

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ТЕПЛОЕ РАСШИРЕНИЕ
ПРАЗЕОДИМА

А. С. Булатов, В. Ф. Долженко

Празеодим (Pr) обладает ДГПУ структурой, в которой ионы кубической и гексагональной подрешеток находятся в основном синглетном состоянии. Обменное взаимодействие слабое и только для гексагональных позиций оно близко к критическому значению, необходимому для возникновения антиферромагнетизма (АФ). Поэтому по магнитным свойствам Pr выделяется из ряда РЗМ. Восприимчивость, теплоемкость не

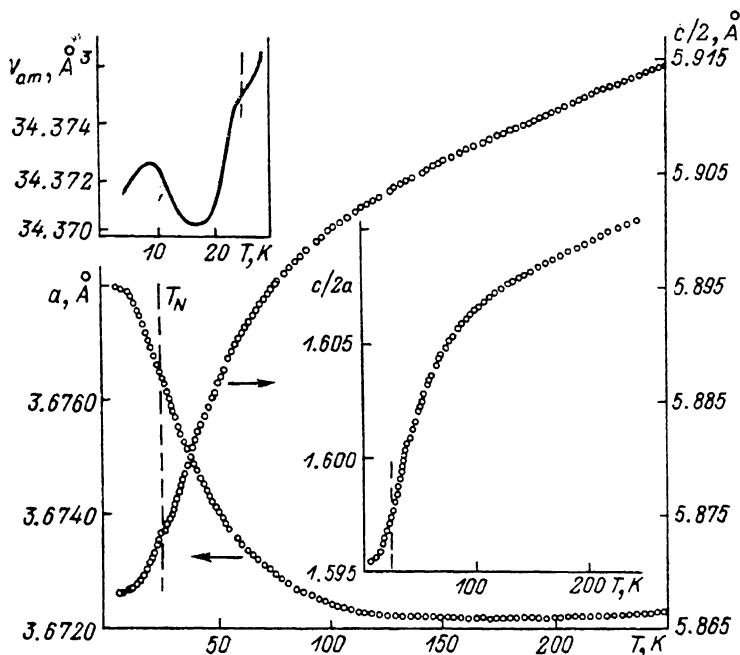


Рис. 1. Температурная зависимость параметров a и $c/2$, осевого отношения $c/2a$ и атомного объема $V_{ат}$ двойной плотноупакованной гексагональной кристаллической решетки (ДГПУ) празеодима.

проявляют ярких аномалий в точке Нееля $T_N=25$ К, а по данным нейтронографии АФ наблюдается в поликристалле, а монокристалл остается парамагнитным (ПМ) вплоть до 0.4 К, но АФ в нем можно индуцировать подходящим одноосным упругим напряжением, создаваемым внешним давлением [1]. Предполагается, что в поликристалле АФ также индуцирован, но внутренними напряжениями, вызванными сильной анизотропией теплового расширения, сведения о которой известны только от 0.5 до 25 К [2].

В данной работе тепловое расширение Pr выполнено методом низкотемпературной рентгенографии в диапазоне температур 4.2—300 К в криостате с газовым термостатированием [3]. Образцы готовились путем рекристаллизации пластин $8 \times 5 \times 3$ (мм) полученных прокаткой слитков чистотой 99.98 % в инертной среде. Они отжигались в танталовой упаковке при температуре 720 °С в течение 350 ч в вакууме $\sim 2 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст., создаваемом адсорбционным угольным насосом, охлажденным жидким H_2 . В пластине формировались зерна размером до 2 мм, что позволило регистрировать монокристалльные отражения от плоскостей (220) (угол дифракции $2\theta \sim 154^\circ$) и (0012) ($2\theta \sim 136^\circ$) в $Co K_\alpha$ излучении и измерить параметры решетки « a » и « c » ДГПУ структуры с точностью $da_i/a_i = \pm 1 \cdot 10^{-5}$.

Температурная зависимость $a(T)$, $c/2(T)$ и осевого отношения $c/2a(T)$ дана на рис. 1, из которого следует, что уже в ПМ области ниже 125 К тепловое расширение проявляет крайне анизотропное поведение, а превращение ПМ \rightarrow АФ выявляется при $T_N = 25 \pm 0.5$ К в виде слабых изломов на соответствующих кривых. Более отчетливо выявляется аномалия при T_N на температурной зависимости атомного объема $V_{ат} = 3^{1/2} a^2 c / 8$, показанная на верхней вставке рис. 1. В АФ фазе кривая $V_{ат}(T)$ имеет сложный характер. Дифференцированием кривых $a(T)$, $c/2(T)$ и $V_{ат}(T)$ найдены значения главных коэффициентов линейного (α_{\perp} и α_{\parallel}) и объемного (α_V) расширения. Соответствующие графики приведены на рис. 2. В АФ фазе α_{\perp} и α_{\parallel} отличаются не более чем на 8 % от измерений [2]. Непрерывное возрастание анизотропии теплового расширения ниже 125 К коррелирует с поведением магнитного вклада в теплоемкость, вызванного известной аномалией Шоттки [4]. Максимум вклада приходится на интервал 25—30 К, где и наибольшее различие величин α_{\perp} и α_{\parallel} . Отрицательный характер α_{\perp} свидетельствует о возрастающей роли в тепловом

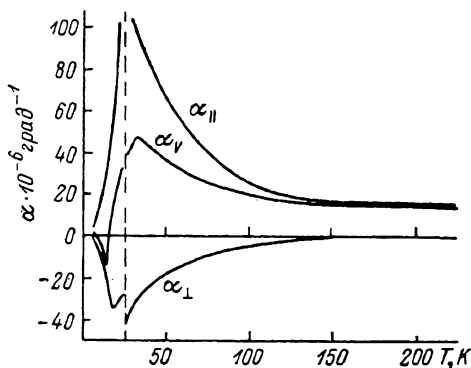


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициентов линейного расширения (α_{\perp} и α_{\parallel}) и объемного расширения (α_V) празеодима.

расширении поперечных акустических колебаний фононного спектра. Как следует из рис. 1, аномалия Шоттки сопровождается резкой анизотропией упругой деформации кристалла: $\epsilon_a > 0$ (растяжение в базисной плоскости) и $\epsilon_c < 0$ (сжатие вдоль главной оси). Их величины можно определить из соотношения: $\epsilon_i = a_i^{изм}(T)/a_i^{экс}(T) - 1/a_i^{экс}(T)$, где $a_i^{изм}(T)$, $a_i^{экс}(T)$ — измеренное и экстраполированное из температурного интервала 130—300 К значения параметров $i=a, c$ при температуре T . Так, при 30 К $\epsilon_a = 1.0 \cdot 10^{-3}$, а $\epsilon_c = -2.2 \cdot 10^{-3}$, т. е. к моменту появления АФ кристалл Pr находится в сложно-напряженном состоянии. Вновь возникающие на этом фоне магнитоупругие деформации (спонтанная магнитострикция λ_a и λ_c) весьма малы. Так, согласно оценки аналогичным приемом экстраполяции при 10 К стрижка вдоль главных осей достигает величин: $\lambda_a = -1.0 \cdot 10^{-4}$ и $\lambda_c = 2.7 \cdot 10^{-4}$, т. е. на порядок меньше величин $\epsilon_{a,c}$, но и противоположного с ними знака, что указывает на различную их природу.

Результаты работы позволяют понять роль давления в формировании АФ монокристаллического Pr [1]. Создание внешними силами сжимающих напряжений в базисной плоскости приводит к снижению величины деформации растяжения ϵ_a и, следовательно, способствует эффективному возрастанию обменного взаимодействия. При охлаждении поликристаллического Pr из-за анизотропии упругой деформации $|\epsilon_c| > |\epsilon_a|$ решетки в ПМ области сжимающие внутренние напряжения будут преобладать в объеме образца и также содействовать проявлению магнитного порядка. Таким образом, принимая во внимание сильную анизотропию теплового расширения, действительно удается объяснить загадочное различие магнитных свойств моно- и поликристаллических образцов.

Сильная температурная зависимость $c/2a(T)$ указывает на значительную анизотропию кристаллического поля, требуя корректного его учета в теоретических расчетах магнитной восприимчивости Pr [4], что должно привести к лучшему согласию с экспериментами. Наконец, факт, что переход в АФ состояние происходит как структурный переход 2-го рода свидетельствует в пользу двухуровневой модели синглетного магнетизма Pr.

- [1] McEwen K. A., Vettier C., Stirling W. G. J. Phys. Coll. C5, 1979, vol. 40, N 7, p. C5—26—C5—27.
 [2] Ott H. R. Sol. St. Commun., 1975, vol. 16, N 11, p. 1355—1358.
 [3] Булатов А. С., Долженко В. Ф. ПТЭ, 1985, № 5, с. 206—208.
 [4] Rainford B. D. AIP Conf. Proc. 1972, vol. 5, N 5, p. 591—610.

Харьковский физико-технический
институт АН УССР
Харьков

Поступило в Редакцию
23 февраля 1987 г.
В окончательной редакции
12 октября 1987 г.

УДК 536.764 538.913

Физика твердого тела, том 30, в. 3, 1988
Solid State Physics, vol. 30, № 3, 1988

ИССЛЕДОВАНИЕ БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ АМОРФНОЙ ДВУОКСИ ВАНАДИЯ

Л. А. Алешина, В. П. Малиненко, Г. Б. Стефанович,
Ф. А. Чудновский

В [1] сообщалось о получении анодным окислением металлического ванадия тонких аморфных пленок VO_2 с фазовым переходом металл—полупроводник (ФПМП). В данной работе приведены результаты рентгенографического исследования ближнего порядка таких пленок.

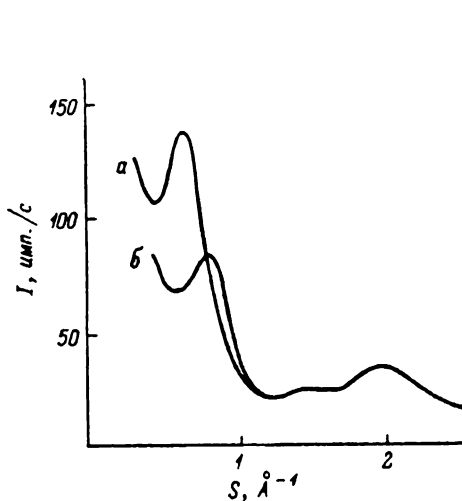


Рис. 1. Экспериментальные кривые распределения интенсивности рассеяния рентгеновских лучей аморфной пленкой VO_2 .

а — до перехода, б — после перехода.

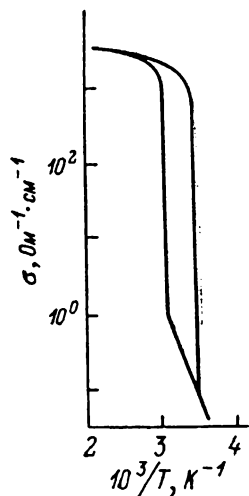


Рис. 2. Температурная зависимость проводимости аморфной VO_2 .

Рентгенографирование производилось на установке ДРОН-3.0 с монохроматизацией рассеянного излучения. Методика эксперимента и обработка результатов детально представлена в [2, 3].

На экспериментальной кривой распределения интенсивности рассеяния рентгеновских лучей пленкой VO_2 наблюдаются размытые диффузные максимумы, характерные для картины рассеяния рентгеновских лучей аморфными материалами (рис. 1). Максимум, положение которого характеризуется длиной дифракционного вектора $S=2 \text{ \AA}^{-1}$, совпадает по поло-