

## КРИТИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ СИСТЕМЫ С ИЗОТРОПНЫМ МНОГОКОМПОНЕНТНЫМ ПАРАМЕТРОМ ПОРЯДКА

*Л.М. Хриплович*

Экспериментально определены критические показатели теплоемкости вблизи точки Нееля  $T_N$  для системы с изотропным четырехкомпонентным параметром порядка ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ). Показано, что лишь для  $R > T_N$  экспериментальное  $\alpha$  согласуется со значением, которое получается в методе ренорм-группы с использованием  $\epsilon$ -разложения.

Проверка предсказаний развитой изотропной теории для систем с многокомпонентным параметром порядка <sup>1</sup> затруднена тем, что сама многокомпонентность, как правило, формируется кристаллической анизотропией, а потому кристаллическая анизотропия, наряду с размерностью пространства, определяет значения критических показателей. В этом отношении антиферромагнитный фазовый переход в  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , в котором многокомпонентность параметра порядка не связана с кристаллической анизотропией, может служить „модельным” для исследования изотропной теории фазовых переходов.

$\text{Co}_3\text{O}_4$  является нормальной шпинелью со структурной формулой  $\text{Co}^{2+} [\text{Co}_2^{3+}] \text{O}_4$ , причем отличный от нуля момент имеют только ионы  $\text{Co}^{2+}$ . Ионы  $\text{Co}^{2+}$  образуют структуру алмаза, которая описывается ГЦК решеткой. Структура и заполнение орбиталей иона  $\text{Co}^{2+}$  в тетраэдрическом поле также проанализированы в работе <sup>2</sup>. Как было показано в <sup>3</sup>, антиферромагнитное упорядочение спинов  $\text{Co}^{2+}$  характеризуется четырехкомпонентным параметром порядка. Важно отметить, что размерность упорядочивающегося момента здесь не связана с направлениями кристаллической анизотропии.

Согласно методу ренормализационной группы, при аппроксимации температурной зависимости теплоемкости в области перехода степенным законом

$$(C_p - C_r) / T = A + B\tau^{-\alpha} \quad (1)$$

критический показатель, рассчитанный с помощью  $\epsilon$ -разложения с точностью до  $\epsilon^3$ , в этом случае равен  $\alpha = -0,10$ .

Для экспериментальной проверки полученных теоретических предсказаний методом вакуумной адиабатической калориметрии измерена теплоемкость образца  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Исследованный поликристаллический образец получен методом химической транспортной реакции в Центральном институте физики твердого тела и материаловедения АН ГДР. Препарат рентгенографически однофазен; весовой состав соответствует  $\text{Co}_x\text{O}_x$ , где  $x = 1,332_0 - 1,333_0$ ; содержание примесей —  $\sim 10^{-6}$  ат. %.

Измерения теплоемкости выполнены от 5,1 до 307,34 К в 131 экспериментальной точке, средний разброс которых менялся от 0,66% в интервале 5,1 – 13 К до 0,14% при 13 – 30 К, 0,37% при 30 – 60 К и 0,03% при 60 – 307,34 К. На кривой  $C_p(T)$  при  $\sim 30$  К (рис.1) обнаружен резко выраженный пик, положение которого совпадает с максимумом произвольной магнитной восприимчивости нашего образца. Магнитная восприимчивость была измерена методом Фарадея в интервале 4,3 – 300 К в поле до 10 кЭ. Отсутствие признаков, характерных для фазового перехода первого рода, контролировалось с помощью термограмм. Гистерезиса  $C_p(T)$  вблизи точки Нееля  $T_N$  не обнаружено (в пределах точности определения  $\sim 0,05$  К). Это позволило регулярную составляющую теплоемкости  $C_r$  представить единой комбинацией функций Дебая – Эйнштейна. От 70 до 300 К, т.е. во всем температурном интервале измерений, где теплоемкость не искажена фазовым переходом, такая комбинация функций совпадает с  $C_p(T)$  с точностью не хуже  $\pm 1\%$ . Величина  $C_p$  вблизи  $T_N$  составляет  $\sim 1000\%$  от  $C_r$ .

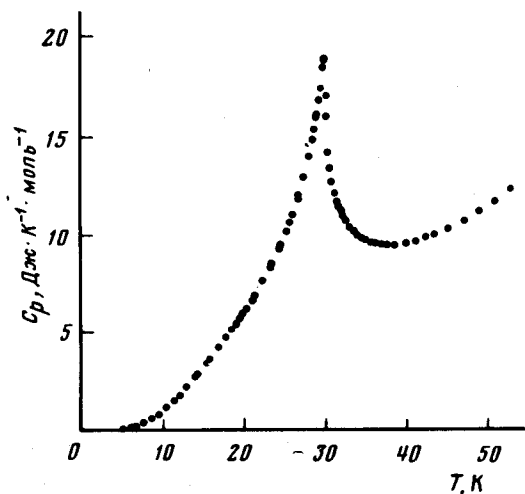


Рис. 1

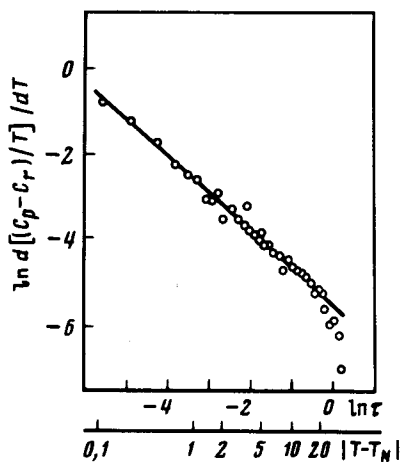


Рис. 2

Рис. 1. Экспериментальные значения теплоемкости  $Co_3O_4$  вблизи точки Нееля

Рис. 2. Зависимость  $\ln d[(C_p - C_r)/T]/dT$  от  $\ln \tau$  для  $T > T_N$  в предположении, что  $T_N = 29,93$  К

Аппроксимация экспериментальных данных зависимостью (1) приводит к значениям  $a = -(0,11 \pm 0,02)$  и  $\alpha' = -(0,18 \pm 0,06)$ , выше и ниже  $T_N$  соответственно. Полученные значения температуры Нееля равны  $T_N = (29,93 \pm 0,03)$  К и  $T_N = (30,09 \pm 0,26)$  К, что совпадает с положением максимума на кривой теплоемкости. Температурные интервалы, в которых существуют устойчивые решения по  $a$  и  $T_N$ , определялись варьированием числа точек, включаемых в обработку, на границах: при  $T < T_N$   $0,34 \geq \tau \geq 1,8 \cdot 10^{-2}$  и при  $T > T_N$   $0,43 \cdot 10^{-2} \leq \tau \leq 0,69$ . Кроме того, для области  $T > T_N$  определены величины  $a$  и  $T_N$  с использованием экспериментальных точек, принадлежащих интервалу  $0,51 \cdot 10^{-2} \leq \tau \leq 0,2$ . Полученные результаты подтвердили существование устойчивого решения по  $a$  и  $T_N$  во всем интервале до  $\tau = 0,69$ , что проиллюстрировано рис. 2. Адекватность аппроксимации исследовалась по анализу остатков. Анализ остатков, а также определение границ областей устойчивого решения и доверительных интервалов параметров проводились с использованием критерия Фишера с 95%-ной статистической надежностью<sup>5</sup>. Указанные выше доверительные интервалы параметров отражают разброс экспериментальных точек и соответствие их закону (1). Учет погрешности определения  $C_r$  приводит к незначительному расширению доверительных ин-

тервалов. Например, с учетом и этого дополнительного обстоятельства при  $T < T_N$   $\alpha' \approx = -(0,18 \pm 0,08)$  и  $T_N' = (30,09 \pm 0,28)$  К, также с доверительной вероятностью 0,95.

Таким образом, теоретическое значение  $\alpha = -0,10$ , которое соответствует классическому четырехмерному параметру порядка в изотропной модели и получается с помощью  $\epsilon$ -разложения с точностью до  $\epsilon^3$ , находится в хорошем согласии с экспериментальным значением  $\alpha = -(0,11 \pm 0,02)$ . Однако необходимо подчеркнуть полученное расхождение между экспериментально наблюдаемыми величинами  $\alpha$  выше и ниже перехода, что не согласуется с общепринятой теорией. В связи с этим желательны дальнейшие теоретические исследования, посвященные описанию полученного критического поведения.

В заключение автор считает необходимым выразить глубокую благодарность Е.В.Холопову, без участия которого данная работа не была бы осуществлена, а также В.Г.Бессергенову за любезное предоставление программы анализа адекватности аппроксимации.

#### Литература

1. Вильсон К., Когут Дж. Ренормализационная группа и  $\alpha$ -разложение. М.: Мир, 1975.
2. Roth W. L. J. Phys. Chem. Solids, 1964, 25, 1.
3. Икорский В.Н., Пауков И.Е., Холопов Е.В., Хрипович Л.М. Тезисы докладов 21-го Всесоюзного совещания по физике низких температур. Харьков, 1980, 163.
4. Хрипович Л.М. Опперман Г., Пауков И.Е. ЖФХ, 1979, 53, 1608.
5. Химмельблау Д. Анализ процессов статистическими методами. М.; Мир, 1973.

Институт неорганической химии  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
9 августа 1982 г.