

сообщения  
объединенного  
института  
ядерных  
исследований  
Дубна

P17-94-428

В.В.Нитц

«СУПЕРКРИТИЧЕСКАЯ» ТОЧКА  
НА ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЕ ГЕМАТИТА  
ВО ВНЕШНЕМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

1994

«Суперкритическая» точка на фазовой диаграмме гематита  
во внешнем магнитном поле

Представлены расчеты фазовой диаграммы, связанной с ориентационными переходами гематита ( $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) при температуре ниже точки Морина в магнитном поле, перпендикулярном оси второго порядка. При изменении первой константы анизотропии, соответствующем уменьшению температуры, фазовая диаграмма, содержащая фазовый переход первого рода, трансформируется в диаграмму с двумя трикритическими и одной критической точками. При определенной температуре ( $\sim 180$  K) эти точки сходятся в одну, «суперкритическую» точку, объединяющую свойства критической и трикритической точек.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики им. И.М.Франка ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 1994

Перевод автора

Nietz V.V.

P17-94-428

«Supercritical» Point on Hematite Phase Diagram  
in External Magnetic Field

Calculation of a phase diagram, connected with the orientation transitions of hematite ( $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) at a temperature lower than a Morin point in the external magnetic field, normal to the second order axis is represented. At the change of a first anisotropy constant, corresponding to a decrease of temperature, the phase diagram with the first order phase transition is transformed into the diagram with two tricritical and one critical points. At a definite temperature ( $\sim 180$  K) these points meet together into one «supercritical» point. This point combines the properties of critical and tricritical points.

The investigation has been performed at the Frank Laboratory of Neutron Physics, JINR.

Поведение гематита ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) в магнитном поле, связанное с ориентационными фазовыми переходами, изучалось в многочисленных теоретических и экспериментальных работах. В основном известны фазовые диаграммы в случаях, когда поле параллельно одному из трех симметричных направлений в кристалле (ось третьего порядка, ось второго порядка и направление, перпендикулярное этим осям). Исходя из качественных соображений были построены фазовые диаграммы при наличии двух из отмеченных координатных компонент магнитного поля<sup>1,2/</sup>. Однако численные расчеты с конкретными значениями параметров, известными для гематита, позволили в данной работе обнаружить особенности, которые, по мнению автора, не известны в других случаях фазовых переходов.

Проанализирован термодинамический потенциал<sup>3/</sup>:

$$F = \frac{A}{2}l^2 + \frac{C}{4}l^4 + \frac{B}{2}m^2 + \frac{D}{2}(\mathbf{l}m)^2 - \frac{a}{2}l_z^2 - \frac{g}{4}l_z^4 + \beta(l_x m_x - l_y m_y) - (mH) \quad (1)$$

в магнитном поле ( $H_y, H_z$ ) (ось  $z$  направлена по ромбоэдрической оси кристалла, ось  $x$  - по оси второго порядка). При этом пренебрегалось инвариантами

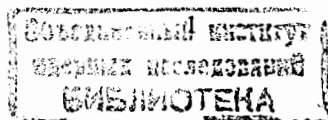
$$\frac{d}{2i} \left[ (l_x + il_y)^3 - (l_x - il_y)^3 \right] l_z; \quad \frac{f}{2} \left[ (l_x + il_y)^3 + (l_x - il_y)^3 \right] m_z; \quad \frac{e}{2} \left[ (l_x + il_y)^6 + (l_x - il_y)^6 \right]$$

ввиду их малости. При температуре, достаточно удаленной от  $T_N$ , константа  $D$ , определяющая величину парапроцесса при действии поля вдоль вектора  $\mathbf{l}$ , существенно больше обменных констант  $A, B$  и  $C$ . Поэтому во всех обменных инвариантах можно положить  $l^2 = l_0^2 - m^2$ , где  $l_0^2(T)$  - квадрат вектора антиферромагнетизма ниже точки Морины в отсутствие поля. Для простоты примем  $l_0^2 = 1$ . В инвариантах необменного происхождения ввиду их относительной малости не учитывается изменение абсолютной величины вектора  $\mathbf{l}$ , т.е. вместо  $|\mathbf{l}|$  используется  $|\mathbf{l}_0|$ . Минимизируя при этих ограничениях выражение (1) по  $\mathbf{m}$ , получаем ( $\theta$  - угол между  $\mathbf{l}$  и осью  $z$ ,  $\varphi$  - угол между проекцией  $\mathbf{l}$  на базисную плоскость и осью  $x$ ):

$$F(\theta, \varphi) = \frac{a}{2} \cos^2 \theta - \frac{g}{4} \cos^4 \theta + \frac{1}{2G} \left[ \frac{D}{G+D} (H_y \sin \theta \sin \varphi + H_z \cos \theta)^2 + 2H_y \beta \sin \theta \cos \varphi - \beta^2 \sin^2 \theta - H_y^2 - H_z^2 \right], \quad (2)$$

где  $G = B - A - C$ .

Использованы следующие значения констант:  $\beta = 21 \cdot 10^3 \text{ Э}^{14/}$ ;  $G = 18.3 \cdot 10^6 \text{ Э}$  (исходя из значения  $\chi_{\perp}(\theta = \pi/2) = 1/G = 19.5 \cdot 10^{-6} \text{ эрг} / (\text{Гс} \cdot \text{Эт})^{15/}$ );



$D = 36 \cdot 10^9$  Э (используя значение  $\chi_{\parallel}(\theta = 0) = 1/(G + D) = 10^{-8}$  эрг / (Гс·Э·г), взятое из теории молекулярного поля);  $g = 120$  Э<sup>1/2</sup>.

Эти константы взаимодействия в рассматриваемой температурной области ниже точки Морина  $T_M = 260$  К мало изменяются по сравнению с константой анизотропии  $a$ , которая при повышении температуры уменьшается от  $208$  Э<sup>1/2</sup> до 0 вблизи точки Морина. Поэтому в расчетах варьируются только значения  $a$ .

Для определенности полагаем, что  $H_y > 0$ ,  $H_z > 0$ . В случае  $H_y = 0$  при возрастании  $H_z$  реализуется переход первого рода из начального состояния  $\theta = 0$  в состояние  $(\theta_2, \varphi_2) = (90^\circ, 180^\circ)$ . При наличии компоненты  $H_y$  с изменением поля значения  $(\theta_1, \varphi_1)$ , соответствующие начальному состоянию, изменяются, соответственно, в диапазонах  $[0, 90^\circ]$ ,  $[270^\circ, 180^\circ]$  и переход в состояние  $(\theta_2, \varphi_2)$  осуществляется как фазовый переход первого или второго рода, в зависимости от значения  $a$  и соотношения между компонентами поля.

Для нахождения точек лабильности, т.е. границ существования термодинамических минимумов, решается система уравнений:

$$\frac{\partial F}{\partial \theta} = 0, \quad (3a)$$

$$\frac{\partial F}{\partial \varphi} = 0, \quad (3b)$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \theta^2} \cdot \frac{\partial^2 F}{\partial \varphi^2} - \left( \frac{\partial^2 F}{\partial \theta \partial \varphi} \right)^2 = 0. \quad (3b)$$

Для фазового состояния  $(\theta_2, \varphi_2) = (90^\circ, 180^\circ)$  эта система сводится к уравнению окружности:

$$H_z^2 + \left[ H_y - \frac{1}{2} \left( \frac{aG - \beta^2}{\beta} - \frac{\beta(G + D)}{D} \right) \right]^2 = \frac{1}{4} \left( \frac{aG - \beta^2}{\beta} + \frac{\beta(G + D)}{D} \right)^2. \quad (4)$$

Для других возможных состояний находятся численные решения системы уравнений (3). Для нахождения точек фазового равновесия рассматривается уравнение

$$F(\theta_1, \varphi_1) = F(\theta_2, \varphi_2) \quad (5)$$

для двух состояний, удовлетворяющих уравнениям (3a), (3b), при условии, что для каждого из них выполняется неравенство

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \theta^2} \cdot \frac{\partial^2 F}{\partial \varphi^2} - \left( \frac{\partial^2 F}{\partial \theta \partial \varphi} \right)^2 > 0. \quad (6)$$

На рис.1 приведены результаты расчетов при  $a = 100$  Э. Показаны линия фазового равновесия, значения угла  $\theta_1$  в момент достижения равновесия, границы существования метастабильных состояний и соответствующие значения углов  $\theta_1$  и  $\varphi_1$ .

При увеличении  $a$ , что соответствует уменьшению температуры, область сосуществования фазовых состояний сужается. Например, на рис.2 представлена фазовая диаграмма при  $a = 145$  Э. Масштаб не позволяет увидеть, что касание линий лабильности здесь еще не достигнуто. Об этом свидетельствует поведение углов  $\theta_1$  и  $\varphi_1$ , которые не достигают своих предельных значений, соответствующих состоянию  $(\theta_2, \varphi_2)$ .

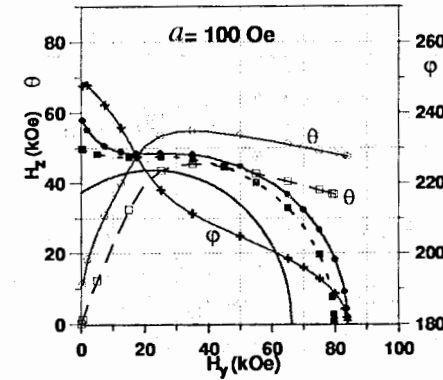


Рис.1 Фазовая диаграмма при  $a = 100$  Э. Обозначения (на этом и на последующих рисунках):  $\bullet$  - граница существования состояния  $(\theta_1, \varphi_1)$ ;  $\oplus$  - соответствующие значения угла  $\theta_1$ ;  $\opl�$  - соответствующие значения угла  $\varphi_1$ ;  $\text{---}$  - граница существования состояния  $(\theta_2, \varphi_2)$ ;  $\blacksquare$  - линия фазового равновесия для двух состояний;  $\square$  - соответствующие ей значения угла  $\theta_1$ .

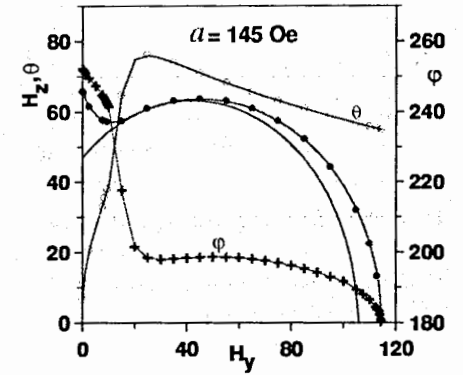


Рис.2 Фазовая диаграмма при  $a = 145$  Э. Во всем диапазоне значений  $H_y$  от 0 до  $106$  кЭ при изменении  $H_z$  происходит переход первого рода между состояниями  $(\theta_1, \varphi_1)$  и  $(\theta_2, \varphi_2) = (90^\circ, 180^\circ)$ .

На рис.3 показана фазовая диаграмма при предельном, низкотемпературном значении  $a = 208$  Э. На первый взгляд казалось бы, при сближении линий лабильности они должны перейти в касательные друг к другу, образуя при этом две расходящиеся вправо и влево, по мере увеличения  $a$ , трикритические точки. Но это действительно так только для "правой" трикритической точки  $T_1$ , соответствующей большим значениям  $H_y$ . Параметры этой точки (см. рис.4) при  $a = 208$  Э следующие:  $H_{yT_1} = 111$  кЭ,  $H_{zT_1} = 80.6$  кЭ.

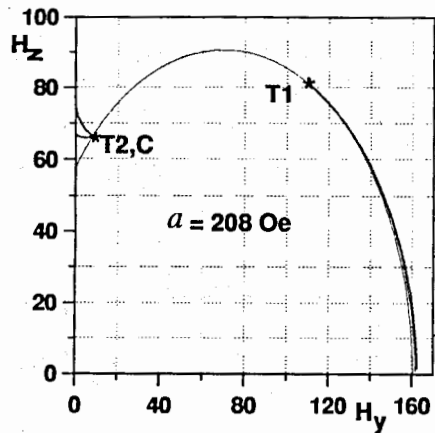


Рис.3 Фазовая диаграмма при  $a = 208$  Э. T1, T2 - трикритические точки, С - критическая точка. Между точками T1 и T2 - фазовый переход второго рода.

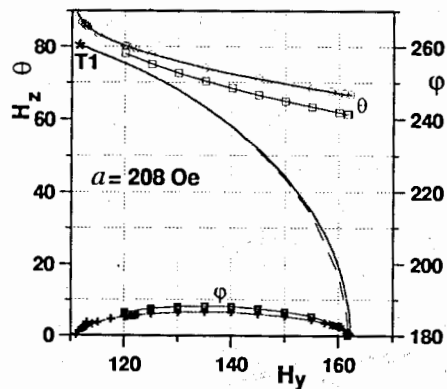


Рис.4 Часть фазовой диаграммы при  $a = 208$  Э, соответствующая большим значениям  $H_y$ . При  $H_y > 111$  кЭ имеем переход первого рода.

"Слева" ситуация значительно сложнее. На рис.5 и 6 в увеличенном масштабе показана соответствующая область фазовой диаграммы рисунка 3. Помимо двух основных состояний возникает третье возможное состояние,  $(\theta_3, \varphi_3)$ . Соответствующий этому состоянию минимум зарождается на отрезке (T2-C). Линия (m-s-C) является верхней границей существования минимума состояния  $(\theta_1, \varphi_1)$ , а на линии (n-T2-s-r) зарождается, при возрастании  $H_z$ , минимум состояния  $(\theta_2, \varphi_2) = (90^\circ, 180^\circ)$  и, следовательно, (T2-C-s) - это область сосуществования состояний  $(\theta_1, \varphi_1)$  и  $(\theta_3, \varphi_3)$ . На отрезке (F-C) выполняется условие равенства потенциалов этих состояний. Симметрии состояний  $(\theta_1, \varphi_1)$  и  $(\theta_3, \varphi_3)$  одинаковы. С - критическая точка фазового перехода первого рода между этими состояниями. На отрезке (T2-r) происходит фазовый переход второго рода между состояниями  $(\theta_3, \varphi_3)$  и  $(\theta_2, \varphi_2)$ , причем на участке (T2-F) состояние  $(\theta_3, \varphi_3)$  является метастабильным по отношению к  $(\theta_1, \varphi_1)$ . На отрезке (p-F) равны потенциалы состояний  $(\theta_1, \varphi_1)$  и  $(\theta_2, \varphi_2)$ .

Точка T2, в которой система уравнений (3) удовлетворяется для двух состояний,  $(\theta_2, \varphi_2)$  и  $(\theta_3, \varphi_3)$ , - не типичная для фазовых переходов трикритическая точка, т.к.

нет исходящей из нее линии равновесия двух реальных фазовых состояний, соответствующей переходу первого рода. Это связано с тем, что нет области сосуществования этих состояний; равенство потенциалов при  $(\theta_3, \varphi_3)$  и  $(\theta_2, \varphi_2)$  достигается, когда при  $(\theta_2, \varphi_2)$  потенциал максимален.

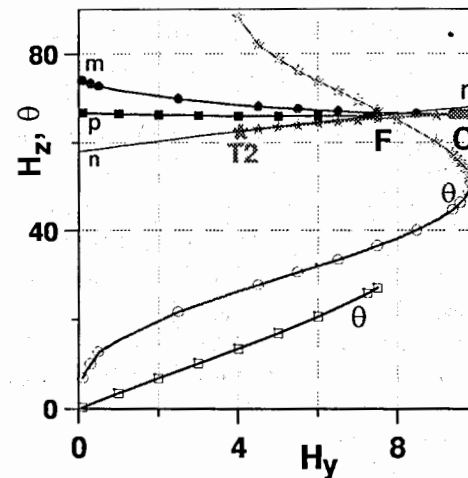


Рис.5 Часть фазовой диаграммы при  $a = 208$  Э, соответствующая малым значениям  $H_y$ . Нижняя кривая для угла  $\theta_1$  соответствует фазовому равновесию между состояниями  $(\theta_1, \varphi_1)$  и  $(\theta_2, \varphi_2)$ , следующая - точкам лабильности состояния  $(\theta_1, \varphi_1)$ , верхняя, обозначенная светлыми звездочками, - точкам лабильности состояния  $(\theta_3, \varphi_3)$ .

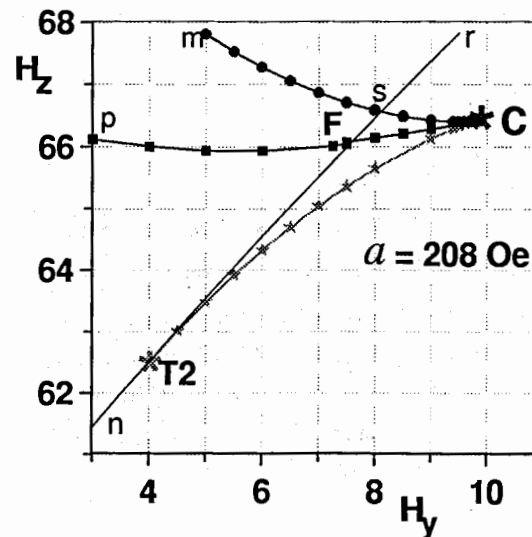


Рис.6 Часть фазовой диаграммы вблизи критической точки С (рис.5 - в увеличенном масштабе). Звездочками показана линия зарождения минимума состояния  $(\theta_3, \varphi_3)$ . В точке F равны потенциалы всех трех состояний. При этом  $\theta_1 = 27.1^\circ$  (см. рис.5),  $\theta_3 = 90^\circ$ .

Чтобы независимым образом удостовериться в том, что состояние  $(\theta_3, \varphi_3)$  и связанное с ним усложнение фазовой диаграммы не является результатом некорректного решения дифференциальных уравнений, на рис.7 приведен потенциал  $F(\theta, \varphi)$  при значениях:  $a = 200$  Э,  $g = 120$  Э,  $H_y = 8.9 \cdot 10^3$  Э,  $H_z = 65.084 \cdot 10^3$  Э, соответствующих области сосуществования состояний  $(\theta_1, \varphi_1)$  и  $(\theta_3, \varphi_3)$ . Два минимума соответствуют рассматриваемым состояниям, а значения  $(\theta_2, \varphi_2) = (90^\circ, 180^\circ)$  соответствует седловая точка с потенциалом, превышающим значения в минимумах.

При уменьшении  $a$ , что соответствует увеличению температуры, все три критические точки (С, T1 и T2) сближаются и при  $a = 156$  Э сливаются в одну, "суперкритическую" точку (SC). Согласно результатам работы<sup>16)</sup>, это значение  $a$  соответствует температуре около 180 К. На рис.8 показана фазовая диаграмма при  $a = 156$  Э вместе с зависимостями углов  $\theta_1$  и  $\varphi_1$  в момент исчезновения соответствующего метастабильного состояния. Точка SC, удовлетворяющая системе уравнений (3), (5), объединяет в себе свойства критической и трикритической точек. При дальнейшем увеличении температуры на фазовой диаграмме остается только переход первого рода, как на рис.1 и 2.

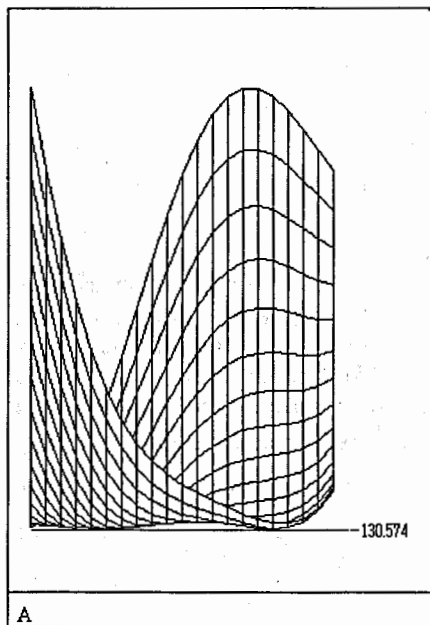


Рис.7 Потенциал  $F(\theta, \varphi)$  в области сосуществования состояний  $(\theta_2, \varphi_2)$  и  $(\theta_3, \varphi_3)$ . Ось  $\varphi$  перпендикулярна плоскости рисунка, при этом  $\varphi$  изменяется от  $180^\circ$  до  $255^\circ$  с шагом  $5^\circ$ . Величина  $\theta$  изменяется от  $20^\circ$  (правый край диаграммы) до  $90^\circ$  с шагом  $3.5^\circ$ .

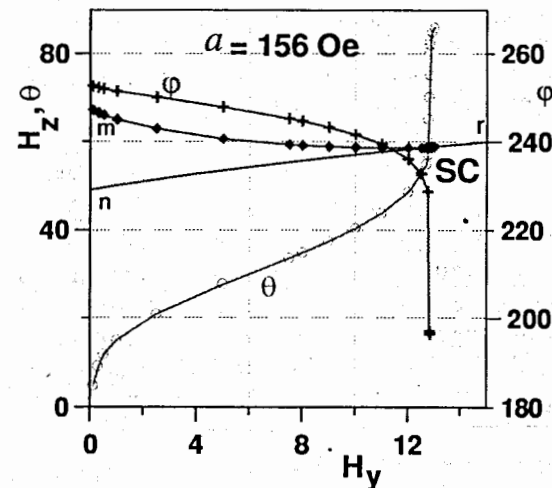


Рис.8 Фазовая диаграмма при  $a = 156$  Э. SC - суперкритическая точка, в которую "сошлись" точки T1, T2, С и F при увеличении температуры.

Отметим, что уменьшение величины  $D$  на порядок, что превышает неопределенность, связанную с измерением продольной восприимчивости, не приводит к существенному смещению "суперкритической" точки. Наибольшая неопределенность связана с инвариантом  $bm_z^2/2$ , который не учитывался в расчетах. Исходя из значения  $\chi_{||} (\theta = \pi/2) = 1/(G + b) = 17.5 \cdot 10^{-6}$  эрг / (Гс·Эг)<sup>15)</sup>, величина  $b = 1.8 \cdot 10^6$  Э. Оценки показывают, что учет этого инварианта может привести к смещению "суперкритической" точки в сторону увеличения температуры в пределах  $10^\circ$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. М.Баланда, В.В.Нитц, ОИЯИ, P14-7974, P14-7986, Дубна, 1974.
2. М.Баланда, В.В.Нитц, Proceedings of the International Conference of Magnetism, August, 1973, Moscow, "Nauka", vol. V, p.290, 1974.
3. И.Е.Дзялошинский, ЖЭТФ, 32, 1547, 1957.
4. L.Neel, R.Pauthenet, C.R.Acad.Sci., Paris, 234, 2172, 1952.
5. Т.Канeko, S.Abe, J.Phys.Soc.Japan, 20, 2001, 1965.
6. I.S.Jacobs, R.A.Beyerlein, S.Foner, J.P.Remcika, Intern.Journ.Magnetism, 1, 193, 1971.

Рукопись поступила в издательский отдел  
1 ноября 1994 года.