

ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ $Co_{1-x}Cu_xCr_2S_4$ В ОКРЕСТНОСТИ МАГНИТНОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

Э.А. ЭЙВАЗОВ, Э.В. НАСИРОВ, Я.Н. АББАСОВ, А.Ф. САФАРОВ, В.И. ГУСЕЙНОВ

*Азербайджанский Государственный Педагогический Университет им. Н.Туси
г.Баку, ул. У. Гаджибекова, 34*

В настоящей работе экспериментально исследовано поведение коэффициента теплового расширения (КТР) ферромагнитной системы $Co_{1-x}Cu_xCr_2S_4$ вблизи T_c и обнаружен положительный скачок КТР. На основе термодинамического анализа установлено, что причиной указанной аномалии является наличие отрицательной магнитострикции в $Co_{1-x}Cu_xCr_2S_4$.

В работе также впервые оценены температура Дебая и коэффициент давления точки Кюри для исследованной системы.

Исследование тепловых свойств магнитных материалов в связи с наличием в них электронной, магнитной и фононной подсистем представляет определенный научный и практический интерес.

Такие исследования, в частности, позволяют судить о возможной корреляции между подсистемами и выявить роль обменного взаимодействия в аномальных изменениях тепловых свойств при магнитном фазовом переходе. В плане сказанного особый интерес представляет тепловое расширение магнитных материалов, так как оно при магнитном фазовом переходе очень существенно зависит от магнитных параметров. Имеющиеся в литературе экспериментальные результаты по тепловому расширению вблизи магнитного фазового перехода противоречивы и отчасти не согласуются с правилом Грюнайзена [1]. Согласно этому правилу, коэффициент теплового расширения твердых тел (α_v) в общем случае пропорционален скорости возрастания тепловой энергии с температурой, то есть теплоемкости C_v

$$\alpha_v = \frac{k\gamma}{3V} C_v, \quad (1)$$

где $K = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ - изотермическая сжимаемость,

$\gamma = -\frac{\partial \ln \theta_D}{\partial \ln V}$ - параметр Грюнайзена и V -молярный

объем. Согласно (1), температурный ход $\alpha_v = \alpha_v(T)$ однозначно должен определяться температурной зависимостью $C_v = C_v(T)$. Однако, во многих магнитных материалах такая связь не наблюдается. Так например, если на температурной зависимости $\alpha_v = \alpha_v(T)$ никеля вблизи T_c наблюдается сильный "выброс" вверх (положительная аномалия), на аналогичной зависимости для пермолайного сплава вблизи T_c имеет место "выброс" вниз (отрицательная аномалия), в то время как в обоих случаях теплоемкость при T_c имеет "выброс" вверх [2].

Хотя в литературе имеются некоторые исследования по α_v шпинелей [3-5], применительно к хромовым халькошпинелям тепловое расширение в области магнитного фазового перехода не исследовано. Поэтому целью настоящей работы является исследование коэффициента теплового расширения системы $Co_{1-x}Cu_xCr_2S_4$ вблизи температуры магнитного фазового перехода и выявление природы возможных аномалий α_v при $T \approx T_c$.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Коэффициент теплового расширения поликристаллической системы $Co_{1-x}Cu_xCr_2S_4$ ($x=0,1$ и $0,3$) был исследован высокотемпературным dilatометром ДКС-900 в интервале температур $T=300-430$ К. Режим синтеза и получения однородных и однофазных образцов, а также результаты по исследованию ряда физических свойств выбранной системы ранее нами приведены в работах [6,7]. В частности, нами было установлено, что $Co_{1-x}Cu_xCr_2S_4$ является ферромагнитной полупроводниковой системой и температура Кюри для $x=0,1$ и $0,3$, соответственно, равна 335 и 350 К.

Экспериментальные результаты по $\alpha_v = \alpha_v(T)$ приведены на рис. Как следует из рис., температурная зависимость коэффициента теплового расширения для состава $x=0,1$ и $0,3$ имеет одинаковый характер и при $T=T_c$ наблюдается положительный скачок ("выброс" вверх).

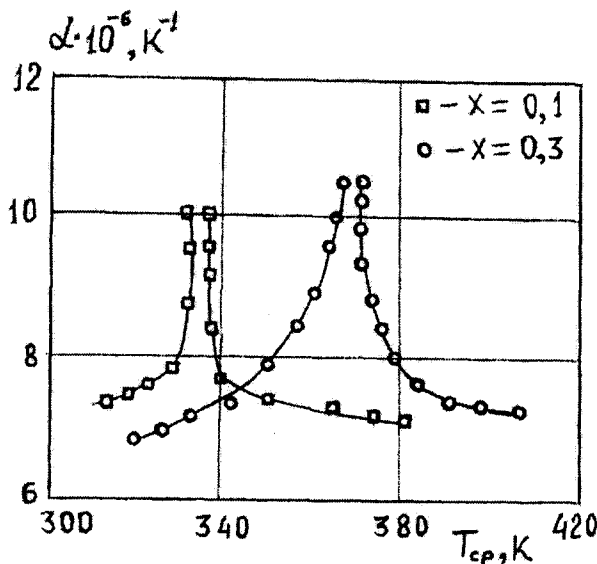


Рис. Температурная зависимость коэффициента теплового расширения для состава $x = 0,1; 0,3$.

Из-за отсутствия микроскопической теории теплового расширения магнитных материалов, полученные нами результаты качественно могут быть проанализированы на основе термодинамической теории фазовых переходов второго рода. Этот вопрос обстоятельно изложен в работе [8], согласно которой при магнитном фазовом переходе

де скачок коэффициента теплового расширения определяется следующим выражением:

$$\Delta\alpha = \alpha - \alpha_{TS} = \frac{1}{X_p} \left(\frac{\partial\lambda}{\partial H} \right) \left(\frac{\partial I_s}{\partial T} \right), \quad (2)$$

где $X_p = \left(\frac{I}{H} \right)$ - парамагнитная восприимчивость,

$\left(\frac{\partial I_s}{\partial T} \right)$ - нормальный коэффициент теплового расширения,

который имел бы место, если бы магнитное упорядочение отсутствовало и $(\partial\lambda/\partial H)$ - магнитострикция парапроцесса вблизи точки Кюри.

Как следует из (2), поведение $\Delta\alpha$ вблизи T_c определяется только магнитными величинами: парамагнитной восприимчивостью, магнитострикцией и температурной зависимостью намагниченности насыщения. Так как для магнитоупорядоченных материалов всегда $X_p > 0$ и $(\partial I_s/\partial T) < 0$, то знак $\Delta\alpha$ при этом однозначно будет определяться знаком магнитострикции: при $(\partial\lambda/\partial H) < 0$ и $(\partial\lambda/\partial H) > 0$ будем иметь, соответственно, положительный или отрицательный скачки коэффициента теплового расширения при $T \approx T_c$. Физически это связано с тем, что при магнитном фазовом переходе ферро- (ферри-) магнетик-парамагнетик спонтанная деформация решетки практически исчезает. С другой стороны, спонтанная деформация приводит к тому, что ферромагнетики с отрицательной магнитострикцией ниже точки Кюри, имеют несколько меньшие размеры, а с положительной - большие, чем соответствующие нормальному (без магнитного упорядочения) тепловому расширению. Вблизи точки Кюри, где исчезает самопроизвольная намагниченность и сопровождающая ее самопроизвольная деформация, с повышением температуры изменение результирующего расширения уменьшается или увеличивается по сравнению с ферромагнитным кристаллом. Поэтому в точке Кюри может наблюдаться максимум или минимум коэффициента теплового расширения.

Согласно рис., для $\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ при $T \approx T_c$ $\Delta\alpha > 0$, что, как следует из (2), может иметь место только при $(\partial\lambda/\partial H)_T < 0$. Следовательно, причиной обнаруженного нами положительного скачка коэффициента теплового расширения при магнитном фазовом переходе является наличие отрицательной магнитострикции в $\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$.

Следует отметить, что самопроизвольная деформация решетки ферромагнитного материала имеет обменную природу, и знак скачка коэффициента теплового расширения при магнитном фазовом переходе зависит от природы обмена. Связь между изменением обменной энергии и скачком коэффициента теплового расширения определяется следующим выражением [8]:

$$\frac{dJ}{da} \approx \frac{\Delta (\partial I_s / \partial T) H}{\Delta C_V} l T \Delta \alpha, \quad (3)$$

где a - параметр решетки при $I_s \neq 0$, l - линейный размер образца при температуре T и ΔC_V скачок теплоемкости

при $T \approx T_c$. Поскольку для магнитоупорядоченных материалов $(\partial I_s / \partial T) < 0$, $\Delta C_V > 0$ и, по нашим данным, в $\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ $\Delta\alpha > 0$, то из (3) следует, что $(dJ/da) < 0$, т.е. с увеличением межатомного расстояния обменная энергия уменьшается. Следовательно, в $\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ обмен носит косвенный, а не прямой характер.

Температурная зависимость коэффициента теплового расширения позволяет оценить, в частности, коэффициент давления точки Кюри (dT_c/dp) и температуру Дебая. Согласно [9]:

$$\frac{dT_c}{dp} = \frac{2}{E\alpha}, \quad (4)$$

где E - модуль Юнга. Так как для шпинелей $E \approx 3 \cdot 10^{11}$ н/м² [10] и в ферромагнитной области для $\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ $\alpha \approx 7 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹, то из (4) $(dT_c/dp) \approx 0,994 \cdot 10^{-6}$ К(н/м²)⁻¹. Это значение довольно хорошо согласуется с результатами [11], где рентгеновским методом был определен коэффициент давления для ряда хромовых халькошпинелей. Можно показать, что положительность коэффициента давления точки Кюри в нашем случае связана с наличием отрицательной магнитострикции в $\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$. Действительно, согласно [12]:

$$\frac{dT_c}{dp} = -\frac{2}{3} \omega_m \frac{\bar{S} + 1}{\bar{S}} \frac{1}{NK_B \bar{M}^2}, \quad (5)$$

где N - число магнитных ионов ($\text{Co}^{2+}, \text{Cr}^{3+}$) в единице объема, K_B - постоянная Больцмана, $\bar{M} = M_S(T) / M_S(0)$ - приведенная намагниченность насыщения, \bar{S} - эффективный спин и ω_m - спонтанная магнитострикция. Поскольку, согласно вышеприведенным нашим результатам, $\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ обладает отрицательной магнитострикцией ($\omega_m < 0$), и все величины, входящие в правую часть (5) положительны, то следует, что $(dT_c/dp) > 0$.

Температура Дебая (θ_D) нами была вычислена, исходя из формулы Линдемманна-Борелиуса-Грюнайзена [13]:

$$\theta_D \approx 19.3 + \left[\bar{A} \bar{V}_\alpha^{2/3} \alpha \right]^{-1/2}, \quad (6)$$

где \bar{A} - среднеквадратичный атомный вес, \bar{V}_α - среднеквадратичный атомный объем. Соответствующие результаты приведены в таблице.

T, K	θ_D , K	
	x = 0,1	x = 0,3
300	403	427
365	411	435
376	416	438

Как следует из таблицы, для обоих составов θ_D с увеличением температуры увеличивается, что является, вероятно, результатом увеличения энергии решетки с температурой. Действительно, поскольку собственная частота колебания атомов в кристалле определяется как

ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ $\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ В ОКРЕСТНОСТИ МАГНИТНОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

$$\nu = (2\pi)^{-1} \left[\left(\frac{1}{Nm} \right) \left(\frac{d^2 \varepsilon}{dr^2} \right)_{r=r_0} \right]^{1/2}$$

и максимальная дебаевская частота ν_{\max} приближенно совпадает с собственной частотой колебания атомов, то

$$\theta_D = \frac{h\nu_{\max}}{K} \equiv \frac{\hbar}{K} \sqrt{\frac{1}{Nm} \left(\frac{d^2 \varepsilon}{dr^2} \right)_{r=r_0}}, \quad (7)$$

где N - число атомов в решетке, m - приведенная масса атомов. Как следует из (7), произведение $\theta_D^2 \cdot m$ пропорционально второй производной энергии решетки по межатомному расстоянию. В первом приближении эту величину можно считать пропорциональной самой энергии решетки.

Отметим, что нами найденные значения θ_D являются приемлемыми, т.к. удовлетворительно согласуются с результатом авторов [12], где из рентгеновских данных "двухтемпературным методом" вычисленная температура Дебая для $\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ составила 380 К.

- | | |
|--|--|
| <p>[1] Ч. Киттель. Квантовая теория твердых тел. Изд. "Наука", М., 1967, с. 44.</p> <p>[2] С.М. Новикова. Тепловое расширение тел. Изд. "Наука", М., 1974, с. 214.</p> <p>[3] Л.М. Велиев, И.Г. Керимов, Н.Г. Алиев и др. В сб. "Тройные полупроводники и их применение". Кичинец, Изд. "Штинца", 1976, с. 125.</p> <p>[4] М.И. Алиев, Э.А. Эйвазов, А.Ф. Сафаров. ДАН Азерб. ССР, 1982, 38, 4.</p> <p>[5] Т. Камата, К. Ширакава, Т. Канеко. Phys J. Soc. Japan, 1982, 52, p. 1387.</p> <p>[6] Э.А. Эйвазов, А.Ф. Сафаров. ФТТ, 1982, 24, с. 631.</p> | <p>[7] E.A. Ejvazov, A.F. Safarov, A.O. Ismailov. Phys. Stat. Sol. (a) 110, K45, 1998.</p> <p>[8] К.П. Белов. Магнитные превращения. М., 1959 с.169.</p> <p>[9] С. Киттель. Phys. Rev., 1960, 2, p. 120.</p> <p>[10] У. Мэзон (ред.). Динамика решетки. Изд. "Мир" 1968, с. 50.</p> <p>[11] V.C. Srivastava. J.Appl. Phys., 1969, 40, p. 1017.</p> <p>[12] C.P. Bean, D.S. Rodbell. Phys. Rev., 1962, 126, p.104.</p> <p>[13] А.С. Охотин, А.С. Пушкарский, В.В. Горбачев. Теплофизические свойства полупроводников. М., Атомиздат., 1972, с. 115.</p> <p>[14] M. Gogolowicz, J. Ruzs, J. Warczewski, S. Juszczyk. J. Solid. Stat. Phys., 1986, 19, p. 7121.</p> |
|--|--|

D.Ə. Eyvazov, E.V. Nəsirov, Y.M. Abbasov, A.F. Səfərov, V.İ. Hüseyinov

MAQNİT FAZA KEÇİDİ ƏTRAFINDA $\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ -ÜN İSTİDƏN GENİŞLƏNMƏSİ

Hazırkı işdə ferromağnit sistemi $\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ün T_c ətrafında istidən genişlənmə əmsalı (İGƏ) təcrübi olaraq tədqiq edilmiş və İGƏ-nin müsbət sıçrayışı müşahidə olunmuşdur. Termodinamik təhlil nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, müşahidə olunan anomaliyanın səbəbi $\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ -də mənfi maqnitostriksiyanın olması ilə bağlıdır. İşdə həmçinin ilk dəfə olaraq tədqiq olunan sistem üçün Debye temperaturu və Küri nöqtəsinin təzyiq əmsalı qiymətləndirilmişdir.

E.A. Eyvazov, E.V. Nasirov, Y.N. Abbasov, A.F. Safarov, V.I. Husseinov

THERMAL EXPANSION $\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ IN THE MAGNETIC PHASE TRANSITION NEIGHBOURHOOD

The present research is focused on the behavior of thermal expansion efficiency (tee) of ferromagnetic system $\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ in the vicinity of T_c . The research discovered positive leap of tee. The thermodynamic analysis revealed that the reason of the above anomaly lies in the presence of negative magnetic field in $\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ are examined. For the first time the temperature of Debye and efficiency of pressure of Curie point for the system under research.