

FAZNI PRELAZI U KONDENZOVANIM SISTEMIMA

Jovan Konstantinović

IBK, Vinča, Beograd

Pojam faznog prelaza je najčešće vezan za prelaz iz jednog agregatnog stanja u drugo i predmet je izučavanja u mnogim naukama. Međutim, fazni prelazi u okviru istog agregatnog stanja, kao i mehanizmi prelaza iz jednog agregatnog stanja u drugo studirani su intenzivno tek poslednjih dvadesetak godina u okviru fizike kondenzovane materije i nauke o materijalima. Veliki broj istraživača, širom sveta, je koristio i sada koristi i razvija nove eksperimentalne i teorijske metode za izučavanje faznih prelaza u kondenzovanim sistemima.

Da bi se definisao jedan fazni prelaz potrebno je, pre svega, da se utvrdi koja se fizička osobina i pod kojim uslovima menja i to kvalitativno i kvantitativno. Tako na primer, promene magnetnih, strukturnih, električnih osobina odredjuju vrstu faznih prelaza:

- a) Magnetni prelazi
 - feromagnetik - paramagnetik
 - antiferomagnetik - paramagnetik
 - ferimagnetik - paramagnetik
- b) Strukturni prelazi
 - feroelektrik - paraelektrik
 - martenzitni prelazi
- c) paraprovodnik - supraprovodnik
 - metal - izolator
- d) prelazi u tečnim kristalima
- e) Prelazi iz tečnog u superfluidno stanje

Njihovo opisivanje zahteva, u prvom redu, poznavanje faznog dijagrama u prostoru koordinata spoljnih parametara koji izazivaju odgovarajući prelaz:

temperatura,
pritisak,
električno polje,
magnetno polje, itd.

Pored poznavanja fizičkih osobina kao što su na primer:

provodnik,
supraprovodnik
izolator,
feromagnetik,
paramagnetik itd.,

u okviru jedne odnosno druge faze, za pojedinačno opisivanje faznog prelaza, potrebno je da se utvrdi "parametar uredjenja" čija kvantitativna promena karakteriše dati fazni prelaz, odnosno dovede do promene odgovarajuće fizičke veličine (za magnetne prelaze na primer ovaj parametar je namagnetisanje). Osim nestajanja jedne i nastajanja druge faze, za dalje opisivanje odgovarajućeg prelaza potrebno je da se utvrdi priroda anomalnog odnosno kritičkog ponašanja fizičkih ili strukturnih parametara na "fizičkim" površinama, linijama ili tačkama koje razdvajaju dve faze (kod prelaza feromagnetik - paramagnetik na primer $\chi \rightarrow \infty$ kada $M \rightarrow 0$ i $T \rightarrow T_c$).

Prvu klasifikaciju faznih prelaza dugujemo Ehrenfestu (1933): Kritična tačka T_c je tačka u kojoj sistem doživljava diskontinualnost termodinamičkog potencijala ili diskontinualnost izvoda termodinamičkog potencijala. Prema Ehrenfestu fazni prelazi prvog reda su prelazi u kojima fizičke veličine izražene kao prvi izvodi termodinamičkog potencijala imaju diskontinualnost (S, V, \dots). Fazni prelazi drugog reda su prelazi kod kojih postoje diskontinualnosti fizičkih veličina koje se definišu kao drugi izvodi termodinamičkog potencijala (na primer specifična toplota $^{-c_p}$ izotermalna kompresibilnost K_T itd.) uz uslov da prelazi drugog reda nemaju latentnu toplotu ($\Delta T = 0$).

Landau (1937) definiše termodinamički potencijal kao funkciju namagnetisanja (parametra uredjenja); daje prva kvalitativna

i kvantitativna objašnjenja za prelaze feromagnetik - paramagnetik. Razmatrajući fazne prelaze kod kojih nije detektovana latentna toplota ($\eta = 0$) on ističe da kod ovih prelaza zajedničke karakteristike mogu biti:

- Kontinualna promena osobina sistema i
- Diskontinualna promena simetrije.

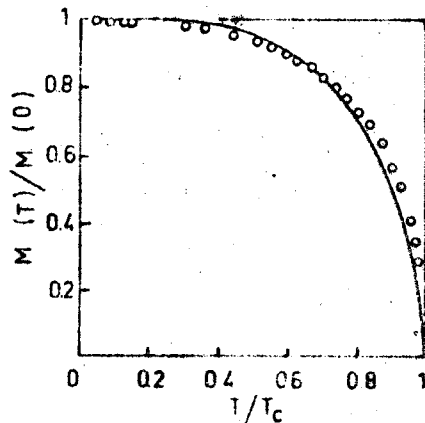
Uzimajući u obzir simetrije sistema ispod i iznad kritične tačke kao i diskontinualnost ili kontinualnost promena fizičkih osobina (parametra uredjenja) (ako ga je moguće definisati) možemo prema Landau razlikovati tri vrste prelaza:

- Prelazi kod kojih faze imaju različite simetrije su prelazi prvog reda jer je nemoguće kontinualno preći iz jedne simetrije u drugu (na primer polimorfizam). Kod ovih prelaza parametar uredjenja nije definisan.
- Prelazi kod kojih se faza sa nižom simetrijom sadrži u fazi sa višom simetrijom su prelazi drugog reda ako se parametar uredjenja menja kontinualno ili drugog reda ako se parametar uredjenja menja diskontinualno.
- Prelazi kod kojih se simetrija ne menja mogu biti prelazi i prvog i drugog reda zavisno od promena parametra uredjenja (kod prelaza tečnost - gas na primer parametar uredjenja se može definisati ali on nažalost nije vezan za simetriju).

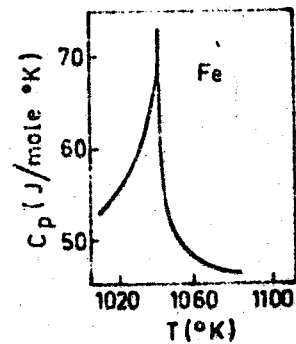
Kvantitativna opisivanja singularnosti fizičkih veličina (poslednjih godina) kao što su napr. specifična toplota, magnetna susceptibilnost, izotermalna kompresibilnost itd.. Preko kritičnih eksponenata - kritičnih parametara dovela su do začudjujućeg zaključka da su kritični parametri različitih fizičkih veličina medjusobno povezani i da ova povezanost ima univerzalni karakter. Treba medjutim, napomenuti da Ehrenfestova klasifikacija i Landau - model i danas predstavljaju osnovne kriterijume za fenomenološko

opisivanje faznih prelaza, kao i da mehanizmi nekih prelaza još uvek nisu jasni (kod prelaza metal-izolator na pr. parametar uređenja nije još uvek definisan).

Magnetni fazni prelazi su najviše i najranije studirani prelazi (Curie, Weiss) na materijalima kao što su gvoždje, nikel i kobalt Sistem je u paramagnetnoj fazi na višim temperaturama $T > T_c$ i postaje feromagnetik na nižim temperaturama $T < T_c$. Namagnetisanje ovih metala ima konačnu vrednost, i u odsustvu spoljnog magnetnog polja, u feromagnetnoj fazi koja se karakteriše sa $M(T) \neq 0$ za $H = 0$ u $T < T_c$. Namagnetisanje je kontinualna funkcija temperature u celoj oblasti feromagnetne faze i opada sa njenim porastom $M(T) \rightarrow 0$ za $T \rightarrow T_c$ u $H = 0$. Na slici 1. prikazana je promena namagnetisanja nikla sa promenom temperature u feromagnetnoj oblasti (p. Weiss.... Ann. Phys. (Paris) 5, 153, 1926.



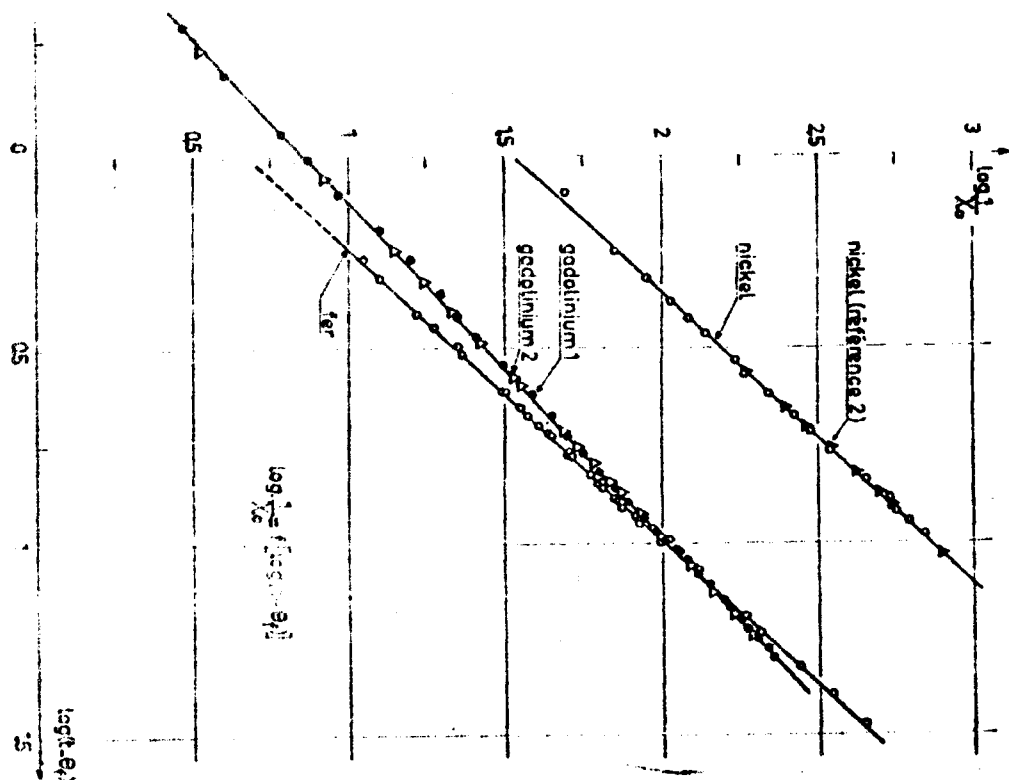
Sl. 1.



Sl. 2.

Termodinamički potencijal izražen preko namagnetisanja, za ove sisteme, kao i njegovi prvi izvodi su kontinualne funkcije kada temperatura raste od $T < T_c$ do $T > T_c$. Medjutim, ovaj prelaz je i diskontinualan jer se simetrija pri $T = T_c$ menja diskontinualno (feromagnetna faza ima nižu simetriju od paramagnetne faze). Parametar uređenja je namagnetisanje. Magnetna susceptibilnost i specifična toplota (drugi izvodi termodinamičkog potencijala) imaju singularno ponašanje u okolini temperature prelaza $(T_c - \Delta T) \leq T \leq (T_c + \Delta T)$. Na slici 2. prikazano je anomalno ponašanje speci-

fične toplote gvoždja u okolini Curie-ve temperature (F.L. Leder-
man Phys. Rev. B9, 2981, (1974).



Sl. 3.

M.G. Develley, C.R.Ac.Sc. Paris
260, 4951, 1965.

Na slici 3. prikazana je promena magnetne susceptibilnosti Ni i Gd u funkciji temperature. Od značaja je napomenuti da je singularno ponašanje magnetne susceptibilnosti za ova tri metala takodje izme-
reno pomoću neutronskeg rasejanja praćenjem temperaturske zavisnos-
ti dometa korelacije K čime je istovremeno potvrđjena Van Hove-ova
relacija $k^2 \sim 1/\chi$ koja predstavlja vezu izmedju makroskopske i mi-
kroskopske osobine feromagnetnih materijala u paramagnetnoj oblasti.

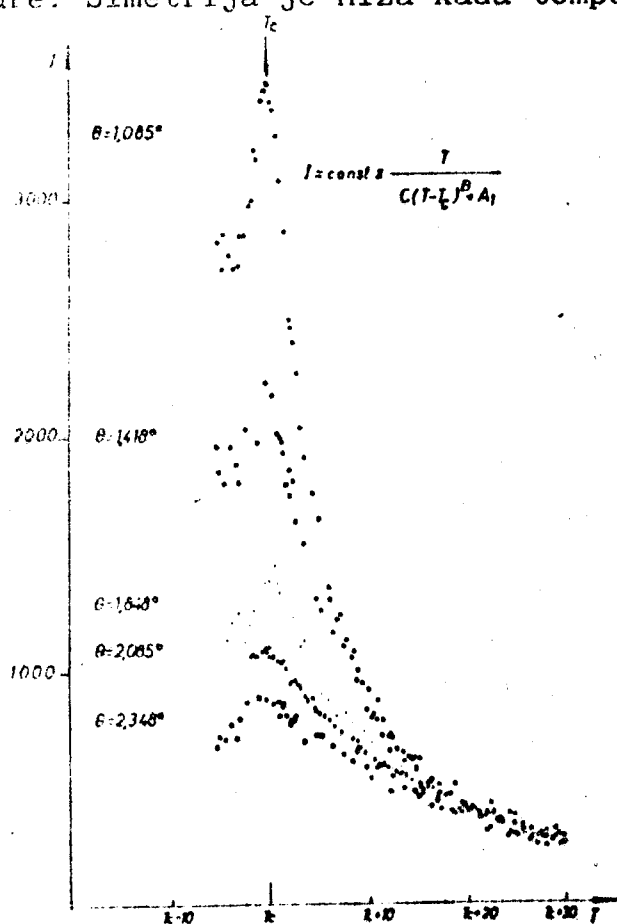
Na slici 4. prikazana je promena kvadrata dometa fluktuacija kod
gvoždja $K_1^2 \sim \frac{1}{I}$ u funkciji temperature. (Solid stat. un. 4, 425(1966

Prelaz paramagnetik - antiferomagnetik je nešto složeniji
jer antiferomagnetni materijali (MnO , NiO ) nemaju makroskopsko
spontano namagnetisanje ($M(T) = 0$ za $T_N \leq T \leq T_N$). Medjutim, utvr-
đjeno je da ovi sistemi najčešće sadrže dve "feromagnetne"podrešetke
koje su medjusobno antiparalelne $M(T) = m_1(T) - m_2(T) \neq 0 = m_1(T) = m_2(T)$.
Neutronska merenja ovih sistema su pokazala da je ponašanje namag-

netisanja pojedinačne podrešetke skoro analogno ponašanju feromagnetne rešetke

$$\begin{aligned} m_1(T) &\rightarrow 0 \\ m_2(T) &\rightarrow 0 \end{aligned} \quad \text{za} \quad T \rightarrow T_N$$

Namagnetisanje pojedinačne podrešetke je kontinualna funkcija temperature. Simetrija je niža kada temperatura opada od $(T_N + \Delta T)$ ka

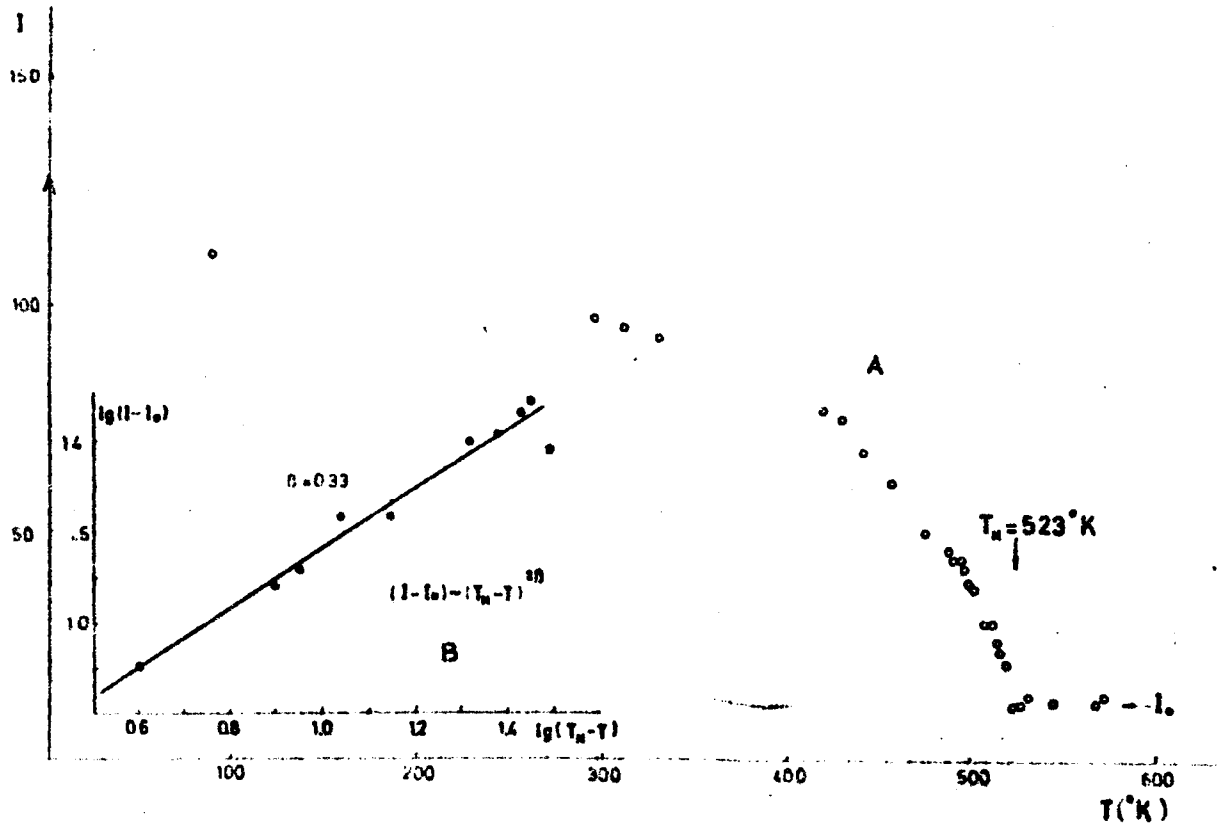


Sl. 4

$(T_N - \Delta T)$. Prelaz može biti kontinualan ako $m(T) \rightarrow 0$ kada $T \rightarrow T_N$ ili diskontinualan ako $m(T) \rightarrow M(T_N) \neq 0$ kada $T \rightarrow T_N$. Kod ovih sistema nije moguće direktno merenje magnetne susceptibilnosti jer nije moguće direktno merenje magnetne susceptibilnosti jer nije moguće da se istovremeno proizvede magnetno polje koje ima suprotnu orijentaciju za podrešetku (1) u odnosu na podrešetku (2). Na slici 5. prikazano je merenje namagnetisanja podrešetke N_1O u funkciji temperature pomoću rasejanja neutrona (Solid State Com. 13, 249, 1973).

Interesantna je posebno klasa "nekomensurabilnih" antiferomagnetika kod kojih se čvorovi magnetne podrešetke ne poklapaju sa čvorovima kristalne rešetke odnosno jedna podrešetka se ne sadrži

u drugoj. Tipičan primer je magnetna struktura hroma koja ima prelaz iz paramagnetne u antiferomagnetnu fazu na temperaturi T_N 310K.



Sl. 5.

U intervalu 310K T 123K intenzitet antiferomagnetnih uredjenih magnetnih momenata tri sinusoidealnu promenu (transferzalnu u odnosu na osu 100) sa periodom od 28 parametara kristalne ćelije. za temperature ispod 123K ($T < 123\text{K}$) antiferomagnetno uredjenje u odnosu na osu 100 postaje longitudinalno sa periodom od 21 parametra elementarne kristalne ćelije. Postoje dakle dva prelaza:

- paramagnetik - transferzalni antiferomagnetik
- transferzalni antiferomagnetik - longitudinalni antiferomagnetik

koji su diskontinualni. Slične kompleksne strukture kod kojih je parametar uredjenja - namagnetisanje - modulisan u odnosu na period kristalne ćelije srećemo takodje kod retkih zemalja.

Ovih nekoliko primera ilustruje širinu spektra različitih

problema u okviru magnetnih faznih prelaza koja se višestruko umnožava obuhvatanjem ostalih vrsta prelaza (delimično već nabrojanih). Veliki broj merenja fizičkih veličina različitim metodama: kalorimetrija, neutronska defrakcija, x-difrakcija, rasejanje neutrona ili svetlosti na malim uglovima itd....., pružili su podatke o temperaturskoj zavisnosti fizičkih i strukturnih osobina kondenzovanih sistema i omogućila kvantitativno opisivanje njihovih singularnosti. Sa druge strane, razvoj teorijskih modela i metoda omogućili su numeričko izračunavanje temperaturskih zavisnosti odgovarajućih fizičkih parametara kao i kvantitativno opisivanje singularnosti preko kritičnih eksponenata. Kao što je već rečeno, i ako obično nije moguće povezivanje singularnosti više fizičkih veličina a često ni definisanje fizičkog smisla parametra uredjenja ili kritičnog eksponenta došlo se do zaključka da singularno ponašanje relevantnih fizičkih veličina predstavlja univerzalnu karakteristiku faznih prelaza.

Sumiranjem kako eksperimentalnih tako i teorijskih rezultata pokazano je da se, za fazne prelaze kod kojih nije detektovana toplota prelaza singularnosti - temperaturska zavisnost fizičkih osobina i fizičkih parametara u okolini temperature prelaza može opisivati sledećim formulama:

- Parametar uredjenja $M(T) \sim \epsilon^\beta$ za $T < T_c$
- Specifična toplota $C_p(T)$
- Magnetna susceptibilnost $\chi(T)$
- Kritična izoterma $H \sim M^\delta$ za $T \approx T_c$
- Domet korelacija $K(T) \sim \epsilon^{-\nu}$
- Korelaciona funkcija $g(r, T_c) \sim 1/r^{d-2+\eta}$ za $T \approx T_c$

gde je $\epsilon = \left| \frac{T - T_c}{T_c} \right|$, T_c temperatura prelaza (za antiferomagnetne materijale se analogno uvodi T_N - Nelova temperatura). Dalje je takodje pokazano da četiri jednakosti (često nazivane scaling laws) povezuju šest kritičnih eksponenata:

$$d + 2\beta + \nu = 2 \quad \text{Rushbrooke}$$

$$d = \beta(\delta - 1) \quad \text{Widom}$$

$$\gamma = \nu(2 - \eta)$$

Fisher

$$d\nu = 2 - d$$

Yosephson

gde su ν, β, η, γ i d kritični eksponenti a d broj dimenzija koje odredjuju parametar uredjenja. Postoji dosta dobro slaganje rezultata, posebno za parametre β i γ kod magnetnih materijala i odgovarajućih izračunavanja preko Heizenberg-ovog i Ising-ovog modela za $d = 3$

Očigledna univerzalnost singularnih osobina fizičkih veličina je i dalje predmet vrlo velikog interesovanja za upoznavanje osnovnih mehanizama faznih prelaza. Posebno se intenzivno studiraju promene fizičkih osobina sa promenom pritiska kod prostijih sistema. Kod istraživanja višekomponentnih sistema poznavanje faznih prelaza i singularnosti fizičkih veličina ima veliki značaj za predviđanje osobina novih materijala i tehnologiju proizvodnje.

