

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СТАБИЛИЗАЦИИ ПРОМЕЖУТОЧНОГО СОСТОЯНИЯ В ОБЛАСТИ МЕТАМАГНИТНОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В ОРТОФЕРРИТЕ ЭРБИЯ

А. И. Беляева*, Е. В. Баранова

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»
61002, Харьков, Украина

Проанализированы возможные механизмы термодинамической стабилизации промежуточного состояния при метамагнитном фазовом переходе первого рода в магнитном поле, параллельном изинговской оси c ионов Er^{3+} в ортоферрите эрбия при $T = 1.6$ К. Основанием для выбора модели послужили экспериментальные данные об особенностях этого состояния, полученные в результате магнитооптического исследования.

PACS: 75.30.Kz, 75.50.Dd, 75.60.-d, 75.70.Kw

1. ВВЕДЕНИЕ

Ортоферрит эрбия (пространственная группа D_{2h}^{16}) — один из наиболее интересных магнетиков, потому что имеет большое количество различных фазовых переходов [1]. Элементарная ячейка содержит четыре молекулы ErFeO_3 , в которых ионы Er^{3+} и Fe^{3+} образуют две магнитные подсистемы. Обменные взаимодействия Fe–Fe, Fe–Er, Er–Er имеют различный порядок величины и вносят вклад в формирование магнитных свойств ортоферрита эрбия в различных температурных диапазонах. При $T_N = 636$ К благодаря основной роли Fe–Fe-обмена спины ионов Fe^{3+} антиферромагнитно упорядочиваются вдоль оси x (оси a ромбического кристалла) в структуру G -типа со слабым ферромагнетизмом \mathbf{F} по оси z (оси c), т. е. образуется скошенная антиферромагнитная конфигурация $G_x F_z$ (в обозначениях работы [2], где

$$\mathbf{G} = \frac{1}{4}(\mathbf{m}_1 - \mathbf{m}_2 + \mathbf{m}_3 - \mathbf{m}_4), \quad \mathbf{F} = \frac{1}{4} \sum_{i=1}^4 \mathbf{m}_i$$

— векторы антиферромагнетизма и ферромагнетизма, \mathbf{m}_i — магнитные моменты железных подрешеток). В температурном интервале от $T_1 = 100$ К до

$T_2 = 90$ К происходит плавная спиновая переориентация $G_x F_z \rightarrow G_z F_x$ (ac -переориентация). При переориентации изменяется слабый ферромагнитный момент (угол «скоса» магнитных подрешеток Fe). Согласно современным представлениям спиновая переориентация происходит за счет возрастающего с понижением температуры влияния подрешетки эрбия. Спины ионов Er^{3+} находятся в парамагнитном состоянии вплоть до гелиевых температур. При температуре $T_{N2} \approx 4$ К происходит низкотемпературный спонтанный фазовый переход, который заключается в антиферромагнитном (АФМ) упорядочении спинов Er^{3+} вдоль оси c по моде C_{Rz} , где

$$\mathbf{C}_R = \frac{1}{4}(\mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2 - \mathbf{M}_3 - \mathbf{M}_4),$$

\mathbf{M}_i , $i = 1, \dots, 4$ — магнитные моменты эрбиевых подрешеток с одновременной переориентацией $G_z \rightarrow G_y G_z$ АФМ-вектора железа в плоскости bc . Приложение магнитного поля \mathbf{H} параллельно оси c при $T < T_{N2}$ индуцирует метамагнитный фазовый переход $C_{Rz} \rightarrow F_{Rz}$ в подсистеме эрбия,

$$\mathbf{F}_R = \frac{1}{4} \sum_{i=1}^4 \mathbf{M}_i.$$

При этом фазовом переходе происходит схлопывание магнитных моментов эрбия в критическом поле $H = H_c$ (спин-флип-переход). Метамагнитные

*E-mail: belyaeva@kharkov.com

свойства обусловлены тем, что энергия одноионной анизотропии спинов эрбия существенно превышает обменную энергию Er–Er, приводящую к их АФМ-упорядочению. Одновременно происходит фазовый переход типа $G_y G_z \rightarrow G_z$ в подсистеме железа. Выше трикритической точки $T_k = 2.8$ К происходит фазовый переход второго рода, а при $T < T_k$ — фазовый переход первого рода. В образцах конечных размеров последний должен реализоваться через промежуточное состояние [3].

Промежуточное состояние при индуцированном полем низкотемпературном ($T < 2.8$ К) фазовом переходе первого рода в ErFeO_3 изучалось экспериментально различными косвенными методами: с помощью статических измерений [4], ЯМР [5], высокочастотной восприимчивости [6], и анализировалось теоретически [7]. Определена область существования промежуточного состояния в плоскости H – T для образцов сферической формы. Однако домены промежуточного состояния до настоящего времени не наблюдались визуально и особенности этой доменной структуры не изучены.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА И ОБРАЗЦЫ

Для визуализации доменной структуры с помощью магнитооптических эффектов в интервале температур 2.2–1.5 К использовалась методика, описанная ранее [8]. Образец в оптическом криостате помещался между поляризатором и анализатором и освещался светом лампы ДКСШ-120. Вариация температуры в указанном интервале осуществлялась с помощью откачки гелия. При исследовании в магнитном поле, параллельном плоскости пластины, криостат помещался в стандартном электромагните, а перпендикулярное пластине поле создавалось сверхпроводящим соленоидом. Образцы ErFeO_3 представляли собой пластины толщиной 50 мкм с двумя другими линейными размерами порядка 2–3 мм, вырезанными из монокристаллов параллельно плоскостям ab , bc и ac . Поверхности пластины подвергались механической и химической полировке. Установка образца в экспериментальной камере была максимально свободной, чтобы избежать неконтролируемых деформаций в процессе охлаждения и приложения магнитного поля.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В ab -пластине ErFeO_3 , обладающей максимальным размагничивающим фактором в направлении скачка намагниченности при метамагнитном фазовом переходе первого рода, визуализировать промежуточное состояние не удалось, в то время как в ac - и bc -пластинах вблизи нижней границы области существования промежуточного состояния наблюдалось неоднородное магнитное состояние (рис. 1, 2). Особенности доменной структуры, которые послужили основанием для построения термодинамической модели стабилизации промежуточного состояния, заключаются в следующем.

Домены возникали, как правило, на краю пластины (рис. 1б) и имели вид острых клиньев, прорастающих по мере увеличения поля (рис. 1в–д). При этом контраст доменов, слабый в начале перехода, увеличивался и достигал максимума в развитой доменной структуре, имевшей вид достаточно регулярной сквозной полосовой структуры с периодом около 40 мкм (рис. 1д). Период развитой доменной структуры оставался приблизительно постоянным, а рост новой фазы происходил путем перераспределения объемов доменов. При дальнейшем увеличении поля доменная структура исчезала (рис. 1е–и), причем исчезающие домены имели вид острых клиньев ослабевающего контраста, отступающих к противоположному краю пластины.

Образование промежуточного состояния наблюдалось при отклонении поля от оси c на десятки градусов, что является характерной чертой метамагнитного перехода. Зависимость критических полей возникновения и исчезновения доменной структуры от угла φ (между направлением поля в плоскости ac -пластины и осью c) имеет вид

$$H_{c1,c2}(\varphi) = \frac{H_{c1,c2}}{\cos \varphi},$$

где $H_{c1,c2}$ — критические поля при $\mathbf{H} \parallel c$. При повышении температуры интервал существования промежуточного состояния уменьшался и смещался в область меньших полей. При $T > 2.15$ К неоднородное состояние в области перехода не наблюдалось.

Таким образом, особенности появления, эволюции и исчезновения неоднородного состояния, в частности возникновение доменов в поле метамагнитного фазового перехода и температурная зависимость интервала существования ΔH , регулярность структуры, перераспределение объемов доменов при изменении поля, свидетельствовали о том, что наблюдается термодинамически устойчивое промежу-

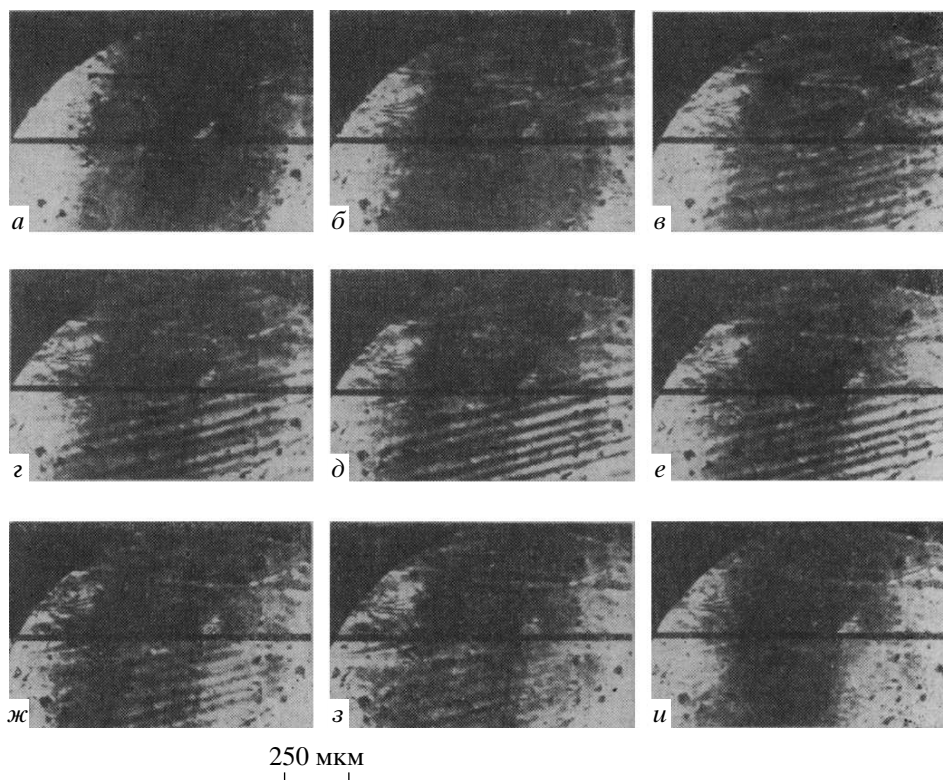


Рис. 1. Доменная структура в *ac*-пластине ErFeO_3 при $T = 1.6$ К в зависимости от магнитного поля. Магнитное поле составляет угол 15° с осью *c*: $H = 0$ (а), $3.5 \text{ кЭ} \approx H_{c1}$ (б), 3.53 кЭ (в), 3.55 кЭ (г), 3.57 кЭ (д), 3.6 кЭ (е), 3.62 кЭ (ж), 3.64 кЭ (з), $3.7 \text{ кЭ} \approx H_{c2}$ (и)

точное состояние, состоящее из доменов, конкурирующих при фазовом переходе фаз. Интервал полей, в котором наблюдалось промежуточное состояние в *ac*-пластинах, при $T = 1.6$ К составлял приблизительно 10^2 Э, что на порядок меньше ширины области его существования в сферических образцах ErFeO_3 , установленной косвенными методами [6]. Это объясняется малостью размагничивающего фактора N *ac*-пластины вдоль лежащего в ее плоскости направления скачка намагниченности ΔM , поскольку $\Delta H = 4\pi N \Delta M$. Отсюда, приняв значение ΔM при $T = 1.6$ К приблизительно равным 460 Гс [4] и вычислив N для исследовавшейся пластины [9], легко получить оценку величины ΔH , близкую к наблюдаемой экспериментально.

Контраст доменов в *ac*-пластине обусловлен магнитным двупреломлением, связанным со спонтанной деформацией решетки. Известно, что метамгнитный переход в ErFeO_3 в магнитном поле $\mathbf{H} \parallel c$ сопровождается анизотропной магнитострикционной деформацией. Продольная магнитострикция ErFeO_3 быстро увеличивается и принимает мак-

симальное значение при $H \approx 4 \text{ кЭ}$ [10], т. е. именно в тех полях, где происходит фазовый переход. О роли упругих взаимодействий в формировании наблюдаемой доменной структуры свидетельствует также возникновение доменов копьеобразной формы (рис. 1 в–з), характерной для кристаллических двойников. Основной причиной того, что в *ab*-пластине не удалось визуализировать промежуточное состояние, является малость периода доменной структуры в этой геометрии эксперимента. Согласно проведенной оценке, равновесное значение периода приблизительно равно $2\text{--}3$ мкм, что меньше разрешающей силы оптических систем, использованных в данном низкотемпературном эксперименте. В *ac*-пластине, где стабильность промежуточного состояния обеспечивается размагничивающим действием торцевой поверхности, период доменной структуры в $10\text{--}20$ раз больше, что позволяет наблюдать ее визуально.

В этом же интервале магнитных полей наблюдалась доменная структура в *bc*-пластине ErFeO_3 (рис. 2). Однако в этой геометрии эксперимента промежуточное состояние возникает в области метамг-



Рис. 2. Доменная структура в bc -пластине ErFeO_3 при $T = 1.71$ К в магнитном поле $\mathbf{H} \parallel c$: $H = 0$ (а), 3.1–3.3 кЭ (б), 3.35 кЭ (в)

нитного фазового перехода на фоне уже существующей доменной структуры (рис. 2а), обусловленной наличием слабого ферромагнитного момента железных подрешеток, перпендикулярного плоскости пластины. Перераспределение объемов доменов в начальном и конечном состояниях связано с действием перпендикулярной к поверхности пластины составляющей магнитного поля.

Для выявления роли деформированных в результате обработки пластины поверхностных слоев в формировании промежуточного состояния при метамагнитном переходе они были удалены способом химического травления. После химической обработки особенности формирования и интервал существования промежуточного состояния не изменились. Таким образом, наличие поверхностных деформированных слоев не оказывает существенного влияния на формирование промежуточного состояния при метамагнитном переходе в ac -пластине.

Критерием полного удаления деформированного слоя на поверхности пластин служило трансляционное движение доменной структуры в неоднородных магнитных полях, которое отсутствовало в химически необработанных образцах. Так, при смещении химически полированной ac -пластины на несколько миллиметров из положения на оси между центрами полюсов электромагнита в область неоднородного магнитного поля наблюдалось трансляционное движение доменов промежуточного состояния — полосовые домены смещались как целое перпендикулярно направлению полосой структуры (оси c) в область больших полей и исчезали на краю образца. В то же время на противоположном краю образца зарождались новые домены. Скорость трансляционного движения зависела от положения образца относительно оси между центрами полюсов, т. е. от величины градиента поля. В необработанных химически об-

разцах трансляционного движения промежуточного состояния в неоднородном поле не наблюдалось, что свидетельствует о наличии деформированного слоя, затрудняющего движение границ доменов.

Проведенный анализ показал, что в ac - и bc -пластинах, размагничивающие факторы которых в направлении скачка намагниченности близки к нулю, возможен механизм стабилизации промежуточного состояния механическими напряжениями, сопровождающими метамагнитный фазовый переход первого рода. Подобный механизм привлекался для объяснения образования упругих доменов при фазовых переходах [11] и регулярных доменных структур в антиферромагнетиках [12]. Построена термодинамическая модель промежуточного состояния, стабилизированного механическими напряжениями, в рамках которой удалось получить оценку ширины области его существования по полю, близкую к экспериментально наблюдаемой.

4. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОМЕЖУТОЧНОГО СОСТОЯНИЯ, СТАБИЛИЗИРОВАННОГО МЕХАНИЧЕСКИМИ НАПРЯЖЕНИЯМИ

Вначале исследуем возможные однородные магнитные состояния ErFeO_3 и условия фазовых переходов между ними в магнитном поле, параллельном изинговской оси ионов эрбия, без учета магнитостатического (ac -пластина) и магнитострикционного взаимодействий. Термодинамический потенциал равновесного однородного состояния ErFeO_3 при низких температурах (в расчете на одну молекулу) представим в виде [1]

$$W_0 = W_{\text{Fe}}(\mathbf{G}) - \frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{2} \lambda_{11} (M_+^2 + M_-^2) - \lambda_{12} M_+ M_- + H(M_+ + M_-) + \lambda_0 G \sin \theta \times (M_+ - M_-) - \frac{1}{2} T \left[S \left(\frac{M_+}{M_0} \right) + S \left(\frac{M_-}{M_0} \right) \right] \right\}. \quad (1)$$

Здесь

$$W_{\text{Fe}}(\mathbf{G}) = -\frac{1}{2} b G^2 \cos^2 \theta$$

— термодинамический потенциал Fe-подсистемы при ориентации \mathbf{G} в bc -плоскости под углом θ к оси c (подсистема полностью насыщена: $W_{\text{Fe}}(T) = \text{const}$); b — константа анизотропии ионов Fe^{3+} ; $M_+ = F_{Rz} + C_{Rz}$, $M_- = F_{Rz} - C_{Rz}$ — магнитные моменты неэквивалентных подрешеток Er^{3+} , намагниченных по полю и против поля; λ_{11} , λ_{12} — константы внутри- и междодрешеточного Er–Er-обменных взаимодействий; λ_0 — константа Er–Fe-обменного взаимодействия; \mathbf{H} — составляющая магнитного поля по изинговской оси (непосредственное взаимодействие \mathbf{H} с железной подрешеткой пренебрежимо мало — $F_x/C_{Rz} \sim 10^{-2}$ [9]);

$$S \left(\frac{M_{\pm}}{M_0} \right) = \ln 2 - \frac{1}{2} \left[\left(1 + \frac{M_{\pm}}{M_0} \right) \ln \left(1 + \frac{M_{\pm}}{M_0} \right) + \left(1 - \frac{M_{\pm}}{M_0} \right) \ln \left(1 - \frac{M_{\pm}}{M_0} \right) \right]$$

— энтропия эрбиевой подрешетки (при низких температурах в ErFeO_3 заселен только основной дублет иона Er^{3+}); M_0 — магнитный момент иона Er^{3+} вдоль изинговской оси при $T = 0$.

Для упрощения задачи рассмотрение проведено для случая $T = 0$. Минимизируя W_0 по θ , M_+ , M_- и переходя к пределу при $T \rightarrow 0$, найдем следующее.

1) В малых полях

$$H < H_{02} = \left(\lambda_{11} + \lambda_{12} + \frac{\lambda_0^2}{b} \right) M_0$$

при условии $\lambda_0 M_0 < bG$ устойчива фаза, в которой подрешетка Er^{3+} имеет конфигурацию C_{Rz} , а Fe-подсистема — конфигурацию $G_y G_z$, причем $\theta = \arcsin(\lambda_0 M_0 / bG)$. Обозначим эту фазу C , а равновесное значение W_0 в этой фазе — W_{0C} .

2) В больших полях

$$H > H_{01} = (\lambda_{12} - \lambda_{11}) M_0$$

устойчива фаза, в которой Er-подсистема имеет конфигурацию F_{Rz} , а Fe-подсистема — конфигурацию G_z . Обозначим эту фазу F , а равновесное значение W_0 в этой фазе — W_{0F} .

Если области устойчивости этих фаз перекрываются, т. е. $H_{02} > H_{01}$ (или $2\lambda_{01} + \lambda_0^2/b > 0$), то между ними происходит фазовый переход первого рода в поле $H_c = (H_{01} + H_{02})/2$, которое определяется из условия $W_{0C} = W_{0F}$.

Для изучения влияния магнитоупругости на фазовый переход в магнитном поле к потенциалу W_0 нужно добавить упругую и магнитоупругую энергии железной и эрбиевой подрешеток. Рассмотрен простейший идеализированный случай односторонней деформации, когда образец закреплен так, что его размеры могут меняться только вдоль одного направления (оси z). Тогда из всех компонент тензора деформации u_{ik} отличен от нуля только член $u_{zz} \equiv u$, а термодинамический потенциал однородного состояния системы ErFeO_3 приобретает вид

$$W = W_0 + \frac{1}{2} c_1 u^2 + [\delta_2 G^2 - (\delta_1 + 2\delta_2) G^2 \cos^2 \theta - (\Lambda_1 + \Lambda_2) M_0^2] u, \quad (2)$$

где c_1 — упругая постоянная; δ_i , Λ_i — магнитоупругие постоянные соответственно железных и эрбиевых ионов.

Исследование промежуточного состояния при фазовом переходе первого рода в магнитном поле $\mathbf{H} \parallel c$ проведем для ac -пластины в рамках приближения магнитных фаз [13]. Если считать, что ориентации намагниченностей подрешеток в доменах соответствуют найденным без учета магнитоупругости, то термодинамический потенциал промежуточного состояния можно записать в виде

$$W_{CF} = W_C(1 - \xi) + W_F \xi + W_\sigma, \quad (3)$$

где W_C , W_F — значения термодинамического потенциала W , описываемого выражением (2), в фазах C и F ; ξ — объемная доля фазы F ; W_σ — энергия механических напряжений, возникающих при фазовом переходе.

Предполагая, что на участок образца, в котором происходит переход через промежуточное состояние, со стороны окружающих его частей образца или со стороны закрепления действует напряжение, пропорциональное относительному удлинению этого участка при переходе, энергию механических напряжений запишем в виде

$$W_\sigma = \frac{c_0}{2} [u_F \xi + u_C(1 - \xi) - u_{C0}]^2. \quad (4)$$

Здесь u_{C0} — деформация в фазе C до перехода, c_0 — коэффициент пропорциональности, u_F и u_C — деформации соответственно в фазах F и C в промежуточном состоянии.

Минимизация W_{CF} (3) по u_F , u_C и ξ приводит к следующему выражению:

$$H = H_c^* + \frac{c_0}{c_0 + c_1} \frac{(\delta_1 + 2\delta_2)^2}{c_1 M_0} \left(\frac{\lambda_0 M_0}{b} \right)^4 \xi, \quad (5)$$

где

$$H_c^* = H_c + \frac{\delta_1 + 2\delta_2}{M_0} \left(\frac{\lambda_0 M_0}{b} \right)^2 \times \\ \times \left[\frac{\delta_1 + 2\delta_2}{2c_1} \left(\frac{\lambda_0 M_0}{b} \right)^2 - (\delta_1 + \delta_2) G^2 - (\Lambda_1 + \Lambda_2) M_0^2 \right].$$

Подставляя в формулу (5) значения $\xi = 0$ и $\xi = 1$, определяем нижнюю H_{c1} и верхнюю H_{c2} границы промежуточного состояния:

$$H_{c1} = H_c^*, \quad H_{c2} = H_c^* + \frac{c_0}{c_0 + c_1} \frac{(\delta_1 + 2\delta_2)}{c_1 M_0} \left(\frac{\lambda_0 M_0}{b} \right)^4.$$

Полагая, что $\lambda_0 M_0 / bG \approx \sin 49^\circ$, $\delta_i G^2 \sim 10^8$ эрг/см³, $c_1 \sim 10^{11}$ эрг/см³, $M_0 \approx \Delta M \sim 10^2$ Э, $c_0 / c_1 \approx 1$, получаем оценку для ширины области существования промежуточного состояния по полю: $\Delta H = H_{c2} - H_{c1} \sim 10^2$ Э, что по порядку величины совпадает с экспериментально наблюдаемой шириной этой области.

Таким образом, визуализированное в ac - и bc -пластинах ErFeO_3 регулярное неоднородное магнитное состояние в области полей метамагнитного фазового перехода первого рода можно понять как промежуточное состояние нового вида, термодинамическая устойчивость которого обусловлена механическими напряжениями, сопровождающими метамагнитный фазовый переход первого рода.

Авторы благодарны Л. Т. Цымбал и Ф. Е. Вигену, которые стимулировали данное исследование во время ICFM в Крыму (2005).

ЛИТЕРАТУРА

1. К. П. Белов, А. К. Звездин, А. М. Кадомцева, Р. З. Левитин, *Ориентационные переходы в редкоземельных магнетиках*, Наука, Москва (1979).
2. E. F. Bertaut, *Magnetism III*, ed. by G. T. Rado and H. Suhl, Acad. Press, New York (1963).
3. В. Г. Барьяхтар, А. Н. Богданов, Д. А. Яблонский, *УФН* **156**, 47 (1988).
4. Н. К. Даньшин, В. Н. Деркаченко, Н. М. Ковтун и др., *ФТТ* **28**, 2609 (1986).
5. В. А. Клочан, Н. М. Ковтун, Г. А. Троицкий и др., *ЖЭТФ* **81**, 627 (1981).
6. Н. К. Даньшин, Н. М. Ковтун, М. А. Сдвижков, *ЖЭТФ* **89**, 203 (1985).
7. И. М. Витебский, Д. А. Яблонский, *ФТТ* **20**, 2300 (1978).
8. А. И. Беляева, В. В. Еременко, В. И. Силаев, Р. А. Вайшнорас, *ФТТ* **17**, 369 (1975).
9. D. J. Craik and D. A. Mc Intyre, *Proc. Roy. Soc. A* **302**, 99 (1967).
10. К. Р. Belov, A. M. Kadomtseva, N. M. Kovtun et al., *Phys. Stat. Sol. (a)* **36**, 415 (1976).
11. А. Л. Ройтбурд, *ФТТ* **10**, 3619 (1968).
12. А. Хуберт, *Теория доменных стенок в упорядоченных средах*, Мир, Москва (1977).
13. M. L. Neel, *J. Phys. Rad., ser. VIII*, № 1, 241 (1944).