ПС.

На рис. 4 приведены температурные зависимости максимальных значений χ_T и χ_S .

Из приведенных выше экспериментальных результатов с учетом соотношений (5) можно сделать следующие существенные для дальнейшего выводы.

1) Во всем интервале температур и полей $\chi_S < \chi_T$, что является непосредственным следствием термодинамического соотношения (1). При $H \rightarrow 0$ либо при $T \rightarrow 0$ χ_T и χ_S становятся неразличимыми, что также следует из (1). Имеет место хорошее согласие с экспериментом.

2) На линии фазового перехода первого рода (в области ПС), а также в трикритической точке $\chi_T = \infty$. Другими словами, в интервале полей $\dot{H}_1 < \dot{H} < \dot{H}_2$, $\chi_T = 1/4\pi N$ и не зависит от H . Это означает, что доменная структура в ПС является термодинамически равновесной (отсутствие коэрцитивности), а внутреннее поле H в области ПС строго постоянно и равно $H_C(T)$.

3) На линии фазового перехода первого рода, включая трикритическую точку, восприимчивость χ_S конечна. В области ПС χ_S зависит от внешнего поля.

В следующем разделе эти результаты будут объяснены в рамках термодинамического подхода.

2. Адиабатическая восприимчивость в ПС

Приведем необходимые для дальнейшего соотношения определяющие равновесные характеристики ПС [6].

Область существования ПС определяется неравенством

$$\dot{H}_1 \leq \dot{H} \leq \dot{H}_2, \quad (6)$$

$$\dot{H}_1 = H_C + 4\pi N m_1; \quad \dot{H}_2 = H_C + 4\pi N m_2, \quad (7)$$

$m_1(T, H)$ и $m_2(T, H)$ — намагниченности в каждой из фаз. В ПС напряженность внутреннего магнитного поля H не зависит от \dot{H} и равна $H_C(T)$, при этом

$$m = (\dot{H} - H_C)/4\pi N, \quad \chi_T = 1/4\pi N, \quad \chi_T = \infty, \quad (8)$$

$$m = m_1 \xi_1 + m_2 \xi_2 = m_1 + \Delta m \xi_2, \quad (9)$$

ξ_1 и ξ_2 в (9) — относительные доли первой и второй фаз в ПС, $\Delta m = m_2 - m_1$. Очевидно,

$$\xi_1 + \xi_2 = 1, \quad 0 \leq \xi_1, \xi_2 \leq 1. \quad (10)$$

Из (7—9) легко получить, что

$$\xi_2 = \frac{\dot{H} - \dot{H}_1}{4\pi N \Delta m}, \quad \xi_1 = 1 - \xi_2 = \frac{\dot{H}_2 - \dot{H}}{4\pi N \Delta m} \quad (11)$$

Наконец, нам понадобится соотношение Клапейрона—Клаузиуса, которое в данном случае имеет вид

$$\frac{dH}{dT} = - \frac{\Delta S}{\Delta m}, \quad \text{где } H = H_C(T). \quad (12)$$

Приступим к вычислению радиочастотной восприимчивости в ПС. Физическую основу расчета составляет следующее обстоятельство. Период колебаний переменного магнитного поля в нашем эксперименте равен 1/30 с. Это время на два порядка меньше времени тепловой релаксации образца с тепловым резервуаром, но оно значительно превосходит характерное время теплообмена между отдельными доменами (период доменной структуры в ПС обычно имеет порядок 1 мкм). Таким образом, можно считать, что в переменном поле с частотой 30 Гц распределение температуры внутри образца является однородным в каждый момент времени

(несмотря на наличие ПС), но сам образец как целое находится в адиабатических условиях и температура его осциллирует в результате магнитокалорического эффекта. Разумеется, при больших частотах одно из наших предположений не будет выполняться и температуры доменов двух типов в ПС будут осциллировать по-разному (вблизи общего среднего значения). Это значительно усложняет расчет восприимчивости, однако не приводит к качественному изменению результатов, касающихся действительной части радиочастотной восприимчивости.

Итак, предыдущие рассуждения позволяют утверждать, что радиочастотная восприимчивость в ПС на не слишком больших частотах совпадает с адиабатической. Ограничение на частоту сверху определяется обратным временем тепловой релаксации отдельных доменов. Для вычисления адиабатической восприимчивости в ПС определим дифференциал из (9)

$$dm = dm_1 + \xi_2 d\Delta m + \Delta m d\xi_2. \quad (13)$$

Далее, используя условие постоянства энтропии

$$dS = d(\xi_1 S_1 + \xi_2 S_2) = dS_1 + \xi_2 d\Delta S + \Delta S d\xi_2 = 0,$$

исключаем $d\xi_2$ из (13), имеем

$$dm = dm_1 + \xi_2 d\Delta m - \frac{\Delta m}{\Delta S} (dS_1 + \xi_2 d\Delta S). \quad (14)$$

Учитывая далее, что в ПС $H = H_c(T)$, получим из (14)

$$\chi_S = \frac{dm}{dH} = \frac{dm_1}{dH} - \frac{\Delta m}{\Delta S} \frac{dS_1}{dH} + \xi_2 \left(\frac{d\Delta m}{dH} - \frac{\Delta m}{\Delta S} \frac{d\Delta S}{dH} \right). \quad (15)$$

Используя (12), это выражение можно переписать в следующем виде

$$\chi_S = \frac{dm_1}{dH} + \frac{dT}{dH} \frac{dS_1}{dH} - \Delta m \left(\frac{dT}{dH} \right)^2 \frac{d^2 H}{dT^2} \xi_2. \quad (16)$$

Полные производные в (15), (16), как и в (12), берутся по линии фазового равновесия $H = H_c(T)$. Величина ξ_2 связана с внешним полем линейным соотношением (11). Таким образом, в области ПС восприимчивость χ_S является линейной функцией внешнего поля

$$\chi_S(\dot{H}) = \chi_S(\dot{H}_1) - \left(\frac{dT}{dH} \right)^2 \frac{d^2 H}{dT^2} \frac{\dot{H} - \dot{H}_1}{4\pi N}. \quad (17)$$

Согласно рис. 1, производная $d^2 H/dT^2$ отрицательна на всей линии метамгнитного фазового перехода. Следовательно, в области ПС величина χ_S , а также связанная с ней χ_S возрастают с увеличением внешнего поля \dot{H} , что согласуется с результатами эксперимента (рис. 3).

Вне области ПС адиабатическая восприимчивость определяется из (1)

$$\chi_{1S} = \chi_{1T} - T\alpha_1^2/C_1, \text{ при } \dot{H} \leq \dot{H}_1 \text{ (фаза 1)}, \quad (18)$$

$$\chi_{2S} = \chi_{2T} - T\alpha_2^2/C_2 \text{ при } \dot{H} \geq \dot{H}_2 \text{ (фаза 2)}. \quad (19)$$

В отличие от формул (15—17) эти выражения справедливы вплоть до частот порядка 10^{10} Гц (характерные частоты спиновой системы ErFeO_3 [4]), поскольку здесь речь идет об однородных фазах и никакого теплообмена между доменами учитывать не надо.

На границах области ПС выражение (17) не переходит ни в (18) при $\dot{H} = \dot{H}_1$, ни в (19) при $\dot{H} = \dot{H}_2$, т. е. в этих полях происходит скачок адиабатической восприимчивости (рис. 5, а). В следующем разделе будет показано, что при приближении к трикритической точке величина χ_{1S} совпадает с адиабатической восприимчивостью в ПС, т. е. с величиной χ_S из (15)—(17).

$$\chi_{1S} \rightarrow \chi_S \rightarrow \frac{dm_1}{dH} + \frac{dT}{dH} \frac{dS_1}{dH} \text{ при } H \rightarrow H_K, T \rightarrow T_K,$$

что изображено на рис. 5, б.

3. Адиабатическая восприимчивость в окрестности трикритической точки

Для описания магнитных свойств системы в окрестности трикритической точки воспользуемся феноменологической теорией фазовых переходов Ландау. Разложение термодинамического потенциала в ряд по степеням однокомпонентного параметра порядка имеет вид [7]

$$w(\eta) = w_2(T, H) + \frac{a}{2} \eta^2 + \frac{b}{4} \eta^4 + \frac{d}{6} \eta^6, \quad (20)$$

$$a = a(T, H), \quad b = b(T, H), \quad d > 0, \quad (21)$$

$w_2(T, H)$ есть плотность термодинамического потенциала симметричной фазы (высокополевой фазы 2). Координаты трикритической точки на T — H -фазовой диаграмме определяются условиями

$$a(T_K, H_K) = 0, \quad b(T_K, H_K) = 0. \quad (22)$$

Линия фазового перехода определяется выражением

$$a = a_C = \begin{cases} 0 & \text{при } b \geq 0 \text{ (переход второго рода),} \\ \frac{3b^2}{16d} & \text{при } b \leq 0 \text{ (переход первого рода).} \end{cases} \quad (23)$$

Минимуму термодинамического потенциала (20) отвечают следующие значения w

$$\text{Фаза 2 (при } a \geq a_C), \quad \bar{w} = w_2, \quad (25)$$

$$\text{Фаза 1 (при } a \leq a_C), \quad \bar{w} = w_1 = w_2 - \frac{6abd - b^3 + (b^2 - 4ad)^{3/2}}{24d^2}. \quad (26)$$

На линии фазового перехода (при $a = a_C$), $w_1 = w_2$.

Используя (25—26), можно получить все термодинамические характеристики фаз 1, 2 и ПС в окрестности трикритической точки. Фазово-переходные аномалии определяются последними слагаемыми в правой части (26). При дифференцировании этого слагаемого по H и T следует воспользоваться соотношениями

$$\frac{\partial}{\partial T} = a_T \frac{\partial}{\partial a} + b_T \frac{\partial}{\partial b}, \quad \frac{\partial}{\partial H} = a_H \frac{\partial}{\partial a} + b_H \frac{\partial}{\partial b}, \quad (27)$$

$$a_T = \frac{\partial a}{\partial T}, \quad a_H = \frac{\partial a}{\partial H}, \quad b_T = \frac{\partial b}{\partial T}, \quad b_H = \frac{\partial b}{\partial H}.$$

Мы не будем выписывать исключительно громоздкие выражения для адиабатической восприимчивости на линии фазового перехода, а приведем лишь ее предельное значение в самой трикритической точке (рис. 5, б).

$$\text{Фаза 2: } \chi_{2S} = \chi_{2T} - T_K \alpha_2^2 / C_2, \quad (28)$$

$$\text{Фаза 1: } \chi_{1S} = \chi_{2T} + \frac{C_2}{T_K} \left(\frac{dT}{dH} \right)^2 + 2a_2 \frac{dT}{dH} = \chi_{2S} + \frac{T_K}{C_2} \left(a_2 + \frac{C_2}{T_K} \frac{dT}{dH} \right)^2, \quad (29)$$

$$\text{ПС: } \chi_S = \chi_{1S}. \quad (30)$$

Термодинамические параметры симметричной фазы 2 выражаются через производные от w_2 из (25), которая в рамках теории Ландау является аналитической функцией T и H

$$\chi_{2T} = \frac{\partial^2 w_2}{\partial H^2}, \quad a_2 = - \frac{\partial^2 w_2}{\partial T \partial H}, \quad C_2 = -T \frac{\partial^2 w_2}{\partial T^2}.$$

Наконец, dT/dH в трикритической точке равно $-a_H/a_T$.

Итак, с точки зрения теории Ландау адиабатическая восприимчивость в ПС при приближении к трикритической точке совпадает с величиной χ_{1S} — адиабатической восприимчивостью в несимметричной фазе, что находится в соответствии с рис. 4.

Л и т е р а т у р а

- [1] Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления. М.: Мир, 1973. 419 с.
- [2] Витебский И. М., Лавриненко Н. М. ФНТ, 1987, т. 13, № 1, с. 71—83.
- [3] Клочан В. А., Ковтун Н. М., Троицкий Г. А., Хмара В. М. ЖЭТФ, 1981, т. 81, № 2, с. 627—632.
- [4] Данышин Н. К., Ковтун Н. М., Сдвижков М. А. ФТТ, 1985, т. 27, № 12, с. 3635—3641.
- [5] Белов К. П., Звездин А. К., Кадомцева А. М., Левитин Р. З. Ориентационные переходы в редкоземельных магнетиках. М.: Наука, 1979. 320 с.
- [6] Барьяхтар В. Г., Боровик А. Е., Попов В. А. ЖЭТФ, 1972, т. 62, № 6, с. 2232—2242.
- [7] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М.: Наука, 1973. 567 с.

Донецкий физико-технический институт
АН УССР
Донецк

Поступило в Редакцию
16 сентября 1987 г.

