

Теплоемкость антиферромагнетика Cr_2O_3 вблизи критической температуры

© А.К. Муртазаев, Ш.Б. Абдулвагидов, А.М. Алиев, О.К. Мусаев

Институт физики Дагестанского научного центра Российской академии наук,
367003 Махачкала, Россия

E-mail: kamilov@datacom.ru

(Поступила в Редакцию 14 августа 2000 г.
В окончательной редакции 3 ноября 2000 г.)

С помощью метода *ас*-калориметрии выполнены прецизионные измерения теплоемкости антиферромагнетика Cr_2O_3 вблизи критической области. Изучен характер критического поведения теплоемкости. Установлены закономерности изменения универсальных критических параметров вблизи точки фазового перехода и рассчитаны их значения. Обнаружен кроссовер от гейзенберговского ($n = 3$) критического поведения к изинговскому ($n = 1$).

Современная теория фазовых переходов и критических явлений утверждает, что критические индексы и отношения критических амплитуд, которые определяют закономерности изменения равновесных свойств вблизи критической температуры T_c , в основном зависят от размерности решетки d , числа степеней свободы параметра порядка n и протяженности упорядочивающего взаимодействия [1–3]. В трехмерных магнитоупорядоченных кристаллах представляют интерес три класса универсальности, соответствующие известным моделям Гейзенберга ($n = 3$), XY ($n = 2$) и Изинга ($n = 1$).

Экспериментальные исследования, проведенные на различных магнитоупорядоченных кристаллах (ферро-, анти- и ферримагнетиках), не только подтвердили справедливость принципа универсальности, но и показали, что численные значения критических индексов и отношений критических амплитуд в пределах ошибки эксперимента соответствуют результатам теории ренормализационной группы и ε -разложения [1–5]. Тем не менее имеется ряд магнетиков, определение характера критического поведения которых связано с большими трудностями. Интересно, что среди таких магнетиков есть и хорошо известные образцы с удобной для экспериментальных исследований критической температурой перехода, например антиферромагнетик Cr_2O_3 . Часто при определении класса универсальности таких магнетиков возникают трудности, связанные с тем, что критические параметры находятся без соответствующего анализа добавочных взаимодействий, возмущающих исходное критическое поведение [4]. Кроме того, определение одного отдельно взятого критического индекса и отсутствие соответствующего статистического анализа могут дать искаженную картину критического поведения. Анализ результатов экспериментальных исследований в таких случаях должен быть особенно тщательным, так как теоретическая точность определения критических параметров в настоящее время выше, чем экспериментальная. Здесь же необходимо отметить, что если встречаются исследования, в которых сообщается о нарушении принципа универсальности, то прежде всего в эксперименте

не достигаются условия, определяющие соответствие исследуемого кристалла той или иной модели.

К кристаллам, статическое критическое поведение которых до сих пор вызывает дискуссии, относится слабоанизотропный антиферромагнетик Cr_2O_3 с критической температурой $T_N \approx 307$ К. Анализ обменных и анизотропных взаимодействий показывает, что Cr_2O_3 является изотропным антиферромагнетиком (модель Гейзенберга) и только при $t = |T - T_c|/T_c < 10^{-3}$ на характере критического поведения начинает сказываться одноосная анизотропия и происходит кроссовер от гейзенберговского поведения к изинговскому ($n = 1$).

Статическое критическое поведение Cr_2O_3 экспериментально изучалось в [6–10]. Однако на основе этих данных не удается однозначно определить класс универсальности статического критического поведения Cr_2O_3 . В частности, имеющиеся в настоящее время данные по критическому поведению магнитной восприимчивости [6], подрешеточной намагниченности [7] и теплоемкости [8–10] дают противоречивую картину статического критического поведения Cr_2O_3 .

В настоящей работе приводятся результаты высокоточных измерений теплоемкости Cr_2O_3 в критической области и их анализ в интервале приведенных температур $1.0 \cdot 10^{-6} \leq t \leq 8.0 \cdot 10^{-3}$.

1. Антиферромагнетик Cr_2O_3 и его критические свойства

Антиферромагнетик Cr_2O_3 имеет ромбоэдрическую решетку (пространственная группа D_{3d}^6) с параметрами $a = 4.9607 \text{ \AA}$ и $\alpha = 55^\circ 06'$. На элементарную ячейку приходится две формульные единицы, а магнитные моменты четырех ионов Cr^{3+} упорядочены вдоль ромбоэдрической оси. Согласно [1], в Cr_2O_3 наиболее существенными являются взаимодействия каждого иона Cr с ближайшими ($I_1 < 0$) и следующими за ближайшими ($I_2 < 0$) соседями; взаимодействия между более далекими соседями намного меньше, чем I_1 и I_2 .

Магнитный момент, приходящийся на один ион, составляет $3.8\mu_B$ (μ_B — магнетон Бора). Анизотропия Cr_2O_3 обусловлена одноионным механизмом и диполь-дипольными взаимодействиями [12,13]. Поле анизотропии составляет $H_A = 7.0 \cdot 10^2$ Ое, а обменное поле $H_{\text{ch}} = 2.45 \cdot 10^6$ Ое [11–13]. Параметр анизотропии $g = H_A/H_{\text{ch}} = 2.86 \cdot 10^{-4}$, что дает основание отнести Cr_2O_3 к гейзенберговскому классу универсальности с возможностью кроссовера к изинговскому критическому поведению в непосредственной близости к T_N . Температура кроссовера [4], определяемая из соотношения $t_{\text{cr}} = g^{1/f}$, где кроссоверный индекс $f = 1.25$ при кроссовере от $n = 3$ к $n = 1$, равна $t_{\text{cr}} = 1.46 \cdot 10^{-3}$. Однако большинство экспериментальных исследований критических свойств Cr_2O_3 не обнаруживает кроссовера [6–9]. Более того, данные по восприимчивости χ , полученные методом рассеяния нейтронов [6], показывают расходимость $\chi \sim |t|^{-\gamma}$ с индексом $\gamma = 1.35 \pm 0.05$, а по результатам работы [7] индекс $\beta = 0.35$. Эти результаты лучше соответствуют гейзенберговскому критическому поведению. Аналогичный вывод следует и из данных по теплоемкости [9], согласно которым в интервале температур $2.5 \cdot 10^{-4} \leq t \leq 9.0 \cdot 10^{-3}$ наблюдается гейзенберговское поведение, если судить по критическому индексу теплоемкости $\alpha = -0.12 \pm 0.01$, но отношения критических амплитуд $A/A' = 0.56$, представленных в этой же работе, больше удовлетворяют модели Изинга. В то же время из значений критических индексов теплоемкости и изменения скорости распространения звука, которые, согласно теоретическим представлениям, должны быть равными друг другу, следует, что $\alpha = 0.14$ [8] и Cr_2O_3 является изинговским магнетиком. Последующие измерения теплоемкости [10], полученные при обработке данных как с коррекцией к скейлингу, так и без коррекции, в большинстве случаев дают значения $\alpha \approx -0.03$. Среди данных этой работы имеется и значение $\alpha \approx -0.12$, близкое к теоретической оценке для модели Гейзенберга. Но понять закономерности изменения критических параметров по результатам этой работы практически невозможно, так как при анализе авторы меняли одновременно t_{max} , t_{min} и T_N . Это замечание справедливо и по отношению к значениям $\alpha = 0.10 \pm 0.02$ и $A/A' = 0.48 \pm 0.03$, представленным в этой работе и согласующимся с изинговским поведением.

2. Эксперимент и обсуждение результатов

Образец монокристалла Cr_2O_3 , использованный для измерения теплоемкости, имел форму диска с диаметром 3 mm и толщиной 0.253 mm.

Измерения теплоемкости монокристалла Cr_2O_3 были проведены на полностью автоматизированной экспериментальной установке для одновременного прецизионного измерения теплоемкости и термодиффузии тонких

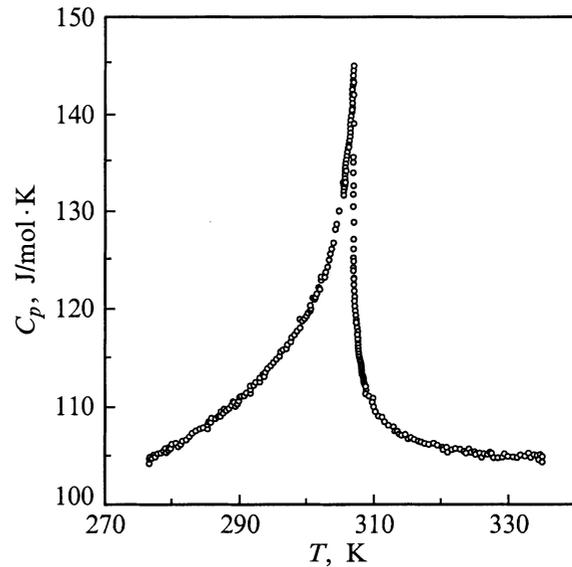


Рис. 1. Зависимость теплоемкости C_p антиферромагнетика Cr_2O_3 от температуры.

образцов. Экспериментальная установка и методика исследования подробно описаны в [14].

Скорость измерения температуры образца вблизи критической точки не превышала 9 мК/мин. Периодические осцилляции температуры образца с частотой $f = 2$ Hz создавались световым потоком от лампы накаливания с помощью механического прерывателя кварцевой стабилизацией.

Спай хромель-константановой термопары, измеряющей осцилляции температуры образца, изготавливался из расплющенных проводов диаметром 25 mm и приклеивался к неосвещенной стороне образца с помощью клея БФ-2. Амплитуда температурных осцилляций не превышала 5 мК, что особенно важно при исследовании аномальных явлений в окрестности фазового перехода.

Управление процессом измерений осуществлялось программой HEAT-MASTER [15], написанной на языке программирования Microsoft QuickBASIC.

На рис. 1 представлена зависимость теплоемкости монокристалла Cr_2O_3 от температуры вблизи точки фазового перехода. Представленные данные соответствуют интервалу температур $T_N \pm 25$ К. По нашим данным можно отметить, что сингулярная часть теплоемкости практически не отличалась от базовой при температурах, большей или меньшей T_N на 50 К.

Температурная зависимость теплоемкости Cr_2O_3 вблизи T_N представлена на рис. 2.

При изучении критических свойств большое значение имеет правильное определение критической температуры. Как правило, критическая температура не совпадает с максимумами теплоемкости C и магнитной восприимчивости χ [16]. К тому же необходимо иметь в виду, что в силу разных причин каждый конкретный образец имеет свою "критическую" температуру. Вследствие это-

Таблица 1. Результаты аппроксимации данных теплоемкости без учета коррекции к скейлингу

Аппроксимация	A1	A2	A3	A4
t_{\max}	$8.0 \cdot 10^{-3}$	$5.0 \cdot 10^{-3}$	$3.0 \cdot 10^{-3}$	$8.0 \cdot 10^{-4}$
$t_{\min} (T < T_N)$	$1.85 \cdot 10^{-4}$	$1.85 \cdot 10^{-4}$	$1.85 \cdot 10^{-4}$	$1.85 \cdot 10^{-4}$
$t_{\min} (T > T_N)$	$6.5 \cdot 10^{-6}$	$6.5 \cdot 10^{-6}$	$6.5 \cdot 10^{-6}$	$1.0 \cdot 10^{-6}$
T_N, K	306.716	306.716	306.716	306.716
α	-0.02 ± 0.02	-0.04 ± 0.02	-0.14 ± 0.02	0.05 ± 0.02
$A', \text{J/mol}\cdot\text{K}$	-5.8	-6.45	-5.09	5.41
$A, \text{J/mol}\cdot\text{K}$	-5.1	-5.39	-8.45	5.69
$E, \text{J/mol}\cdot\text{K}$	-166.0	154.7	148	149.1
$B, \text{J/mol}\cdot\text{K}$	197.1	186.3	167	174.6
$B', \text{J/mol}\cdot\text{K}$	176.3	169.0	163.3	170.2
A/A'	1.13 ± 0.06	1.27 ± 0.06	1.66	0.96
R	142	121	71.78	49.4

го очень часто результаты расчетов критических параметров, в которых $T_c(T_N)$ определяется по максимумам C и/или χ , дают неправильную картину критического поведения.

Для определения T_c мы исходили из предсказания статического скейлинга о равенстве $\alpha = \alpha'$. В аппроксимирующем выражении выбор T_N осуществлялся вблизи максимума теплоемкости таким образом, чтобы при фиксированных значениях t_{\max} и t_{\min} значения α и α' в пределах погрешности совпадали при минимальных величинах суммарного среднеквадратичного отклонения R . Аппроксимация критического поведения теплоемкости осуществлялась с помощью нелинейного метода наименьших квадратов. При этом в качестве t_{\max} использовалось значение $3.0 \cdot 10^{-3}$, а в качестве t_{\min} — величины $6 \cdot 10^{-6}$ и $1.85 \cdot 10^{-4}$ при $T > T_N$ и $T < T_N$ соответственно. Выбор именно таких параметров был

обусловлен тем, что в данном случае численное значение $\alpha = -0.10 \pm 0.02$ было ближе всего к теоретически предсказанной оценке $\alpha = -0.12$ [16,17] для изотропных магнетиков (см. табл. 2, аппроксимация 7 (A7)).

Найденное таким образом значение температуры $T = T_N = 306.716 \text{ K}$ использовалось нами в качестве критического. При последующих аппроксимациях нами варьировались лишь значения t_{\min} и t_{\max} . При этом одновременно обе эти величины менялись лишь в двух случаях (табл. 1, A4 и табл. 2, A8). Такой подход позволяет уловить закономерности изменения рассчитываемых параметров, чего нельзя сказать о результатах, представленных в работах [9,10]. Отметим еще, что вблизи критической точки, где наблюдаются различные эффекты "округления" (рис. 2), при аппроксимации данных нами не учитывались точки, лежащие в интервале $T_N \pm 30 \text{ mK}$, так как по нашим данным эти эффекты приходятся на область 60 mK вблизи T_N .

Для аппроксимации критического поведения теплоемкости в работах [9,10] использовались следующие выражения

$$C_p = \frac{A}{\alpha} |t|^{-\alpha} + B + Et, \quad (1)$$

$$C_p = \frac{A}{\alpha} |t|^{-\alpha} (1 + D|t|^x) + B + Et, \quad (2)$$

где α , A , D , B , E — подгоночные параметры при $T > T_N$. Эти параметры со знаком "штрих" относятся к случаю $T < T_N$. α , A и D — соответственно критический индекс теплоемкости, критическая амплитуда и амплитуда коррекции к скейлингу. Соотношения (1) и (2) использовались нами при обработке данных наших экспериментов.

Результаты, полученные при аппроксимации данных на основе выражения (1), представлены в табл. 1. При аппроксимации в низкотемпературной фазе мы пользовались предсказанием статического скейлинга $\alpha = \alpha'$. При использовании выражения (1) подгоночными параметрами при $T > T_N$ являлись A , α , B , E , а при $T < T_N$ полагалось $\alpha = \alpha'$ и $E = E'$. Полученные

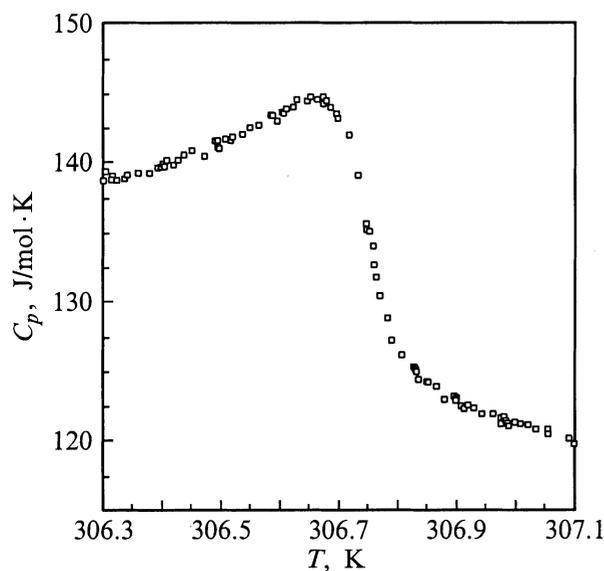


Рис. 2. Теплоемкость антиферромагнетика Cr_2O_3 вблизи критической температуры.

Таблица 2. Результаты аппроксимации данных теплоемкости с учетом коррекции к скейлингу

Аппроксимация	A5	A6	A7	A8	A9	A10
t_{\max}	$8.0 \cdot 10^{-3}$	$5.0 \cdot 10^{-3}$	$3.0 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$8.0 \cdot 10^{-4}$
$t_{\min} (T < T_N)$	$1.85 \cdot 10^{-4}$	$1.85 \cdot 10^{-4}$	$1.85 \cdot 10^{-4}$	$1.85 \cdot 10^{-4}$	$1.85 \cdot 10^{-3}$	$1.85 \cdot 10^{-4}$
$t_{\min} (T > T_N)$	$6.5 \cdot 10^{-6}$	$6.5 \cdot 10^{-6}$	$6.5 \cdot 10^{-6}$	$3.0 \cdot 10^{-6}$	$1.0 \cdot 10^{-6}$	$1.0 \cdot 10^{-6}$
T_N, K	306.716	306.716	306.716	306.716	306.716	306.716
α	-0.03 ± 0.02	-0.06 ± 0.02	-0.10 ± 0.02	0.02	0.08 ± 0.02	0.09 ± 0.02
$A', J/mol \cdot K$	-2.89	-3.51	-9.19	2.17	5.57	5.68
$A, J/mol \cdot K$	-3.49	-4.43	-10.94	1.72	2.26	2.33
$D', J/mol \cdot K$	49.9	38.2	19.3	-1.3	14.3	19.1
$D, J/mol \cdot K$	2.65	2.36	2.1	-2.3	1.2	1.10
$E, J/mol \cdot K$	127.0	102.7	97.1	57.8	68.1	53.4
$B, J/mol \cdot K$	214.1	228	231.4	244.2	243.3	247.8
A/A'	1.21	1.26 ± 0.06	1.30 ± 0.06	0.79	0.41 ± 0.06	0.41 ± 0.06
R	135.8	105.3	84.0	51.3	53.9	47.3

значения критического индекса α в аппроксимациях A1, A2, A3 имеют отрицательных знак, характерный для гейзенберговских магнетиков, хотя эти значения по абсолютной величине не согласуются с теоретической оценкой из модели Гейзенберга $\alpha = -0.126$ [17,18]. Из этих данных следует, что величина α меняется в сторону сближения с теоретически предсказанной при уменьшении значения верхней границы t_{\max} интервала аппроксимации. Отношение критических амплитуд A/A' в аппроксимациях A1 и A2 также несколько меньше теоретически предсказанного для модели Гейзенберга значения $A/A' = 1.52$ [4,5]. Но при значении t_{\max} , принятом для аппроксимации A3, отношение критических амплитуд A/A' уже больше теоретической оценки, а значение индекса $\alpha = -0.14 \pm 0.02$ весьма близко к теоретическому значению $\alpha = -0.126$ [17,18].

В табл. 2 представлены результаты, полученные при обработке тех же данных на основе выражения (2), т.е. с учетом коррекции к скейлингу. Значения критического индекса α и отношение A/A' в тех же интервалах приведенных температур (A5, A6, A7) в этом случае несколько ближе к теоретической оценке. А наиболее близкое к теоретической оценке значение $\alpha = -0.10$ практически совпадает с ней в пределах погрешности. При этом отношение критических амплитуд A/A' все еще несколько меньше теоретического значения.

Во всех рассмотренных до сих пор аппроксимациях как без коррекции (A1, A2, A3), так и с коррекцией (A5, A6, A7) с скейлингу не наблюдается кроссовер. Кроссовер от гейзенберговского критического поведения к изинговскому для Cr_2O_3 ожидается при $t \approx 1.46 \cdot 10^{-3}$. Достаточно хорошо выраженные признаки кроссовера наблюдаются как при изменении t_{\min} в сторону сближения с T_N , так и при смещении всего интервала аппроксимации. Об этом свидетельствуют данные, представленные в табл. 1 (A4) и табл. 2 (A8, A9, A10). Отметим, что в том случае, когда коррекция к скейлингу не учитывается (табл. 1, A4), хотя и проявляется

изинговский характер критического поведения, значение критического индекса $\alpha = 0.05$ не согласуется с теоретически предсказанным значением $\alpha = +0.109$ [17,18]. Особенности возникновения и развития кроссовера хорошо наблюдаются с помощью данных, представленных в табл. 2 (A8, A9, A10). Из этих данных видно, что кроссовер начинает проявляться при уменьшении t_{\min} (A8). Последующее уменьшение t_{\min} приводит к значительному сближению величины $\alpha = 0.08$ с теоретической оценкой (A9). Дальнейшее уменьшение значения верхней границы интервала наблюдения t_{\max} до $8.0 \cdot 10^{-4}$ практически не изменяет величину α .

Следует отметить, что такой подход, когда из трех параметров t_{\max} , t_{\min} и T_N , которые могут влиять на значения критических параметров, фиксируются два, а третий параметр варьируется, позволяет понять закономерности изменения тех или иных величин.

Отметим также, что серия экспериментов, выполненных при варьировании критической температуры в пределах $T_N \pm 0.03$, меняет значения всех универсальных критических параметров лишь в пределах погрешностей, указанных в табл. 1 и 2 для соответствующих величин. Полученные нами значения универсальных критических параметров достаточно хорошо согласуются с теоретическими предсказаниями или совпадают с ними в пределах погрешности. Эти результаты позволяют понять закономерности, связанные с поведением одного из самых трудно исследуемых в критической области термодинамических параметров — теплоемкости антиферромагнетика Cr_2O_3 . Некоторые расхождения могут быть связаны с погрешностями эксперимента, неточностью определения критической температуры T_N , а также с методикой обработки данных.

Авторы выражают благодарность И.К. Камиллову, Х.К. Алиеву и А.Б. Батдалову за полезные обсуждения и содействие при выполнении данного исследования.

Список литературы

- [1] А.З. Паташинский, В.Л. Покровский. Флуктуационная теория фазовых переходов. Наука, М. (1982). 381 с.
- [2] Г. Стенли. Фазовые переходы и критические явления. Мир, М. (1973). 419 с.
- [3] Ш. Ма. Современная теория критических явлений. Мир, М. (1980). 289 с.
- [4] И.К. Камиллов, Х.К. Алиев. Статические критические явления в магнитоупорядоченных кристаллах. Изд-во ДНЦ РАН, Махачкала (1993). 197 с.
- [5] А.Н. Васильев. Квантовонолевая ренормгруппа в теории критического поведения в стохастической динамике. Изд-во ПИЯФ, СПб (1998). 774 с.
- [6] T. Riste, A. Wanic. Phys. Lett. **16**, 231 (1965).
- [7] E. Fisher, G. Gorodetsky, S. Shtrikman. J. Phys. (Paris) **32**, C1-650 (1971).
- [8] A. Bachellerie, C.H. Frenois. J. Phys. (Paris) **35**, 30 (1974).
- [9] R.H. Bruce, D.S. Cannell. Phys. Rev. **B15**, 9, 4451 (1977).
- [10] M. Marinelli, F. Mercury, U. Zamit, R. Pizzoferrati, F. Scudieri. Phys. Rev. **B49**, 14, 9523 (1994).
- [11] E.J. Samuelsen, M.T. Hutchings, G. Shirane. Physica **48**, 1, 13 (1970).
- [12] S. Foner. Phys. Rev. **130**, 1, 183 (1963).
- [13] J.O. Artman, J.C. Murphy, S. Foner. Phys. Rev. **138**, 3A, 912 (1965).
- [14] Ш.Б. Абдулвагидов, Г.М. Шахшаев, И.К. Камиллов. ПТЭ 5, 134 (1996).
- [15] HEAT-MASTER®©1990–1999 Sh.B. Abdulvagidov, Makhachkala. Compiled in *Microsoft® QuickBASIC®*.
- [16] С.В. Вонсовский. Магнетизм. Наука, М. (1971). 1032 с.
- [17] J.J.C. Le Guillou, J. Zinn-Justin. J. Phys. Lett. **46**, L137 (1985).
- [18] S.A. Antonenko, A.I. Sokolov. Phys. Rev. **B51**, 3, 1894 (1995).