

ТЕПЛОЕМКОСТЬ СОЕДИНЕНИЙ $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Cl}_2$ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

М.О. Кострюкова

В работе измерена теплоемкость пяти соединений $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Cl}_2$ в области концентраций x от 0 до 0,7 между 2 и 27 К. В этих соединениях, исходными компонентами в которых являются слоистые антиферромагнетики с сильной конкурирующей анизотропией, исследуется фазовая диаграмма и особенности законов дисперсии спиновых волн.

В настоящей работе исследовалась теплоемкость соединений $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Cl}_2$ с концентрациями x между 0 и 0,7 в области температур от 2 до 27 К.

Слоистые антиферромагнетики FeCl_2 и CoCl_2 , обладают изоморфной кристаллической структурой $R3_d^5$ с близкими параметрами. Их смешанные соединения образуют твердые растворы замещения подобной же структуры. Гексагональные слои металлических ионов в них чередуются с двумя слоями ионов Cl , перпендикулярно плоскости слоя направлена главная ось симметрии c_3 .

Температуры антиферромагнитного перехода по калориметрическим данным составляют $T_N = 24,7$ К у CoCl_2 ¹ и $T_N = 23,5$ К у FeCl_2 ². Теплоемкость этих галогенидов исследовалась ранее при гелиевых температурах³.

В этих веществах ферромагнитное взаимодействие между ионами металла в слое существенно превосходит антиферромагнитное взаимодействие между слоями. При этом имеет место сильная анизотропия обменного взаимодействия и спины в CoCl_2 ориентированы в плоскости слоя, а у FeCl_2 направлены вдоль главной оси c_3 . Энергетическая щель в спектре спиновых волн FeCl_2 велика $\Delta/K_B \sim 25$ К⁴, того же порядка щель в высокочастотной ветви спектра CoCl_2 ⁴; в CoCl_2 и FeCl_2 проявляются свойства трехмерных антиферромагнети-

ков до достаточно высоких температур, так в CoCl_2 квадратичная зависимость намагниченности подрешеток имеет место до 14 K^5 .

Настоящая работа предпринята для выяснения картины упорядочения смешанных соединений $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Cl}_2$ и особенностей температурной зависимости магнитной теплоемкости.

Измерения теплоемкости выполнены для соединений $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Cl}_2$ с концентрациями I ($x = 0,08$), II ($x = 0,14$), III ($x = 0,51$), IV ($x = 0,59$) и V ($x = 0,70$).

Соединения готовились методом плавления смеси безводных галогенидов Fe и Co в запаянной ампуле при $T = 1000^\circ\text{C}$, расплав выдерживался при этой температуре несколько часов, а затем температура медленно понижалась. По данным химического анализа, точность определения концентрации $x \sim 0,005$.

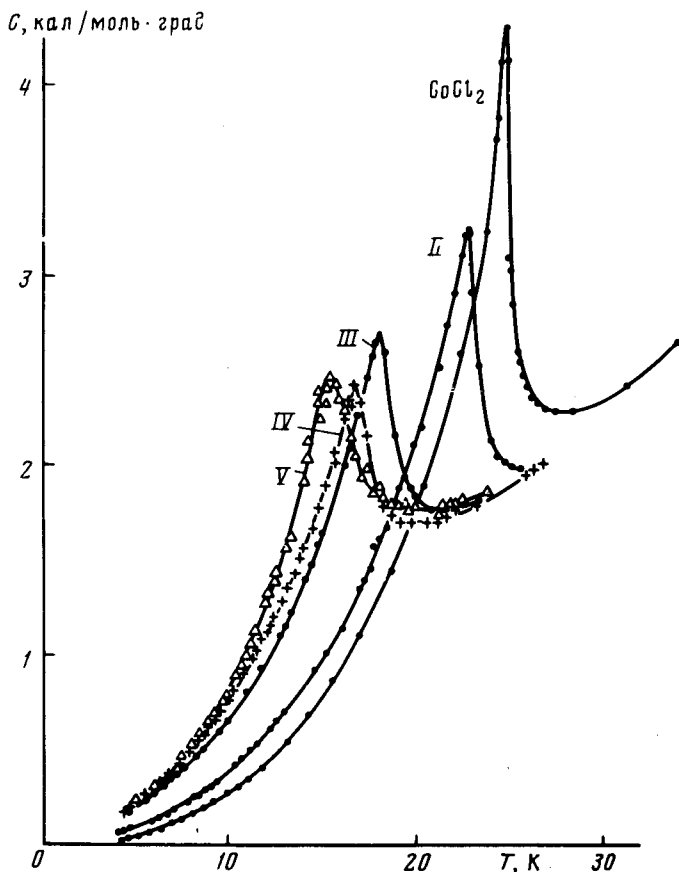


Рис. 1

Теоретически в последнее время изучалось поведение смешанных соединений со случайным распределением компонент с конкурирующими анизотропиями ^{6,7}. Показано, что имеются две линии фазовых переходов второго рода, разделяющие фазы на фазовой диаграмме $x - T$. Эти линии соответствуют упорядочению только одной или только другой спиновым компонентам и пересекаются под углом в тетракритической точке T_4 . Одновременное упорядочение (смешанная упорядоченная фаза) спиновых компонент предсказывается в области промежуточных концентраций.

Смешанные соединения $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Cl}_2$ представляют собой твердые растворы из компонент с конкурирующими анизотропиями.

Недавние нейтронографические исследования соединений $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Cl}_2$ ⁸ показали, что одна линия на фазовой диаграмме соответствует упорядочению спиновой компоненты в лег-

кой плоскости, а вторая линия — упорядочению спиновой компоненты вдоль c -оси. Линии пересекаются при концентрации $x \sim 0,7$ в тетракритической точке $T_4 \sim 15$ К. Смешанная упорядоченная фаза имеет место при x между 0,8 и 0,55, при этом направления намагниченностей подрешеток находятся под углом к c -оси и легкой плоскости.

Результаты настоящих измерений теплоемкости между 4 и 27 К для четырех соединений $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Cl}_2$ с концентрациями x между 0 и 0,7 представлены на рис.1 в координатах C и T . На этом же рисунке приведены данные для чистого CoCl_2 , для которого выше 11 К использованы результаты работы ¹. Как и для чистого CoCl_2 в смешанных соединениях $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Cl}_2$ наблюдается резкий пик теплоемкости при переходе в парамагнитное состояние; с увеличением концентрации x в соединениях понижается T_N .

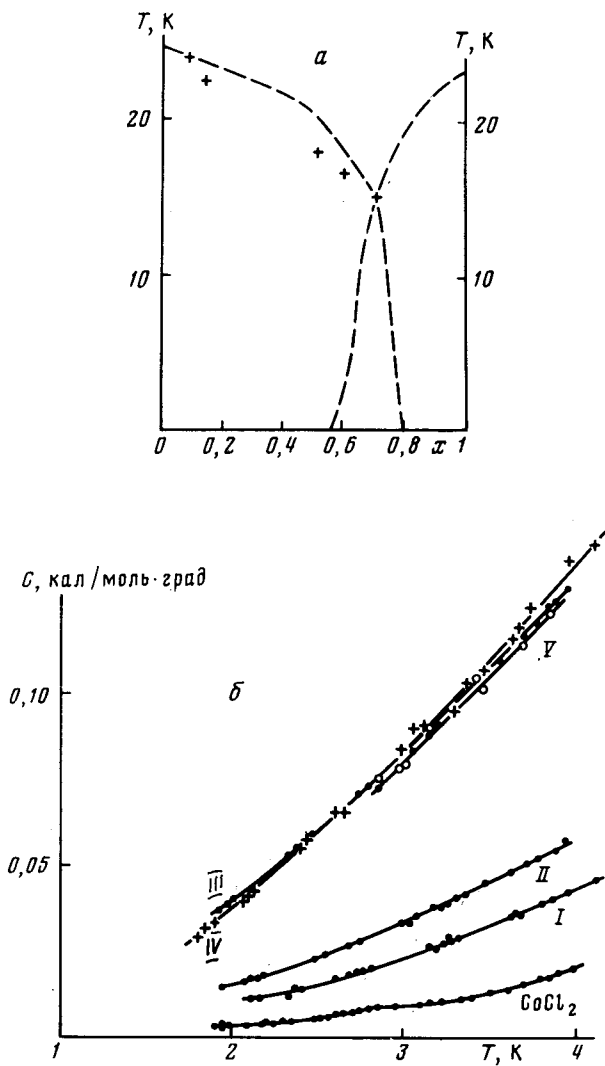


Рис.2

Из приведенных на рис.1 данных видно, что в исследованных нами соединениях дополнительных максимумов теплоемкости на кривых C от T в области температур от 4 до T_N не наблюдается. Имеет место лишь несколько большее чем в остальных соединениях расширение

пика теплоемкости на кривой C от T с концентрацией $x = 0,70$; для этой концентрации максимум при $T = 15,3$ К наблюдается вблизи тетракритической точки.

Полученная в данной работе зависимость температуры антиферромагнитного перехода T_N от x для соединений $Fe_xCo_{1-x}Cl_2$ с концентрациями x между 0 и 0,70 приведена на рис.2а, где наши данные изображены крестиками. Пунктирные кривые проведены на рис.2а по данным работы ⁸; наши значения для T_N ложатся несколько ниже, чем в работе ⁸.

На рис.2,б. в координатах C и T представлена теплоемкость соединений $Fe_xCo_{1-x}Cl_2$, а также теплоемкость $CoCl_2$, в области гелиевых температур.

В исследованных соединениях существенно увеличивается теплоемкость при низких температурах. В соединениях III, IV и V магнитная теплоемкость существенно (примерно в восемь раз) превышает теплоемкость $CoCl_2$ при гелиевых температурах. Это указывает на большой вклад низкочастотных возбуждений в исследованных соединениях.

Во всех соединениях дополнительный максимум на кривой C от T при гелиевых температурах не наблюдается. Тот факт, что максимум отсутствует в соединении с $x = 0,59$, возможно связан с тем, что дополнительный горб мал и размывается из-за неоднородности состава образца $x \sim 0,01$.

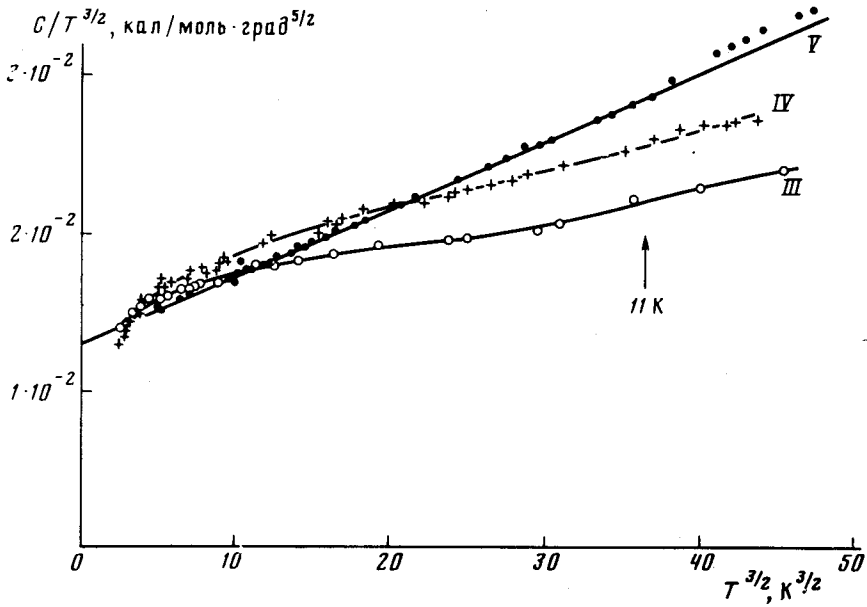


Рис.3

На рис.3 теплоемкость соединений III, IV и V представлена в координатах $C/T^{3/2}$ и $T^{3/2}$. Как видно для соединения V ($x = 70$) в широком интервале температур между 2,8 и 11 К экспериментальные точки ложатся на прямую линию. То есть теплоемкость в новой фазе хорошо описывается соотношением

$$C \left[\frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{град}} \right] = 4,3 \cdot 10^{-4} T^3 + 1,3 \cdot 10^{-2} T^{3/2}.$$

Первое слагаемое в этой формуле превышает кубические члены теплоемкости в $CoCl_2$ и $FeCl_2$ ³ (для $CoCl_2$ $C = 3,1 \cdot 10^{-4} T^3 \frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{град}}$ а в $FeCl_2$ $C = 3,7 \cdot 10^{-4} T^3 \frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{град}}$) и следовательно превышает вклад решетки в теплоемкость. В связи с этим можно предположить, что спектр спиновых волн новой фазы содержит спиновые волны ферромагнитного типа, приводящие к члену $T^{3/2}$ в теплоемкости и, видимо, волны антиферромагнитного типа, которые наряду с теплоемкостью решетки дают вклад в член T^3 .

Для соединений III ($x = 0, 51$) и IV ($x = 0, 59$) относящихся к той фазе, где упорядочивается спиновая компонента, лежащая в легкой плоскости, экспериментальные точки не ложатся на прямые линии и следовательно зависимость вида $C = AT^3 + BT^{3/2}$ для них не выполняется. Следует отметить, что в настоящее время спектр спиновых волн для подобных соединений теоретически не рассматривался.

В заключение я выражаю глубокую благодарность А.С.Боровику-Романову за полезные обсуждения и Н.Б.Брайдту за внимание к работе.

Литература

1. *Chisholm R.C., Stout J.W.* J.Chem. Phys., 1962, 36, 972.
2. *Trapeznikowa, O.N., Schubnikow L.W.* Phys. Zeitschrift Sowjetunion, 1935, 7, 66.
3. *Кострюкова М.О.* ЖЭТФ, 1968, 55, 453.
4. *Jacobs I.S., Roberts S., Laurence P.E.* J. Appl. Phys. 1965, 36, 1197.
5. *Брагин Ф.В., Рябченко С.М.* ФТТ, 1973, 15, 1050.
6. *Aharony A., Fishman S.* Phys. Rev. Lett. 1976, 37, 1587.
7. *Lindgard P.A.* Phys.Rev. B., 1976, 14, 4074
8. *Tawaraya T., Katsumata K., Yoshizawa H.* J. Phys. Soc. Japan, 1980, 49, 1299.

Московский государственный
университет им. М.В.Ломоносова

Поступила в редакцию
10 ноября 1982 г.