

ТЕПЛОЕМКОСТЬ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ $Ni_x Mn_{1-x} Cl_2$ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

М.О. Кострюкова, Л.П. Седова

В работе исследована теплоемкость 3-х сплавов системы $Ni_x Mn_{1-x} Cl_2$. В сплаве I ($x = 0,093 \pm 0,003$) обнаружено понижение температуры перехода из парамагнитного в антиферромагнитное состояние $\sim 9,6\%$ от $T_N MnCl_2$. В сплаве II ($x = 0,655$) наблюдается значительное разупорядочение, не сопровождающееся фазовым переходом. В сплаве III ($x = 0,90$) наблюдается низкотемпературная аномалия теплоемкости, которая, видимо, связана с локализованным примесным уровнем.

В работе исследовалась теплоемкость сплавов двух слоистых антиферромагнетиков $MnCl_2$ и $NiCl_2$, обладающих изоморфной кристаллической структурой типа $CdCl_2$ с близкими параметрами.

Магнитные свойства исходных хлоридов Mn и Ni сильно различаются между собой.

По данным калориметрических измерений температура антиферромагнитного превращения в $NiCl_2$ $T_N = 52,3^\circ K$ [1]. Магнитные свойства $NiCl_2$ свидетельствуют, как это впервые предположил Ландау [2], что в слое между ионами металла действует сильная ферромагнитная связь A , а между слоями – слабое антиферромагнитное взаимодействие $-B$. При этом $NiCl_2$ обладает анизотропией типа "легкая плоскость" и практически изотропен выше и ниже T_N [3].

Энергетический спектр слоистых антиферромагнетиков с анизотропией типа "легкая плоскость", как показывает теория [4], содержит две ветви – низкочастотную и высокочастотную ветвь со щелью и, если A существенно больше B и анизотропия мала, уже при низких температурах осуществляется переход к двумерной ферромагнитной системе; закон T^3 для магнитной теплоемкости при этом переходит в линейный.

Низкочастотная ветвь антиферромагнитного резонанса в $NiCl_2$ наблюдалась экспериментально [5, 6]; она имеет малую энергетическую щель $\Delta_1 \sim 3,5$ мэ, т. е. спектр возбуждений в $NiCl_2$ начинается с малых значений энергий ($\Delta_1 \mu_B / k_B \sim 0,3^\circ K$).

Теплоемкость $NiCl_2$ была исследована при низких температурах от 1,8 до $30^\circ K$ [7, 8]. Найдено, что при гелиевых температурах зависимость магнитной теплоемкости $NiCl_2$ от температуры квадратична, а выше $14^\circ K$ близка к линейной. Было предположено, что зависимость T^2 отражает особенность закона дисперсии спиновых волн в области перехода от трехмерного антиферромагнетика к двумерной ферромагнитной системе. Учитывая при этом в законе дисперсии [4] члены $(\hbar\omega)^2 = (2A)^2 k^4 + (2B)^2 k_x^2$, $C_{\text{Mag}} = R(9T^2 k_B^2 / 4\pi^3 AB)$, где $2A = \sqrt{2} J \phi$, $B = J_{af} Z$, $k^2 = a^2 (k_x^2 + k_y^2)$. (Расчет C для подобного закона дисперсии

фононов проведен в работе [16]). Из низкотемпературных данных ниже 3°K , где $C_{\text{маг}} = 0,00218 T^2 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ оценена константа ферромагнитного взаимодействия в слое $J_{\phi}/k_B = 20^\circ\text{K}$ (8), полагая $B/k_B = 4,6^\circ\text{K}$.

Величина обменного антиферромагнитного взаимодействия между слоями $B/k_B = \mu_B H_E/k_B = 4,6^\circ\text{K}$ получена из значений высокочастотной щели $\Delta_2 = \sqrt{2H_E H_A} = 27,7 \text{ кэ}$ [9; 10] и величины критического поля разрушающего антиферромагнетизм $H_c = 2H_E + H_A = 129 \text{ кэ}$ [11] ($H_A = 5,6 \text{ кэ}$).

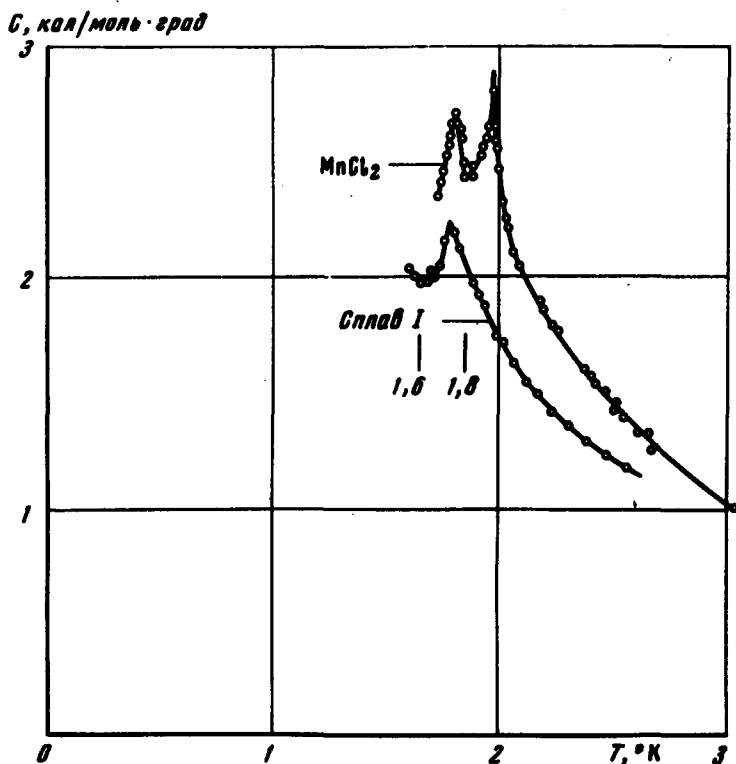


Рис. 1

Температура перехода из парамагнитного в антиферромагнитное состояние для MnCl_2 на основании калориметрических данных составляет $T_N = 1,96^\circ\text{K}$ [12]. В работе [13] на кривой теплоемкости обнаружен небольшой дополнительный максимум при $T = 1,81^\circ\text{K}$.

Нейтроннографические данные по MnCl_2 [14] указывают на сложную картину антиферромагнитного упорядочения ниже $1,96^\circ\text{K}$. Спины ориентированы в плоскости базиса. Дополнительный максимум на кривой теплоемкости связывается с некоторым изменением в характере упорядочения ниже $1,81^\circ\text{K}$.

В настоящей работе исследовалась теплоемкость трех сплавов системы $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Cl}_2$ с концентрациями, соответственно $x_1 = 0,09$, $x_2 = 0,65$, $x_3 = 0,90$.

Сплавы готовились путем плавления смеси безводных хлоридов Mn и Ni при $T \sim 1100^\circ\text{C}$ (при этой температуре расплав выдерживался несколько часов, а затем температура медленно понижалась). По данным химического анализа разброс концентрации по объему образца Δx составлял $\sim 0,005$.

На рис. 1 представлены данные по теплоемкости сплава I с концентрацией $x_1 = 0,09_3$ и теплоемкость чистого MnCl_2 . Данные по теплоемкости MnCl_2 [12] в настоящей работе уточнены в области существования второго максимума теплоемкости при $1,81^\circ\text{K}$. Как видно, в сплаве I основной максимум теплоемкости, соответствующий переходу из парамагнитного в антиферромагнитное состояние, сместился в область более низких температур: $T_{\text{спл}} = 1,77^\circ\text{K}$, тогда как для MnCl_2 $T_N = 1,96^\circ\text{K}$. Для NiCl_2 температура перехода высокая и составляет $52,3^\circ\text{K}$. Второй максимум в сплаве I, видимо, имеет место ниже $1,6^\circ\text{K}$.

$C, \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$

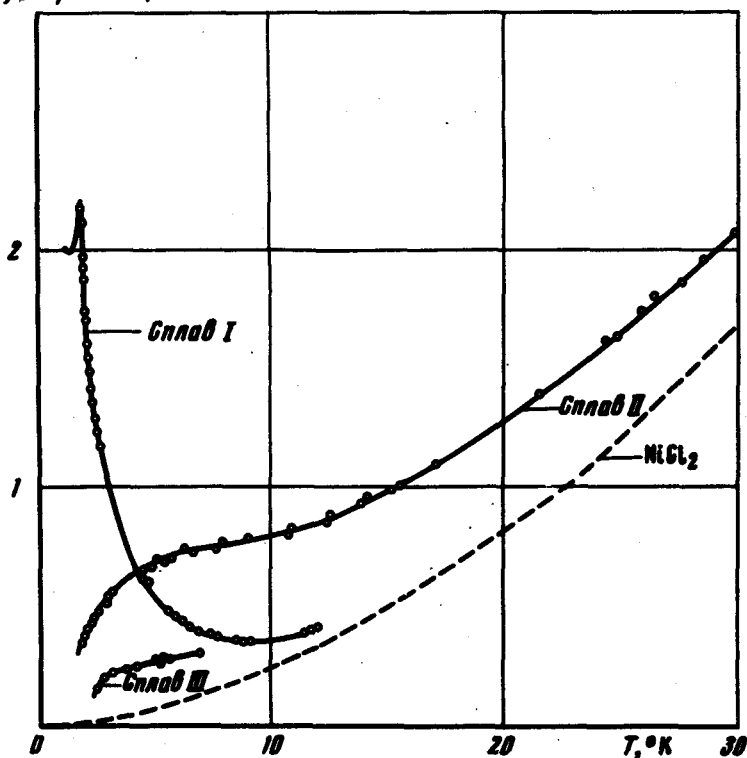


Рис. 2

На рис. 2 приведены в координатах C и T данные по теплоемкости сплавов II и III с концентрациями $x_2 = 0,65_5$ и $x_3 = 0,90_1$ и сплава I ($x_1 = 0,09_3$). Пунктиром на рисунке изображена теплоемкость чистого NiCl_2 [7, 8].

На кривой теплоемкости сплава II ($x_2 = 0,65_5$) не наблюдается резкого максимума вплоть до 30°K , в то же время кривая теплоемкости сплава существенно выше кривой теплоемкости чистого NiCl_2 во всем интервале температур.

Мы выделили магнитную часть теплоемкости сплава II и оценили магнитную энтропию, связанную с процессом разупорядочения в сплаве II между 1,5 и 30°K

$$\Delta S_{\text{маг}} = \int_{1,5}^{30} \frac{C_{\text{маг}}}{T} dT \approx 1,7 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

Энтропия полностью неупорядоченного состояния системы спинов сплава II $S_{\text{маг}} = 2,65 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$, т. е. степень разупорядочения этого сплава при 30°K велика и это разупорядочение не сопровождается фазовым переходом.

Теплоемкость сплава III с большим содержанием Ni (90 ат.%) была исследована в области температур от 2 до 7°K . Теплоемкость сплава III существенно превышает теплоемкость NiCl_2 при низких температурах (рис. 2).

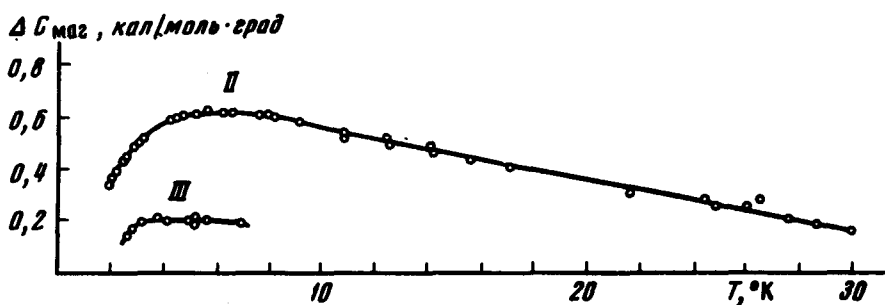


Рис. 3

На рис. 3 представлена температурная зависимость разности магнитных теплоемкостей $\Delta C_{\text{маг}}$ сплавов II и III и чистого NiCl_2 . При определении $\Delta C_{\text{маг}}$ считалось, что решеточная теплоемкость сплава имеет промежуточное значение между $C_{\text{реш}} \text{NiCl}_2$ и MnCl_2 , пропорциональное их концентрации в сплаве; ниже 10°K разницу теплоемкостей решетки можно не учитывать, так как вклад решетки вообще мал при низких температурах (порядка нескольких % от C сплава).

Как видно, $\Delta C_{\text{маг}}$ сначала резко возрастает с повышением температуры, затем практически постоянно и при больших T начинает падать.

Можно полагать, что аномалия теплоемкости в сплавах II и III связана с низкоэнергетическими возбуждениями спиновой системы. Эти возбуждения можно связать с существованием примеси в виде изолированных малых групп или в виде отдельных атомов, слабо связанных с матрицей. Наблюдаемая в сплаве III аномалия напоминает рассчитанную Каганом и Иосилевским аномалию теплоемкости кристаллов с тяжелыми-

ми примесными атомами, спектр колебаний которых имеет резонансный характер [15]. Согласно расчетам переход к постоянному значению для ΔC осуществляется при $T \gtrsim \hbar\omega_0/k_B$, где ω_0 — частота локализованного уровня, лежащего внутри энергетической полосы матрицы. В нашем случае для сплава III это наблюдается при $T \gtrsim 3^\circ\text{K}$, при этом $\Delta C_{\text{маг}} = (1-x)R = 0,2 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$.

В заключение выражаем глубокую благодарность Н.Б.Брандту за внимание к работе и А.С.Боровику-Романову за полезные обсуждения.

Московский
государственный университет
им. М.В.Ломоносова

Поступила в редакцию
1 февраля 1974 г.

Литература

- [1] R.H.Busey, W.F.Giauque. J. Am. Chem. Soc., 74, 4443, 1952.
- [2] Л.Д.Ландау. Sow. Phys., 4, 675, 1933.
- [3] H.Bizette, T.Terrier, B.Tsai. C.R.Paris, 243, 1295, 1956.
- [4] A.Yoshimori. Phys. Rev., 130, 1312, 1963.
- [5] М.О.Кострюкова, Н.Л.Скворцова. ЖЭТФ, 47, 2070, 1964.
- [6] М.О.Кострюкова, Л.М.Каширская. Письма в ЖЭТФ, 9, 400, 1969.
- [7] М.О.Кострюкова. ЖЭТФ, 55, 453, 1968.
- [8] М.О.Кострюкова. "Международная конференция по магнетизму", Тезисы доклада, 1973 г., Москва.
- [9] А.Ф.Лозенко, В.И.Малиновский, С.М.Рябченко. ЖЭТФ, 60, 1387, 1971.
- [10] K.Katsumata, K.Yamasaka. J. Phys. Soc. Japan, 34, 346, 1973.
- [11] J. de Gunzbourg, S.Parassimacopoulos, A.Miedon-Gros, Y.Allain. J. de Phys., 32, C1-125, 1971.
- [12] М.О.Кострюкова. ДАН СССР, 96, 959, 1954.
- [13] R.V.Murray. Phys. Rev., 100, 1071, 1955.
- [14] W.C.Koehler, M.K.Wilkinson, J.W.Cable, E.O.Wollan. J.Phys. rad., 20, 180, 1959.
- [15] Ю.М.Каган, Я.Иосилевский. ЖЭТФ, 45, 819, 1963.
- [16] И.М.Лишниц. ЖЭТФ, 22, 475, 1952.