

Индукцированная давлением трикритическая точка и критическое поведение вблизи точек крыльев фазовой диаграммы в ферромагнетике CoS_2

Э. З. Валиев, Ф. С. Шеметьев

Институт физики металлов Уральского отделения РАН, 620219 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 5 февраля 2004 г.

После переработки 1 апреля 2004 г.

Изменение рода магнитного фазового перехода в CoS_2 под давлением, обнаруженное в работе [1], объясняется с помощью обменно-стрикционной модели ферромагнетика, учитывающей магнитоупругие взаимодействия первого и второго порядков. Показано, что эта модель дает удовлетворительное количественное объяснение большинству экспериментальных фактов, наблюдаемых в CoS_2 . Проведен расчет диаграммы магнитного состояния для CoS_2 в окрестности трикритической точки в пространстве переменных: температура (T), давление (P), магнитное поле (H). Обсуждается критическое поведение термодинамических величин вблизи точек трикритических крыльев фазовой диаграммы.

PACS: 75.30.Kz, 75.40.Cx

Недавно Гото (Goto) и др. [1], нашли, что температура Кюри (T_c) в CoS_2 уменьшается при увеличении давления и род магнитного фазового перехода при $P \geq 0.4$ ГПа изменяется со второго на первый. Кривые намагничивания для $P \sim 1$ ГПа демонстрируют метамагнитное поведение в узкой области температур выше T_c . Экспериментальные данные в работе [1] проанализированы на основе теории метамагнетизма коллективизированных электронов [2, 3]. Но в работе [4] отмечено, что некоторые экспериментальные факты для CoS_2 не согласуются с выводами этой теории. В то же время, известно [5], что магнитоупругое взаимодействие (МУВ) или сильная зависимость обменного интеграла от расстояния могут приводить к изменению рода магнитного фазового перехода под давлением.

В настоящей работе один из вариантов обменно-стрикционной модели ферромагнетика [6] применен для расчета диаграммы магнитного состояния в CoS_2 под давлением в присутствии магнитного поля. В работе [6] уравнения состояния магнитной и упругой подсистем ферромагнетика получены в приближении среднего поля для модели Гейзенберга. В отличие от большинства обменно-стрикционных моделей, в [6] учтено МУВ второго порядка по деформациям. Как будет видно из дальнейшего изложения, учет этого взаимодействия является решающим для объяснения магнитных свойств CoS_2 под давлением. Здесь также дан анализ критического поведения термодинамических величин в плоскости (T, H) вблизи точки (T_{cr}, H_{cr}) в которой оканчивается кривая магнитного фазового перехода первого рода (МФППР).

При расчете магнитных свойств используем уравнения состояния для магнитной и упругой подсистем ферромагнетика, которые получены в работе [6]. Эти уравнения имеют вид

$$m = B_S(x); \quad x = (2\mu s H + 2s^2 J m)(kT)^{-1}, \quad (1)$$

$$\omega = (ns^2 m^2 \gamma - P) B_m^{-1}; \quad B_m = (B_0 - \varepsilon s^2 m^2 n/3). \quad (2)$$

Здесь $B_S(x)$ – функция Бриллюэна для спина s ; m – приведенная намагниченность; μ – магнетон Бора; $\omega = \Delta V/V$ – относительное изменение объема V ; k – постоянная Больцмана; n – число магнитных атомов в единице объема; γ и ε – константы МУВ первого и второго порядков, соответственно; B_0 и B_m – модули всестороннего сжатия без учета МУВ и постоянной намагниченности, соответственно; H – внешнее магнитное поле; P – гидростатическое давление.

Уравнения (1), (2) отличаются от обычных уравнений молекулярного поля ферромагнетика тем, что в (1) обменный интеграл зависит от объемных деформаций:

$$J = J_0 + \gamma\omega + \varepsilon\omega^2/6, \quad (3)$$

а (2) содержит слагаемое $\omega(P=0)$, определяющее спонтанную объемную магнитострикцию. Для учета влияния МУВ на магнитные свойства нужно подставить выражение для объемных деформаций из (2) в (3), а обменный интеграл (3) – в уравнение магнитного состояния (1). Чтобы построить диаграмму магнитного состояния, достаточно в уравнении (1) ограничиться слагаемыми не выше пятого порядка по m . Используя высокотемпературное разложение

функции Бриллюэна, а также разложив все величины, зависящие от намагниченности в степенные ряды по m , получим уравнение состояния в виде

$$Am + Bm^3 + Cm^5 = h, \quad (4)$$

где

$$A = (T - T_c(P))/T;$$

$$T_c(P) = T_c^0 - (2kB_0)^{-1}\gamma P + (12kB_0^2)^{-1}\varepsilon P^2; \quad (5)$$

$$T_c^0 = J_0/2k; \quad h = \mu H/kT,$$

$$B = 1/3(T_c(P)/T)^3 - (8kTB_0)^{-1}n(\gamma^*)^2; \quad (6)$$

$$\gamma^* = \gamma - \varepsilon P/3B_0,$$

$$C \frac{1}{8} \frac{n}{kTB_0} \left(\frac{T_c(P)}{T} \right)^2 \gamma^{*2} - \frac{1}{64} \frac{n^2 \varepsilon}{kTB_0^2} \gamma^{*2} - \frac{2}{15} \left(\frac{T_c(P)}{T} \right)^5. \quad (7)$$

Здесь принято $s = 1/2$, что соответствует магнитному моменту на атом кобальта в CoS_2 $\mu_{\text{Co}} \approx 1$ мк. Для CoS_2 известно также [1, 4]: $T_c^0 = 121$ К, $B_0 = 1.5 \cdot 10^{12}$ эрг/см³, $n = 2.4 \cdot 10^{22}$ см⁻³. Как видно из (5)–(7), для расчета диаграммы магнитного состояния нужно знать еще численные значения констант γ и ε . Константу γ оценим по формулам (2) и (5), используя известную из эксперимента [4] величину $\omega(P=0) \approx (3-6) \cdot 10^{-4}$, или по измеренной в [4, 7] величине $\partial T_c / \partial P = -(2kB_0)^{-1}\gamma \approx (5-9)$ К/ГПа. Обе эти оценки согласуются со значением $\gamma = 2 \cdot 10^{-13}$ эрг, которое используем для численных расчетов. Известно [8], что род фазового перехода изменяется с второго на первый, когда коэффициент B в уравнении (3) становится отрицательным. Оценки по уравнению (6) показывают, что при $\gamma = 2 \cdot 10^{-13}$ эрг, $B > 0$ и должен происходить фазовый переход второго рода (ФПВР), как и наблюдается в CoS_2 при отсутствии давления. Коэффициент B обращается в нуль при $P \approx 20$ ГПа, если $\varepsilon = 0$. Поэтому, чтобы объяснить экспериментальные данные в CoS_2 , необходимо предположить, что $\varepsilon \neq 0$. Об этом же говорит сильно нелинейная зависимость T_c от давления в CoS_2 , а, как видно из (5), к такой зависимости приводит слагаемое с $\varepsilon \neq 0$. В дальнейших расчетах принимаем $\gamma = 2 \cdot 10^{-13}$ эрг, $\varepsilon = -5 \cdot 10^{-10}$ эрг. Величина $\varepsilon = -5 \cdot 10^{-10}$ эрг выбрана, чтобы получить давление в трикритической точке ($A = 0$, $B = 0$) около 1 ГПа, как на эксперименте для CoS_2 . Интересно, что такие же знаки и похожее соотношение между абсолютными величинами γ и ε были определены из

экспериментальных данных для железо-никелевого и железо-платинового инваров в работе [6].

Уравнения (4)–(7) дают возможность провести количественный расчет диаграммы магнитного состояния в пространстве переменных T , P , H и сравнить её с экспериментом. На рис.1 изображена часть

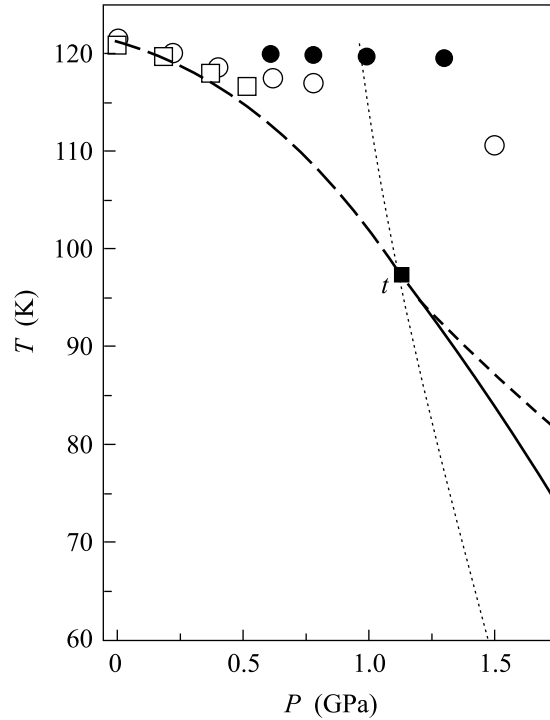


Рис.1. Магнитная фазовая диаграмма ферромагнетика CoS_2 в P - T -плоскости. Сплошная и штриховая линии – расчет по формулам в тексте статьи; пуктиром изображена линия $B = 0$, рассчитанная по формуле (5); \circ и \square – экспериментальные данные для T_c из работ [1, 4] и [7], соответственно. \bullet – экспериментальные данные для температуры, в которой исчезает метамагнитный переход [1, 4]

этой диаграммы для $H = 0$. Линия фазового перехода второго рода (штрихи) определена выражением $A = 0$ ($B > 0$). Положение трикритической точки t : $P_t = 1.16$ ГПа, $T_t = 97$ К определяется из уравнений $A = 0$, $B = 0$ (кривая показана точками на рис.1), а сплошная линия МФППР из уравнения $A = 3(B^2/C)/16$, ($B < 0$). Короткие штрихи на рис.1 соответствуют уравнению $A = 9(B^2/C)/20$ и, как будет видно из дальнейшего, являются проекцией линии критических точек на плоскость $H = 0$. Две последние кривые ограничивают область на плоскости T , P , в которой при $H \neq 0$ возможны МФППР, то есть метамагнитное поведение. На этом рисунке изображены экспериментальные данные для CoS_2 и видно, что они удовлетворительно согласуются с расчетом.

Расчет дает большее, чем на эксперименте, значение давления P_t и более резкую зависимость T_c от давления. По этому поводу уместно следующее замечание. В работах [1, 4], а также в обзорной статье [3] точка изменения рода МФП в CoS_2 не рассматривается как трикритическая и при определении ее положения не используется характерное поведение термодинамических величин в её окрестности. Поэтому координаты этой точки определены в [1, 4] лишь приблизительно. Кроме того, в этих работах указано, что точки Кюри в области МФППР получены методом экстраполяции зависимости критического магнитного поля $H_c(T)$ на нулевое значение $H_c(T_c) = 0$ (эти данные приведены на рис.1), а если определить T_c по данным ac восприимчивости, то зависимость $T_c(P)$ получается более резкой, как демонстрирует и наш расчет. Таким образом, если пересмотреть экспериментальные данные в свете результатов нашей статьи, то может оказаться, что наш расчет даст лучшее количественное согласие с экспериментом. Отметим также, что кроме уже упоминавшегося согласия экспериментальных данных с расчетом для объемной магнитоstriction и зависимости $T_c(P)$ в области малых давлений, согласие с экспериментом наблюдается для значений критического магнитного поля и для зависимости намагниченности от давления. Так при давлении 1.3 ГПа для температуры $T_c = 1$ К наблюдаемая величина магнитного поля индуцирующего МФППР $H_c \approx 0.2$ Тл [4]. Расчет по формуле (1) дает при этих условиях такую же величину магнитного поля. Для логарифмической производной намагниченности $\partial \ln M / \partial P$ при низких температурах имеем из [4] величину $9.3 \cdot 10^{-3} \text{ ГПа}^{-1}$, а расчет по формуле (1) при $P = 0.5 \text{ ГПа}$, $T = 10 \text{ К}$ дает $6 \cdot 10^{-3} \text{ ГПа}^{-1}$. Однако решающим подтверждением применимости наших расчетов для объяснения свойств CoS_2 должно быть определение температурной зависимости модуля сжатия на эксперименте. Согласно формуле (2) для B_m и принятым нами численным значениям ϵ , в CoS_2 должно наблюдаться значительное увеличение (примерно в полтора раза) модуля сжатия при переходе из парамагнитного в ферромагнитное состояние.

Гриффитс [9] определил трикритическую точку как точку, в которой сходятся три линии ФПВР. Две линии ФПВР, ограничивающие при $H \neq 0$, $B < 0$ поверхность ФППР, получили название критических точек крыльев фазовой диаграммы. Из уравнений (4)–(7), а также выражения для термодинамического потенциала, соответствующего уравнению магнитного состояния (4), можно получить (см., например, [10, 11]) критические значения параметров при $A > 0$; $B < 0$; $C > 0$:

$$A_{cr} = (9/20)(B^2/C); \quad m_{cr}^2 = -(3/10)(B/C); \quad (8)$$

$$h_{cr} = (6/25)(B^2/C)m_{cr},$$

которые определяют две линии критических точек, ограничивающие поверхность фазового перехода первого рода. На рис.2 приведена равновесная фазовая диаграмма ферромагнетика в переменных T , P , H

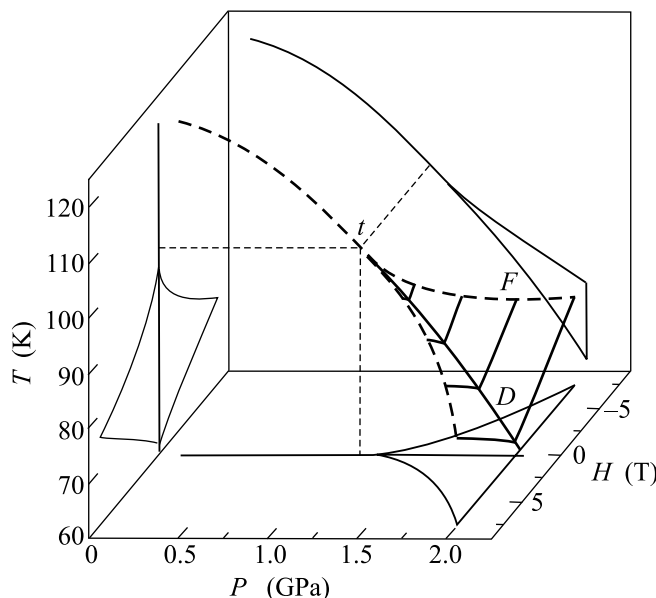


Рис.2. Равновесная магнитная фазовая диаграмма ферромагнетика CoS_2 в пространстве переменных P , T , H . Штрихи – кривые ФПВР. Сплошные линии обозначают поверхность МФППР: линии типа FD – расчет при $P = \text{const}$, линия tD – расчет при $H = 0$. Тонкие линии на координатных плоскостях показывают проекции контура поверхности МФППР и проекции кривой ФПВР

в окрестности трикритической точки t . Она рассчитана с использованием формул (4)–(8). В точке t сходятся три линии ФПВР (штрихи). Толстыми сплошными линиями изображены кривые ФПВР (при $P = \text{const}$, линии типа DF) и ($H = 0$, кривая tD). Эти кривые получены из условия равенства термодинамических потенциалов ферромагнитной и парамагнитной фаз. На координатных плоскостях показаны проекции контура поверхности ФППР. О форме крыльев фазовой диаграммы можно судить по последнему уравнению (8). Согласно этому уравнению, $h_{cr} \sim B^{5/2}$, а, как показывает расчет, коэффициент B (см. рис.1) можно аппроксимировать прямой линией вблизи трикритической точки в плоскости P , T . Поэтому проекцией крыльев на плоскость $P = \text{const}$ будет парабола $h_{cr} \sim (T - T_t)^{5/2}$.

Рассмотрим поведение термодинамических величин в окрестности точки T_{cr} , h_{cr} . В переменных $\tilde{m} = m/m_{cr}$, $\tilde{A} = A/A_{cr}$, $\tilde{h} = h/h_{cr}$ уравнение состояния (3) можно записать так:

$$15\tilde{A}\tilde{m} - 10\tilde{m}^3 + 3\tilde{m}^5 = 8\tilde{h}. \quad (9)$$

Для исследования уравнения состояния вблизи критической точки введем обозначения $\eta = (m - m_{cr})/m_{cr}$; $h^* = (h - h_{cr})/h_{cr}$, $t = (T - T_{cr})/T_{cr}$, с которыми уравнение (9) принимает следующий вид, если ограничиться членами разложения малыми, по t и η :

$$15\alpha t + 15\alpha t\eta + 20\eta^3 = 8h^*; \quad \alpha = (T_{cr} - T_c)/T_{cr}. \quad (10)$$

Это уравнение совпадает с уравнением состояния системы газ–жидкость вблизи критической точки, если заменить m на плотность числа частиц и h на давление (см. [8], § 152, стр. 551). Таким образом, точка T_{cr} , h_{cr} ($P = \text{const}$) является точкой, в которой оканчивается кривая МФППР в магнитном поле. Все выводы о поведении парамагнитной и ферромагнитной фаз вблизи этой критической точки можно найти в [8]. Электрическим аналогом критической точки газ–жидкость является критическая точка сегнетоэлектрика в электрическом поле [11, 12].

Уравнение (10) не содержит неизвестных коэффициентов и позволяет провести количественные оценки. Например, из уравнений (10) и (8) следует при $P = 1.4$ ГПа: $T_c = 87.7$ К, $T_{cr} = 89.4$ К, $H_{cr} = 0.34$ Тл, $m_{cr} = 0.26$ и скрытая теплота фазового перехода $q = T \cdot (\partial H / \partial T) \cdot (M_1 - M_2)$, где $M_{1,2} = 2\mu \cdot s \cdot n \cdot m_{1,2}$ – намагниченности ферромагнитной и парамагнитной фаз на линии равновесия фаз, обращается в нуль в T_{cr} со скоростью $q = 2.4 \cdot 10^8 (-t)^{-1/2}$ эрг/см³ = $5.8(-t)^{-1/2}$ кал/см³.

Насколько нам известно, экспериментальное изучение критических явлений в окрестности критических точек крыльев фазовой диаграммы ферромагнетиков не проводилось. Эксперименты такого рода возможны на ферромагнетиках, в которых имеет место МФППР при нулевом давлении. Критические точки в магнитном поле должны наблюдаться и в ферримагнитных соединениях, испытывающих МФППР [13]. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 04-02-96082 р 2004 урал_а) и ГНТП (гос. контракт # 40.012.1.1.1150).

1. T. Goto, Y. Shindo, and H. Takahashi, Phys. Rev. **B56**, 14019 (1997).
2. H. Yamada, Phys. Rev. **B47**, 11211 (1993).
3. H. Yamada, K. Fukamichi, and T. Goto, Physica **B237**, 148 (2003).
4. N. V. Mushnikov, T. Goto, A. V. Andreev et al., Phil. Mag. **B80**, 81 (2000).
5. Э. А. Завадский, В. И. Вальков, *Магнитные фазовые переходы*, Киев: Наукова Думка, 1980.
6. E. Z. Valiev and A. Z. Menshikov, JMMM **46**, 199 (1984).
7. K. Sato, K. Adachi, T. Duamoto et al., Journ. Phys. Soc. Jap. **26**, 639 (1969).
8. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика*, ч.1, М.: Наука, 1976.
9. R. Griffiths, Phys. Rev. **B7**, 545 (1973).
10. Ю. А. Изюмов, В. Н. Сыромятников, *Фазовые переходы и симметрия кристаллов*, М.: Наука, 1984.
11. A. V. Western, A. G. Baker, C. R. Bacon et al., Phys. Rev. **B17**, 4461 (1977).
12. Б. А. Струков, А. П. Леванюк, *Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах*, М.: Наука, 1983.
13. Э. З. Валиев, ФММ **96**, 5 (2003).