

КРИТИЧЕСКАЯ ТОЧКА НА КРИВОЙ МАГНИТНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ПЕРВОГО РОДА

Э. З. Валиев*

*Институт физики металлов им. М. Н. Михеева
Уральского отделения Российской академии наук
620108, Екатеринбург, Россия*

Поступила в редакцию 25 января 2022 г.,
после переработки 19 октября 2022 г.
Принята к публикации 24 октября 2022 г.

Проведен расчет диаграммы магнитного состояния в магнитном поле для ферромагнетиков с магнитным фазовым переходом первого рода. Расчет выполнен с использованием обменно-стрикционной модели ферромагнетика. Показано, что кривая магнитного фазового перехода первого рода оканчивается в критической точке (H_{cr}, T_{cr}) , подобной критической точке перехода жидкость–газ на плоскости (T, P) . Получены аналитические выражения для таких термодинамических величин, как магнитная восприимчивость, теплоемкость, сжимаемость, которые аномально возрастают в окрестности критической точки. Результаты расчета сравниваются с имеющимися экспериментальными данными для ферромагнетика $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$, который испытывает магнитный фазовый переход первого рода.

DOI: 10.31857/S0044451023030057
EDN: QDXELD

1. ВВЕДЕНИЕ

Критическая точка на кривой фазовых переходов первого рода во внешнем поле (магнитном, электрическом) обсуждается в ряде работ довольно давно, как в монографиях по общей теории фазовых переходов [1], так и в экспериментальных и теоретических работах по изучению свойств сегнетоэлектриков [2] и магнетиков [3]. Сюда же можно отнести и некоторые наши работы [4–6].

В последнее время появились работы по исследованию магнитного фазового перехода (ФП) первого рода в квантовых магнитных системах (см. например, работы [7–10]). Так, в работе [7] построена диаграмма состояния между двумя фазами спинового льда в соединении $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Было показано, что кривая магнитного ФП первого рода существует в ограниченном интервале температуры и магнитного поля и оканчивается в критической точке. Авторы работ [7, 8] экспериментально измерили аномальные значения магнитной восприимчивости и теплоемкости в окрестности этой критической точки. В работе [9] этот ФП был объяснен как переход жидкость –

газ в системе эффективных магнитных монополей, которые возникают в спиновом льде. Диаграмма состояния, рассчитанная в работе [9], хорошо согласуется с экспериментальными результатами [7, 8].

В работе [10] наблюдали критическую точку на плоскости (T, P) , в которой оканчивается линия магнитного ФП первого рода между двумя фазами с различными значениями магнитной энергии (димерной и дисковой (plaque) фазами) в квантовом антиферромагнетике $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$. С помощью измерений теплоемкости и численных расчетов установлено, что эта критическая точка подобна точке ФП в двухмерной модели Изинга. Отметим здесь же, что в работах [7–10], как и в наших работах [4–6], отмечается аналогия критической точки на кривой магнитного ФП первого рода с критической точкой воды.

Критическая точка известна также в теории метамагнетизма коллективизированных электронов [11, 12]. Там она обозначается как T_0 и определяется как точка, в которой исчезает метамагнитный переход. Свойства многих соединений, где происходит индуцированный внешним магнитным полем магнитный ФП первого рода (например, CoS_2 , $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$, ErCo_2 и др.), можно объяснить на основе, во-первых, теории метамагнетизма коллективизированных электронов [11, 12], а,

* E-mail: valiev@imp.uran.ru

во-вторых, обменно-стрикционной модели ферромагнетиков [4–6, 13, 14], впервые предложенной в работе [13]. К сожалению, экспериментальных доказательств существования критических явлений в точке T_0 для перечисленных выше соединений нет (по крайней мере они нам не известны).

Цель нашей работы: подробный вывод аналитических формул для расчета аномальных зависимостей термодинамических величин в окрестности критической точки для ферромагнетиков с сильным магнитоупругим взаимодействием, а также сравнение результатов расчета с имеющимся экспериментом. Кроме того, мы отмечаем, что критические точки на кривой магнитного ФП первого рода могут быть разных типов, т. е. могут различаться числом физических величин, которые имеют аномалии в окрестности критической точки.

2. ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Расчет диаграммы магнитного состояния и термодинамических величин проведен с использованием одного из вариантов обменно-стрикционной модели ферромагнетика [4–6, 13, 14]. Термодинамический потенциал этой модели имеет вид

$$F = NJs^2m^2 - Nk \ln Z(x) + K_0\omega^2/2 + P\omega. \quad (1)$$

Здесь

$$Z(x) = \frac{\text{sh}(x + x/2s)}{\text{sh}(x/2s)},$$

$x = 2s(\mu H + sJm)/kT$ — отношение энергии спина атома (s) во внешнем магнитном и молекулярном полях к тепловой энергии, m — приведенная намагниченность, ω — относительное изменения объема, $J = J_0 + \gamma\omega$ — обменный интеграл, γ — постоянная магнитоупругого взаимодействия, N — число магнитных атомов в единице объема, K_0 — модуль сжатия (при $\gamma = 0$), P — давление, k и μ — соответственно постоянная Больцмана и магнетон Бора. Основной особенностью модели является зависимость обменного интеграла J от ω .

Равновесные уравнения состояния для намагниченности и объема получены из условия минимума потенциала (1) по m и ω . Эти уравнения имеют вид

$$m = B_S(x), \quad (2)$$

$$\omega = (s^2nm^2\gamma - P)K_0^{-1}. \quad (3)$$

После подстановки в формулу $J = J_0 + \gamma\omega$ выражения (3) для ω аргумент функции Бриллюэна $B_S(x)$ становится нелинейной функцией намагниченности, что приводит при $\gamma > \gamma_{cr}$ к магнитному ФП первого рода [4, 14]. С помощью выражений (1)–(3) рассчитаны температурные зависимости термодинами-

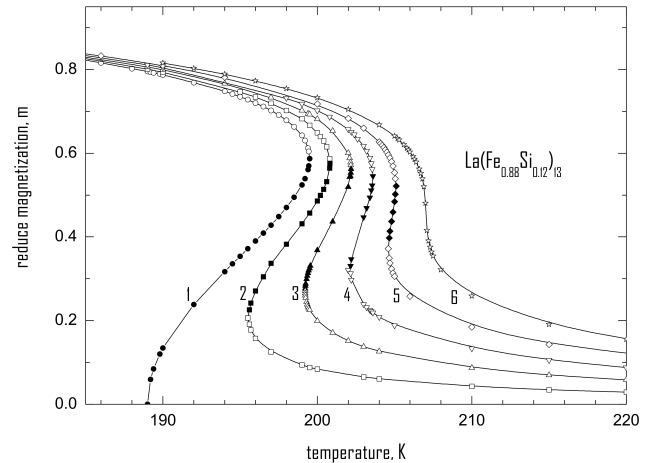


Рис. 1. Зависимость $m(T)$ при $H = \text{const}$. Кривые 1, 2, 3, 4, 5, 6 соответствуют значениям магнитного поля 0, 1, 2, 3, 4, 5.16 Тл. На рисунке символами обозначены точки, рассчитанные по формуле (2). Сплошные линии проведены по этим точкам

ческих величин и параметры магнитной критической точки для ферромагнетика $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$. Для этого ферромагнетика $\gamma_{cr} = 3.6 \cdot 10^{-13}$ эрг, а $\gamma = 4.89 \cdot 10^{-13}$ эрг. Последняя величина получена из экспериментального значения объемной магнитоупругости $\omega_{exp} \approx 2 \cdot 10^{-2}$ ($T = 0$ K) [15] по формуле (3).

На рис. 1 представлен результат расчета зависимости $m(T)$ при постоянных значениях магнитного поля. Расчет проведен при значениях параметров для ферромагнетика $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ из работ [11, 15–17]. Численные значения параметров приведены в Приложении. Отметим, что с этими численными значениями параметров в нашей работе [14] получено удовлетворительное количественное объяснение многих магнитных и магнитокалорических свойств этого ферромагнетика.

Кривые 1, 2, 3, 4, 5, 6 соответствуют значениям магнитного поля 0, 1, 2, 3, 4, 5.16 Тл. Для кривых 1, 2, 3, 4, 5 уравнение (2) имеет три действительных положительных решения при фиксированной температуре. Наибольшее и наименьшее по абсолютной величине значения m соответствуют ферромагнитной и парамагнитной фазам. Промежуточные значения, показанные темными символами на рис. 1, есть нефизические решения. Для них намагниченность увеличивается с ростом температуры. В точках, где начинаются и заканчиваются эти решения, происходят скачки намагниченности, характерные для ФП первого рода. Кривая 6 рассчитана при критическом значении $H_{cr} = 5.16$ Тл. При $H > H_{cr}$ ФП отсутствует и происходит непрерывный переход из ферромагнитного в парамагнитное состояние.

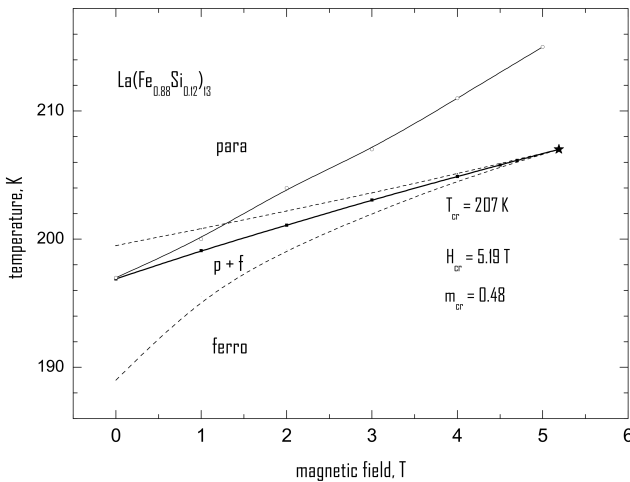


Рис. 2. Диаграмма состояния ферромагнетика $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ в окрестности критической точки. Толстая сплошная линия проведена по точкам (темные квадраты), рассчитанным по формулам (1)–(3), тонкая сплошная — эксперимент [11]. Штрихи — спинодали парамагнитной и ферромагнитной фаз

По результатам расчета, представленным на рис. 1, и некоторым другим была рассчитана диаграмма магнитного состояния ферромагнетика $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ в магнитном поле. Она изображена на рис. 2.

Штрихами на рис. 2 показаны спинодали (точки потери абсолютной устойчивости) парамагнитной и ферромагнитной фаз. Жирная сплошная — линия равновесных ФП первого рода. Она получена из условия равенства термодинамических потенциалов (1) для ферромагнитной и парамагнитной фаз. Звездочка — положение критической точки. Тонкая сплошная линия — экспериментальные данные работы [11]. Точки этой кривой определены как средние значения точек перегиба линий намагничивания при увеличении и уменьшении магнитного поля. Можно сказать, что совпадение результатов расчета с экспериментом удовлетворительное. Штриховым линиям на рис. 2 соответствуют точки на рис. 1, в которых $\partial m / \partial T = \infty$.

Более подробная диаграмма состояния в окрестности магнитных ФП первого и второго рода в координатах T, H, P для соединения CoS_2 обсуждается в работе [6].

Для более полного описания поведения термодинамических величин в окрестности критической точки уместно привести приближенные формулы для топологического потенциала и уравнений состояния. Это позволит получить аналитические выражения для магнитной восприимчивости, сжимаемости, теплоемкости и других величин в окрестности

критической точки, а также явные выражения для параметров критической точки (T_{cr}, H_{cr}, m_{cr}).

Если разложить функцию Бриллюэна в степенной ряд и ограничиться слагаемыми не выше x^5 , то из (2) получим уравнение магнитного состояния в виде

$$Am + Bm^3 + Cm^5 = \frac{4\mu H}{3kT}, \quad (4)$$

где коэффициенты A, B, C — известные функции температуры и давления. Точные выражения для них смотрите в Приложении. Как и должно быть для ФП первого рода, $A > 0, C > 0$, а $B < 0$. Уравнению состояния (4) соответствует термодинамический потенциал

$$F = \frac{1}{2}Am^2 + \frac{1}{4}Bm^4 + \frac{1}{6}Cm^6 - \frac{4\mu m H}{3kT}. \quad (5)$$

В этом случае условия для критической точки следуют из уравнений

$$\begin{aligned} \chi_T^{-1} \sim \frac{\partial^2 F}{\partial m^2} &= A + 3Bm^2 + 5Cm^4 = 0, \\ \frac{\partial^3 F}{\partial m^3} &= 2m(3B + 10Cm^2) = 0 \end{aligned} \quad (6)$$

и уравнения (4) (см., например, [1]), где

$$\chi_T = 2\mu s N \frac{\partial m}{\partial H}$$

— магнитная восприимчивость. Из уравнений (4) и (6) следуют выражения для параметров критической точки:

$$T_{cr} = \frac{T_C^0}{1 - 9B^2/20C}, \quad (7)$$

$$m_{cr}^2 = -\frac{3B}{10C}, \quad H_{cr} = 9kT_{cr}m_{cr} \frac{B^2}{50\mu C}, \quad (8)$$

где величина T_C^0 определена в Приложении. Формула (7), на самом деле, является уравнением для определения T_{cr} , так как коэффициенты B и C зависят от температуры. Решая уравнение (7), находим численное значение $T_{cr} = 211.5$ К. Из уравнений (8) получаем $m_{cr} = 0.47, H_{cr} = 6.2$ Тл. Эти значения согласуются (см. рис. 2) с аналогичными величинами, полученными из решения точных уравнений (2). Диаграмма магнитного состояния, рассчитанная по приближенным формулам (5), (6), показана на рис. 3. Там же показаны экспериментальные данные работы [11] (кривая 1). Отметим здесь же, что никакого обсуждения существования критической точки на плоскости (H, T) фазовой диаграммы в экспериментальных работах [11, 17] и других не проводилось. Также в этих и других работах не обсуждались и возможные особенности физических

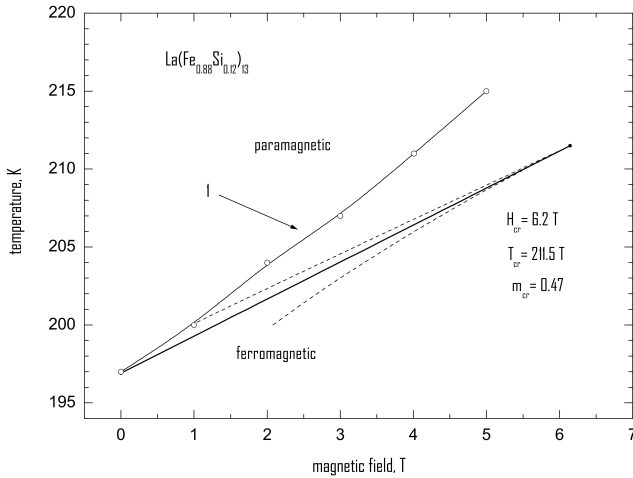


Рис. 3. Диаграмма состояния в магнитном поле для $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ (приближенный расчет). Кривая 1 — экспериментальные данные [11]. Остальные обозначения те же, что и на рис. 2

величин в окрестности этой точки. Справедливости ради надо сказать, что в работе [11] для ферромагнетика $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ приведены численные значения точки Кюри для магнитного ФП первого рода, $T_{C1} \approx 196 \text{ K}$, и температуры $T_0 \approx 230 \text{ K}$, при которой исчезает метамагнитный переход. Эту критическую температуру T_0 можно рассматривать как одну из координат нашей критической точки (T_{cr} , H_{cr}), $T_0 \equiv T_{cr}$. О координате H_{cr} критической точки в упомянутой работе ничего не сказано.

Вторую координату критической точки, H_{cr} , можно оценить, если линейно экстраполировать экспериментальные кривые ФП первого рода работ [11] или [17] до температуры $T_{cr} \equiv T_0 \approx 230 \text{ K}$. Тогда получим, что этой температуре соответствует $H_{cr} \approx 7 \text{ Тл}$. Эти значения больше, чем рассчитанные нами (см. рис. 2 и 3). Несоответствие может быть связано как с ошибками эксперимента, так и с несовершенством нашей модели.

Используя уравнения состояния (3) и (4), несложно получить выражения для сжимаемости $K^{-1} = -(\partial\omega/\partial P)_T$ и коэффициента теплового расширения $\alpha = (\partial\omega/\partial T)_P$ (см. формулы (A.6) и (A.8)). Из этих выражений следует (см. также (6)), что магнитная восприимчивость, сжимаемость и коэффициент теплового расширения обращаются в бесконечность в критической точке. Обращается в бесконечность также теплоемкость C_H , которая согласно термодинамической формуле равна

$$C_H = C_M + \frac{T(\partial M/\partial T)_H^2}{(\partial M/\partial H)_T}, \quad (9)$$

где $M = 2\mu_s N m$.

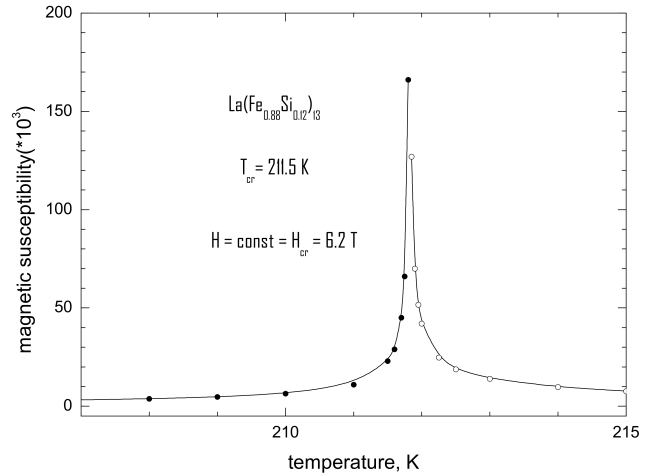


Рис. 4. Температурная зависимость магнитной восприимчивости в окрестности критической точки. Расчет по формуле (A.7), см. Приложение

На рис. 4 и 5 показаны особенности зависимостей некоторых величин в окрестности критической точки. Расчет показывает, что магнитная восприимчивость принимает аномальные значения только в непосредственной окрестности критической точки (в пределах 1 K и нескольких десятых долей тесла вокруг T_{cr} и H_{cr}). В то же время магнитные вклады в коэффициент объемного расширения и модуль сжатия значительны в достаточно большом интервале температур и магнитных полей (десятки градусов Кельвина и тысячи эрстед) около T_{cr} и H_{cr} .

Восприимчивость и теплоемкость стремятся к бесконечности по закону $(T - T_{cr})^{-1}$. Приблизительно так же ведут себя сжимаемость и коэффициент теплового расширения. Таким образом, есть надежда, что в окрестности критической точки можно на десятки процентов изменять упругие свойства и раз-

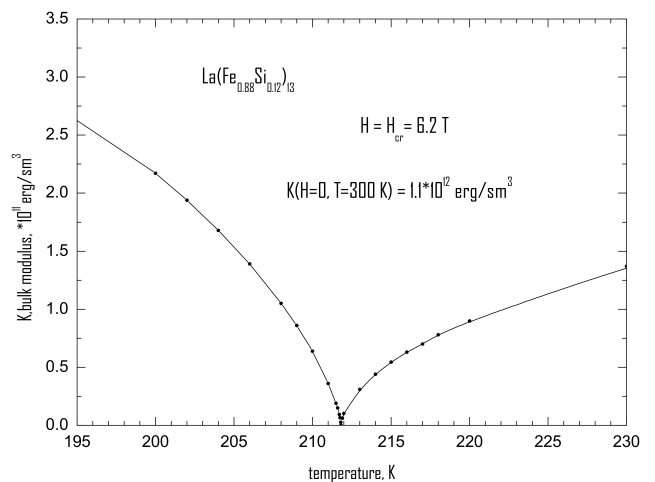


Рис. 5. Температурная зависимость модуля объемного сжатия (величина обратная сжимаемости). Расчет по формуле (A.6)

меры образца с помощью магнитного поля и температуры.

Критические точки на кривой магнитных ФП первого рода могут быть разных типов в зависимости от причин, вызывающих ФП первого рода. Так, в нашем случае причиной ФП первого рода является сильная зависимость обменного взаимодействия от межатомного расстояния (обменно-стрикционная модель [13]). Поэтому в критической точке вместе с магнитной восприимчивостью и теплоемкостью обращаются в бесконечность сжимаемость и коэффициент теплового расширения. В том случае, если причиной магнитного ФП первого рода является биквадратичное обменное взаимодействие [18, 19], то аномальными в точке Кюри будут только магнитная восприимчивость и теплоемкость.

Кроме того, из-за упомянутых выше особенностей магнитной восприимчивости и сжимаемости в окрестности критической точки для $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ должны аномально возрастать флуктуации намагниченности и атомных смещений. Эти флуктуации проявляются в магнитном и ядерном критическом рассеянии нейтронов.

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (тема «Поток»).

ПРИЛОЖЕНИЕ

После подстановки $J = J_0 + \gamma\omega$ и ω из (3) выражение для x из (2) принимает вид

$$x = d + am + bm^3, \quad (\text{A.1})$$

где

$$d = \frac{2\mu s H}{kT}, \quad a = \frac{3sT_C^0(P)}{(s+1)T},$$

$$b = 2s^4 N K_0^{-1} \frac{\gamma^2}{kT},$$

$T_C^0(P) = 2s(s+1)(J_0 - K_0^{-1}P\gamma)/3k$ — зависящая от давления температура Кюри для ФП второго рода.

Разложение функции Бриллюэна в ряд с точностью до x^5 имеет вид

$$B_S(x) = Ex - Fx^3 + Gx^5, \quad (\text{A.2})$$

где

$$E = \frac{s+1}{3s}, \quad F = \frac{(2s+1)^4 - 1}{45(2s)^4},$$

$$G = 2 \frac{(2s+1)^5 - 1}{945(2s)^5}.$$

Тогда уравнение магнитного состояния принимает вид (4), где

$$A = \frac{T - T_C^0(P)}{T}, \quad B = a^3 F - Eb, \quad (\text{A.3})$$

$$C = 3Fa^2b - Ga^5.$$

При расчетах приняты следующие численные значения величин, входящих в формулы (A.1)–(A.3) (для ферромагнетика $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$): $s = 1$, $N = 6 \cdot 10^{23} \text{ см}^{-3}$, $K_0 = 1.1 \cdot 10^{12} \text{ дин/см}^2$, $\gamma = 4.89 \cdot 10^{-13} \text{ эрг}$, $T_C^0 = 189 \text{ К}$ (при $P = 0$). Эти значения определены из экспериментальных данных работ [11, 15–17] (см. также [14]). Окончательные значения T_C^0 и γ выбраны из условия совпадения рассчитанной температуры ФП первого рода с экспериментом ($T_{C1} \approx 196 \text{ К}$ [15]).

Из уравнений состояния (3) и (4) получим формулы для расчета особенностей термодинамических величин в окрестности (T_{cr}, H_{cr}) . Например, дифференцируя уравнение (3) по давлению P , получим сжимаемость

$$-\frac{\partial\omega}{\partial P} = K_0^{-1} - Ns^2m\gamma\frac{\partial m}{\partial P}, \quad (\text{A.4})$$

а из уравнения (4) следует

$$m\frac{\partial A}{\partial P} + (A + 3Bm^2 + 5Cm^4)\frac{\partial m}{\partial P} = 0,$$

и

$$\frac{\partial m}{\partial P} = -2s(s+1)m\frac{\gamma}{3kTK_0} \times$$

$$\times (A + 3Bm^2 + 5Cm^4)^{-1}. \quad (\text{A.5})$$

Тогда

$$K^{-1} \equiv -\left(\frac{\partial\omega}{\partial P}\right)_T =$$

$$= K_0^{-1} \left[1 + \frac{s^3(s+1)\gamma^2}{2\mu^2K_0} \chi \right], \quad (\text{A.6})$$

где

$$\chi = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T = \frac{8\mu^2 N}{(3kT)(A + 3Bm^2 + 5Cm^4)} \quad (\text{A.7})$$

— магнитная восприимчивость при $T = \text{const}$ ($M = 2\mu s N m$).

Аналогичным способом получаем, что коэффициент теплового расширения равен

$$\alpha = \left(\frac{\partial \omega}{\partial T} \right)_P \approx \frac{-8\mu s^3 \gamma m N H}{3kK_0 T^2 (A + 3Bm^2 + 5Cm^4)}. \quad (\text{A.8})$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Изюмов, В. Н. Сыромятников, *Фазовые переходы и симметрия кристаллов*, Наука, Москва (1984).
2. A. V. Western, A. G. Baker, C. R. Bacon et al., *Phys. Rev. B* **17**, 4461 (1978).
3. L. Pytlik and A. Zieba, *JMMM* **51**, 199 (1985).
4. Э. З. Валиев, *ФММ* **96**, 5 (2003).
5. Э. З. Валиев, Ф. С. Шеметьев, *Письма в ЖЭТФ* **79**, 535 (2004).
6. Э. З. Валиев, Ф. С. Шеметьев, *ФММ* **102**, 139 (2006).
7. T. Sakakibara, T. Tayama, Z. Hiroi et al., *Phys. Rev. Lett.* **90**, 207205 (2003).
8. Aoki Hidekazu, Tashiro Sakakibara, Kazuyuki Matsuhira et al., *J. Phys. Soc. Jpn* **73**, 2851 (2004).
9. C. Castelnovo, R. Moessner, and S. L. Sondhi, *Nature*, **451**, 42 (2008).
10. J. Larrea Jimenez, S. P. G. Crone, E. Fogh et al., *Nature* **592**, 370 (2021).
11. A. Fujita, K. Fukamishi, M. Yamada et al., *J. Appl. Phys.* **93**, 7263 (2003).
12. H. Yamada, K. Fukamishi, and T. Goto, *Physica B* **327**, 148 (2003).
13. C. P. Bean and D. S. Rotbell, *Phys. Rev.* **1**, 104 (1962).
14. Э. З. Валиев, *ЖЭТФ* **135**, 314 (2009).
15. A. Fujita, S. Fujieda, Y. Hasegawa, and K. Fukamishi, *Phys. Rev. B* **65**, 0144110 (2001).
16. A. Fujita, Y. Akamatsu, and K. Fukamishi, *J. Appl. Phys.* **85**, 475 (1999).
17. A. Fujita, S. Fujieda, Y. Hasegawa et al., *Phys. Rev. B* **67**, 104416 (2003).
18. N. L. Huang and R. Orbach, *Phys. Rev. Lett.* **12**, 275 (1964).
19. Е. Е. Кокорина, М. В. Медведев, *ФММ* **122**, 1045 (2021).