

СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА



СЗ42г2 3443/2-78
Р-274

21/VIII - 78

P14 - 11558

Т.Гебултович, В.В.Нитц, А.А.Яковлев, Э.Яроцки

ИЗУЧЕНИЕ С ПОМОЩЬЮ НЕЙТРОНОВ
ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ
ЗАРОДЫШЕЙ НОВОЙ ФАЗЫ
ПРИ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ В ГЕМАТИТЕ

1978

P14 - 11558

Т.Гебултович, В.В.Нитц, А.А.Яковлев, Э.Яроцки

ИЗУЧЕНИЕ С ПОМОЩЬЮ НЕЙТРОНОВ
ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ
ЗАРОДЫШЕЙ НОВОЙ ФАЗЫ
ПРИ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ В ГЕМАТИТЕ

Объединенный институт
ядерных исследований
БИБЛИОТЕКА

Гебултович Т. и др.

P14 - 11558

Изучение с помощью нейтронов процессов образования зародышей новой фазы при фазовом переходе в гематите

Представлены результаты измерений температурной зависимости интенсивности рассеяния нейтронов на зародышах новой фазы при фазовом переходе первого рода в монокристалле гематита, помещенном в импульсное магнитное поле. Дополнительный вклад в интенсивность рассеяния, обусловленный зародышами, на времяпролетной нейтронограмме проявляется в форме узких пиков, значительно превышающих уровень подложки от обычного дифракционного рассеяния. Температурная зависимость этих пиков находится в согласии с фазовой диаграммой гематита, однако их появление наблюдается при величине магнитного поля, значительно отличающегося от поля, соответствующего термодинамическому равновесию двух фаз. Показано, что фазовая перестройка, обусловленная зародышами, образующимися в однородном состоянии кристалла, может происходить лишь в магнитном поле, заведомо превышающем (для перехода от низкополевой к высокополевой фазе) поле равновесия между фазами. Поэтому наблюдаемые пики мы связываем с зародышами, которые возникают в совершенной части кристалла вследствие тепловых флуктуаций или туннельных переходов, полагая, что проявление таких процессов практически велико лишь при достаточном удалении их от равновесного состояния.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1978

Gebultovich T. et al.

P14 - 11558

Investigation of the Formation Process of New Phase Nucleations at a Phase Transition in Hematite by means of Neutrons

The results of measurements of the temperature dependence of neutron scattering intensity on new phase nucleations at the first order phase transition in a hematite monocrystal placed into a pulsed magnetic field are given. An additional contribution into the scattering intensity due to nucleations is separated on a time-of-flight neutronogram in a form of narrow peaks which exceed the level of background from the uniform diffraction scattering. The temperature dependence of these peaks agrees to the hematite phase diagram, however their appearance is observed at the magnetic field value which differs from the field corresponding to the two phase thermodynamic equilibrium. It is shown that phase reconstruction due to nucleations formed in a crystal homogeneous state could take place only in the magnetic field which clearly exceeds (for the transition from a low-field to a high-field phase) the equilibrium field between phases. Therefore the peaks observed are connected with nucleations which appear in a complete part of a crystal due to the thermal fluctuations or channel transformations assuming that the manifestation of such processes is practically significant only at their sufficient elimination from the equilibrium state.

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1978

ВВЕДЕНИЕ

В предыдущей работе^{/1/} были рассмотрены результаты измерений зависимости от величины магнитного поля когерентного рассеяния нейтронов на "толстом" монокристалле $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ при $T < T_M = 260,5 \text{ K}$. В области фазового перехода первого рода, связанного с поворотом вектора антиферромагнетизма в базисную плоскость, наблюдалось "аномальное" увеличение интенсивности, которое интерпретировалось как рассеяние нейтронов на зародышах новой фазы.

В данной работе представлены и обсуждаются результаты измерений температурной зависимости рассеяния нейтронов в гематите с более короткими импульсами магнитного поля. При этом удалось в "чистом виде" выделить вклад рассеяния, обусловленный зародышами. Сопоставление с известной фазовой диаграммой гематита^{/2/} показывает, что зародыши новой фазы, которым обязано дополнительное рассеяние, возникают при значении магнитного поля, отличающемся от поля, соответствующего равновесию фаз при фазовом переходе первого рода.

МЕТОДИКА

Исследовался один из монокристаллов /№8/, используемых в работе^{/1/}. Кристалл в виде параллелепипеда со сторонами около 0,8 см ориентировался так, что одна из осей второго порядка была параллельна магнит-

ному полю, направленному вертикально. Криостат с образцом и катушкой импульсного магнита помещался в "белый" нейтронный пучок реактора ИБР-30 на расстоянии 1300 см от активной зоны с замедлителем. С помощью детектора, установленного на расстоянии 265 см от образца, регистрировались нейтроны, рассеянные под углом 70° к первичному пучку. Горизонтальная расходимость первичного и вторичного пучков составляла около 1° . Анализ спектра рассеянных нейтронов производился по времени пролета с помощью многоканального временного анализатора.

Импульсная магнитная установка и криостат для образца подробно описаны в работе /3/. Длительность импульса магнитного поля составляла $1,1 \cdot 10^{-3}$ с, неоднородность поля на образце не превышала 1,5% /3/, неточность синхронизации импульсов относительно вспышек реактора - не более $30 \cdot 10^{-6}$ с, разброс значений амплитуды импульсов в процессе измерений - не более 2%. Предварительная калибровка магнита, т.е. определение зависимости магнитного поля от тока производилась индукционным методом с помощью измерительной многовитковой однослойной катушки с точно известным числом и диаметром витков. Амплитуда и форма импульсов тока через магнит измерялись с помощью безындуктивного шунта, включенного последовательно с магнитом, и прокалиброванного осциллографа. Во время измерений рассеяния нейтронов измерительная катушка удалялась из магнита и производился контроль и измерение только импульсов тока. Ошибка в абсолютных значениях магнитного поля - не более 3%.

Производилась автоматическая регулировка /3/ и независимо от нее - регистрация температуры образца. С этой целью одна термопара приклеена в верхней части образца, а другая - в нижней. Амплитуда колебаний температуры в процессе автоматической регулировки составляла около $0,5^\circ$ при работе в области 200-300 К, однако разность температур между верхним и нижним концами образца в середине этой области составляла около 4° . В дальнейшем везде указывается средняя температура образца /получаемая усреднением показаний верхней и нижней термопар/.

С целью более уверенного сопоставления результатов с фазовой диаграммой гематита измерена температурная зависимость магнитного отражения /300/, нормированного к интенсивности ядерного отражения /400/ /рис. 1/. Значение температуры в середине спада интенсивности удовлетворительно согласуется с $T_M = 260,5 \text{ K}^{1/2}$, что подтверждает правильность измерений температуры.

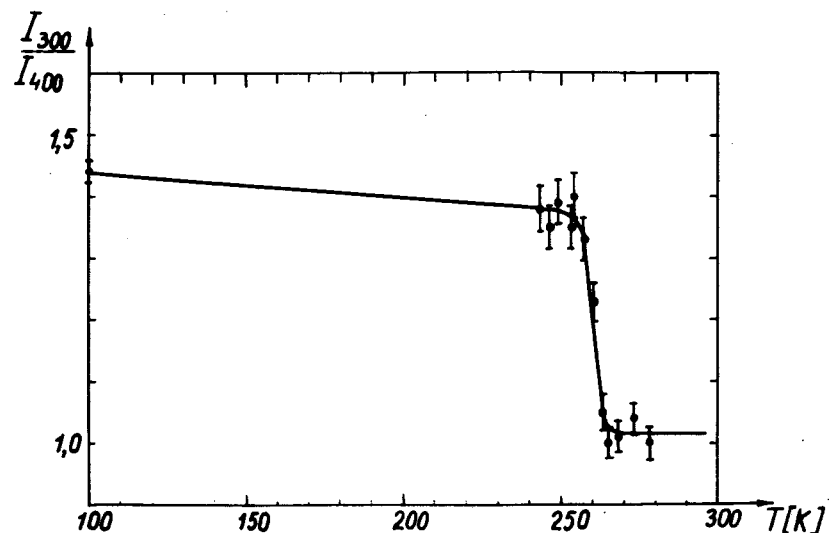


Рис. 1. Температурная зависимость площади магнитного пика /300/, нормированного на площадь ядерного пика /400/.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

На рис. 2 представлена типичная серия измерений временного спектра. По горизонтальной оси отложен номер канала временного анализатора при ширине каждого канала 16 мкс. Пик /100/, полученный при $T = 233 \text{ K}$, $H=0$, изображен сплошной линией, а пик /100/

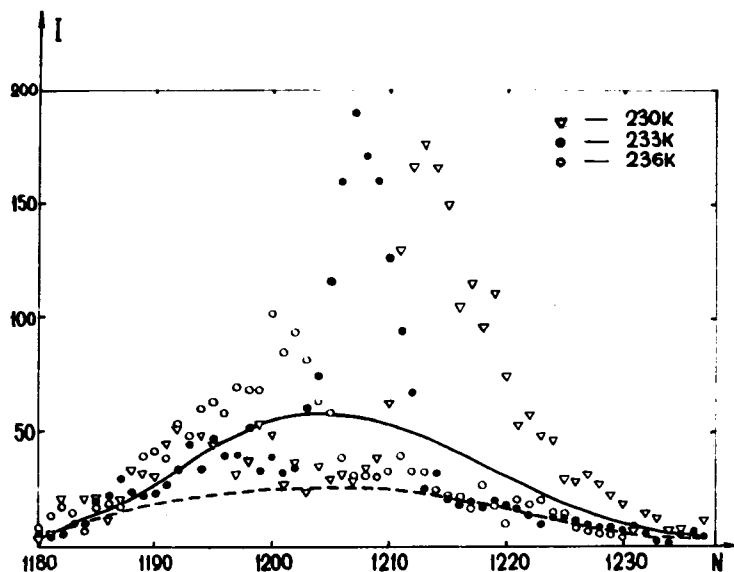


Рис. 2. Временные нейтронограммы магнитного пика /100/ при $H_m = 80$ кЭ, $T = 230, 233, 236$ К. Сплошной линией показан пик /100/ при $H = 0$, $T = 233$ К, пунктирной - при $H_m = 80$ кЭ, $T = 250$ К.

при $T = 250$ К в магнитном поле с амплитудой $H_m = 80$ кЭ, практически совпадающий с результатом измерения при $T = 278$ К, $H_m = 80$ кЭ, - пунктирной линией. Остальные три спектра получены при одинаковой величине импульсов поля $H_m = 80$ кЭ, но при $T = 230$ К, 233 К, 236 К. Четвертая нейтронограмма из этой серии, полученная при $T = 238$ К, отсутствует на рис. 2, но представлена отдельно на рис. 3.

Дифракционный пик /100/ при $T = 233$ К, $H = 0$ соответствует направлению вектора антиферромагнетизма вдоль ромбоэдрической оси и имеет практически максимальную возможную для нашего образца интенсивность. Наличие узких пиков, существенно превышающих пик при $H = 0$, свидетельствует о наличии механизма рассеяния, не связанного с дифракцией на макроскопических объемах низкополевой или высокополевой фазы, и, как

мы полагаем, обусловлено рассеянием на зародышах новой фазы /1/. Поскольку спектр при $T = 250$ К, $H_m = 80$ кЭ соответствует полному переходу образца в высокополевую фазу, а спектры с узкими пиками имеют тенденцию в своей пологой части совпадать с высокополевой нейтронограммой, мы сочли удобным выделить рассеяние на зародышах, взяв разность между спектрами с узкими пиками и высокополевой нейтронограммой. Полученные таким образом четыре спектра, пересчитанные, кроме того, ко времени рассеяния на образце, с учетом времени пролета от образца до детектора, представлены на рис. 3. На горизонтальной оси отложено время в мкс, отсчитываемое от начала импульса

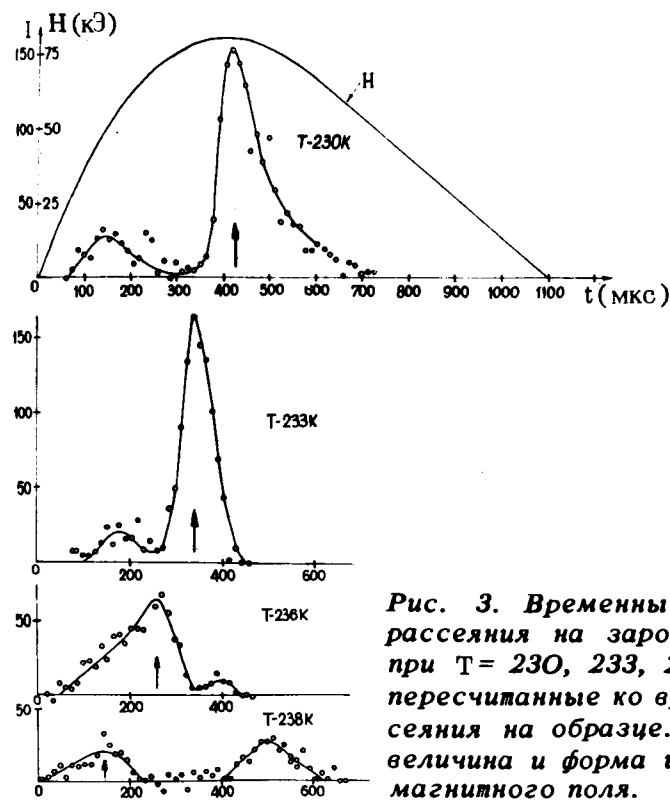


Рис. 3. Временные спектры рассеяния на зародышах при $T = 230, 233, 236, 238$ К, пересчитанные ко времени рассеяния на образце. Показана величина и форма импульса магнитного поля.

магнитного поля. Форма импульса магнитного поля также показана на рис. 3.

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основной интерес представляют узкие пики в интенсивности, смещающиеся при увеличении температуры влево /отмечены на рис. 3 стрелками/. Величины H_3 магнитных полей, при которых наблюдаются пики, и соответствующие им значения температур, представлены в таблице. Более слабые пики при $T = 230$ К и 233 К, по-видимому, связаны с дифракцией на низкополевой фазе, т.к. поле в соответствующее им время еще недостаточно для заметного поворота магнитных моментов. Причина появления дополнительных пиков справа от основных при $T = 236$ К и 238 К не ясна.

Таблица

T, K	230	233	236	238
$H_3, kЭ$	80	78	66	50
$H_p, kЭ$	54	49	44	40

Значения полей H_p , соответствующие термодинамическому равновесию между двумя фазами и полученные из хорошо известной фазовой диаграммы гематита ^{1/2}/см. рис. 4/, также представлены в таблице. Видно, что значения H_3 существенно превышают соответствующие им значения H_p , при которых, казалось бы, начинают образовываться и расти зародыши новой фазы. Однако это несоответствие допускает, по крайней мере, качественное объяснение.

Можно представить себе два механизма фазовой перестройки магнитной структуры образца. Первый связан с зародышами, возникающими на различных структурных несовершенствах монокристалла /дислокации, примесные вкрапления, границы мозаичных блоков, границы кристал-

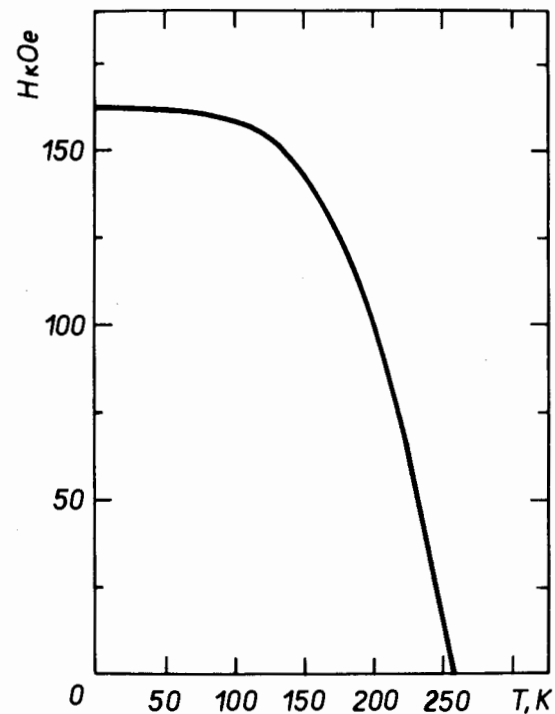


Рис. 4. Фазовая диаграмма монокристалла гематита в магнитном поле, перпендикулярном ромбоэдрической оси. $T_M = 260,5$ К - точка Морина.

ла/. Рост этих зародышей может начинаться при H , близком к H_p , /или при T , близкой к температуре равновесия фаз, если переход осуществляется путем изменения температуры/. По-видимому, главным образом с этим механизмом связаны переходы, наблюдаемые при изменении температуры или сравнительно медленном изменении поля. Второй механизм связан с зародышами, возникающими в однородном состоянии кристалла. Они образуются или надбарьерным переходом из-за тепловых флуктуаций или туннельным подбарьерным переходом части матричной фазы в новое состояние. Процессы образования и дальнейшей эволюции таких зародышей

качественно отличны от соответствующих процессов, обусловленных несовершенствами. Высота и ширина /в нашем случае угловая/ потенциального барьера для образования зародыша в однородном состоянии уменьшается при увеличении поля. При определенном значении H_d /поле лабильности/ этот барьер вообще исчезает. Таким образом, вероятность образования зародыша, которая может быть пренебрежимо малой при $H \approx H_p$, существенно возрастает с увеличением $(H - H_p)$. Что касается дальнейшей эволюции образовавшихся зародышей, то нетрудно показать, что фазовая перестройка, обусловленная вторым механизмом, принципиально возможна лишь при превышении определенного значения $(H_1 - H_p) > 0$.

Рассмотрим одиночный зародыш новой фазы в однородной матрице основной фазы, возникший при увеличении поля, допустив для простоты, что он имеет сферическую форму с радиусом R . Полная энергия его

$$E = (\Phi_3 - \Phi_M + E_y) \frac{4}{3} \pi R^3 + E_s 4\pi R^2, \quad /1/$$

где Φ_3 и Φ_M - отнесенные к единице объема термодинамические потенциалы однородных состояний новой и матричной фаз, E_y - энергия упругой деформации /на единицу объема образца/, вызванной внедрением в матрицу зародыша новой фазы, E_s - плотность энергии границы, отделяющей зародыш от матрицы. Φ_3 и Φ_M включают в себя однородное обменное взаимодействие, энергию анизотропии, магнитоупругое взаимодействие в однородных состояниях и взаимодействие с внешним полем. E_s включает неоднородное обменное взаимодействие, изменение энергии анизотропии и, вообще говоря, зависит от H , но эта зависимость несущественна в нашем рассмотрении, по сравнению с зависимостью объемного члена, пропорционального $(\Phi_3 - \Phi_M)$, который при $H = H_p$ изменяет знак. Очевидно, $E_s > 0$ и $E_y > 0$. Образовавшийся зародыш не "схлопнется", а будет расти при данном H только в том случае, если производная от энергии по радиусу отрицательна, т.е. его начальный радиус превышает критическое значение, равное

$$R_{кр} = 2E_s (\Phi_M - \Phi_3 - E_y)^{-1}. \quad /2/$$

Представив вблизи H_p разность потенциалов в виде

$$\Phi_M - \Phi_3 = \alpha (H - H_p), \quad \alpha > 0 \quad /3/$$

/ α - коэффициент пропорциональности/, убеждаемся, что для роста зародышей магнитное поле должно, во всяком случае, превышать значение, равное

$$H_1 = H_p + \frac{E_y}{\alpha}. \quad /4/$$

При $H = H_1$ могут расти лишь зародыши, имеющие макроскопически большой начальный радиус ($R \rightarrow \infty$). Аналогичным образом можно показать, что "несхлопывающиеся" зародыши низкополевой фазы при обратном фазовом переходе могут возникать в магнитном поле, которое, во всяком случае, меньше чем

$$H_2 = H_p - \frac{E_y}{\alpha}. \quad /5/$$

В выражении /5/ E_y - энергия деформации, вызванной внедрением зародыша низкополевой фазы в высокополевую матрицу, которая, вообще говоря, не равна упругой энергии, входящей в выражение /4/. Так как вероятность возникновения зародышей весьма существенно уменьшается с увеличением R , следует полагать, что практически фазовая перестройка может быть обязана зародышам, возникающим в однородном состоянии, в поле, еще более отличающемся от H_p , чем это следует из /4/, /5/. Более того, проявление второго механизма принципиально невозможно, если значения H_1 или H_2 выходят за пределы полей лабильности H_d и $H_{\mathcal{R}}$ /соответствующих существованию минимумов потенциала низкополевой и высокополевой фаз/.

На основе вышеизложенного понятно, что если поле изменяется недостаточно быстро, то решающую роль играют зародыши, возникающие на несовершенствах. При этом переход в новое состояние может произойти раньше, чем начнут заметным образом возникать зародыши

в однородных частях кристалла. Принимая во внимание ограниченность числа зародышей, возникающих на неоднородностях, а также конечность скорости их роста, связанного с движением доменных стенок, можно полагать, что относительная роль того или другого механизма фазовой перестройки существенным образом зависит от скорости изменения магнитного поля. Интенсивность нейтронов, обусловленная рассеянием на зародышах новой фазы, пропорциональна их количеству /4/. Поэтому в случае достаточно совершенного монокристалла наша методика нечувствительна к зародышам, образующимся на неоднородностях. И только образование в этом случае множества зародышей в однородном состоянии может приводить к заметному эффекту в рассеянии нейтронов. Поскольку практическое наблюдение рассеяния на зародышах возможно только, если их размеры находятся в определенном диапазоне /мы полагаем, что для используемого образца это $100 \div 1000 \text{ \AA}^{1/2}$; можно считать, что укорочение импульсов поля до 1 мс /в сравнении с предыдущей работой /1/, где длительность импульсов составляет 2 мс / привело к следующим результатам. Во-первых, вырос относительный вклад в интенсивность рассеяния на зародышах в однородном состоянии. Это выразилось в увеличении максимального счета в пиках /на рис. 2/ по отношению к интенсивности дифракции на матричной части образца. Во-вторых, сократился временной интервал существования зародышей с оптимальными для наблюдения размерами, т.к. с увеличением крутизны изменения поля зародыши быстрее становятся ненаблюдаемыми. Это проявилось в уменьшении ширины пиков, связанных с зародышами, что позволило нам выделить их на фоне "подложки" нормальной дифракции. В работе /1/ наблюдалось изменение формы дифракционных пиков, но не представлялось возможности выделить вклад рассеяния на зародышах.

Таким образом, различие значений N_z и N_p имеет качественное объяснение, если полагать, что, во-первых, мы наблюдаем рассеяние на зародышах в однородном состоянии и, во-вторых, вероятность образования таких зародышей незначительна при $N \approx N_p$. Что касается зародышей, возникающих при обратном фазо-

вом переходе, то нам не удавалось их наблюдать. На основании изложенного здесь ясно, что из наблюдаемости зародышей прямого фазового перехода отнюдь не следует обязательность их возникновения и наблюдения при обратном переходе. Однако не исключено, что рассеяние на зародышах обратного перехода проявится при более тщательных измерениях.

К сожалению, неполнота наших экспериментальных данных по рассеянию на зародышах и сложность магнитных взаимодействий, с которыми связан изучаемый фазовый переход в гематите, не позволяют пока произвести хорошее количественное сопоставление результатов эксперимента с изложенными здесь представлениями. В частности, экспериментальные данные о величинах полей лабильности гематита отсутствуют, а известных сведений о константах взаимодействия не достаточно для оценки этих полей.

Следует указать еще на несоответствие между малой шириной полученных пиков и значительной зависимостью их положения от температуры образца, с одной стороны, и неоднородностью распределения температуры по образцу /равной, как отмечалось, около 4° /, с другой стороны. По-видимому, это свидетельствует о том, что наблюдаемые пики обусловлены процессами, происходящими лишь в некоторой ограниченной части образца.

ВЫВОДЫ

1. Уменьшение длительности импульсов магнитного поля в сравнении с предыдущими измерениями дало возможность получить на подложке обычного дифракционного рассеяния узкие интенсивные пики. Это позволило выделить в "чистом виде" вклад в интенсивность, который мы связываем с рассеянием нейтронов на зародышах новой фазы, возникающих в монокристалле при фазовом переходе.

2. Узкие пики наблюдаются при значениях магнитного поля, существенно превышающих те значения, ко-

торые соответствуют термодинамическому равновесию между двумя магнитными фазами. При увеличении температуры образца эти пики смещаются в область меньшего магнитного поля, в соответствии с фазовой диаграммой гематита, согласно которой поле равновесия также уменьшается с повышением температуры.

3. Показано, что фазовая перестройка, обязанная зародышам, образующимся в однородном состоянии кристалла, может происходить лишь в магнитном поле, заведомо превышающем /для перехода от низкополевой к высокополевой фазе/ поле равновесия между фазами. Различие в величинах поля, при котором наблюдаются дополнительные пики, и поля равновесия между фазами находится в качественном соответствии с приведенными в работе представлениями о фазовой перестройке, согласно которым пики связаны с зародышами, возникающими в однородном состоянии, а вероятность возникновения таких зародышей практически большая лишь при достаточном удалении от поля равновесия.

Авторы пользуются случаем для выражения благодарности Г.Рэпке за весьма полезные обсуждения во время проведения этой работы, а также А.М.Балагурову и Ю.М.Останевичу за ценные замечания по содержанию статьи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Нитц В.В. и др. ОИЯИ, P3-10072, Дубна, 1976.
2. Shapiro Y. Phys.Rev., 1969, 184, p.589.
3. Андросов А.В. и др. ОИЯИ, P13-11559, Дубна, 1978.
4. Нитц В.В. ОИЯИ, P13-10071, Дубна, 1976.

Рукопись поступила в издательский отдел
10 мая 1978 года.