

ВЛИЯНИЕ ВАКАНСИЙ НА ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД ВЕРВЕЯ В МАГНЕТИТЕ

Е. Ю. Аксенова, Ю. А. Мамалуй

В настоящее время нет единой точки зрения на низкотемпературный фазовый переход Вервея в магнетите. Некоторые авторы считают, что этот фазовый переход происходит постадийно и экспериментально наблюдается несколько пиков на кривых $C_p(T)$ [1]. Другие же авторы утверждают, что существует только один фазовый переход в этой области температур для магнетита $T_r = 120$ К, а ранее наблюдавшиеся пики связаны с несовершенством образцов или их предысторией (например, с наличием в них остаточных напряжений). Известно, что любое нарушение стехиометрии состава образцов существенно влияет как на температуру перехода Вервея, так и на его характер. Широко изучено влияние изовалентных диамагнитных замещений на фазовый переход Вервея и установлено, что при замещении диамагнитными ионами ионов железа температура фазового перехода понижается, а при более высоких концентрациях примеси переход исчезает вообще. Причем этот процесс существенно зависит от сорта замещающего иона и его преимущественной локализации в кристаллической решетке. Так, например, в работе [2] проводились исследования магнитокристаллической анизотропии Al-замещенного магнетита, где ионы Al^{3+} занимали как тетра-, так и октаэдрические позиции; при этом часть тетраэдрических позиций была занята ионами Fe^{2+} . Фазовый переход Вервея на таких образцах наблюдался для составов с $x = 0.03$ и 0.1 при $T = 90$ и 45 К соответственно. Для более высоких концентраций фазовый переход не наблюдался. Для замещающих ионов другого сорта картина может быть иной: у Mg-замещенного магнетита даже при $x = 0.6$ наблюдался фазовый переход при $T_r = 20$ К [3]. Весьма интересным в этом смысле является выяснение влияния структурных вакансий на фазовый переход Вервея. Авторы [4] считают, что именно вакансии оказывают наиболее сильное влияние на температуру и характер перехода Вервея.

Исследованию влияния замещающих ионов и вакансий на фазовый переход Вервея в магнетите и посвящена настоящая работа.

В качестве объекта исследования выбраны чистый магнетит и магнетит, в котором было проведено поливалентное замещение ионов Fe^{3+} ионами Sn^{4+} и для компенсации валентности введено определенное количество вакансий ($Fe_{2.98}Sn_{0.03}\square_{0.01}O_4$). Технология приготовления образцов была такова, что сохранялась стехиометрия по двухвалентному железу [5]. Все образцы были поликристаллическими.

В качестве основного экспериментального метода исследования был выбран метод дифференциального термического анализа (ДТА), высокая точность и чувствительность которого позволяют определить наличие скрытой теплоты перехода ΔQ и гистерезиса кривых $C_p(T)$, т. е. непосредственно установить род фазового перехода. Кроме ДТА, для обоих образцов было измерено тепловое расширение в широком интервале температур.

На рис. 1 приведены кривые $C_p(T)$. Ясно видно, что на обоих образцах имеются особенности. Для чистого магнетита пик теплоемкости одиночный и весьма острый, интенсивность его велика; на образце с $x = 0.03$ интенсивность пика снижается приблизительно в 20 раз, кроме того, происходит существенное смещение его в сторону более низких температур (на 20 К), т. е. для Fe_3O_4 $T_r = 120$ К, а для $Fe_{2.98}Sn_{0.03}\square_{0.01}O_4$ $T_r = 100$ К.

Так как измерения методом ДТА проводились при нагреве и охлаждении образца, то на кривых $C_p(T)$ наблюдается гистерезис. Его ширина

для замещенного образца меньше, чем для чистого магнетита: 1 и 4.5 К соответственно.

Измерения теплового расширения для обоих образцов проводились в двух режимах охлаждения: без внешнего магнитного поля и в поле $H=18$ кЭ. Скачок на кривых $\Delta l/l$ наблюдается при тех же температурах, что и в методе ДТА, а термомагнитная обработка не влияет на температуру перехода Вервея. Кривые, полученные при измерениях в режиме нагрева и охлаждения, совпадают, т. е. гистерезис не обнаружен (рис. 2).

Все вышеизложенное позволяет утверждать, что наблюдающийся низкотемпературный переход Вервея в чистом и слабозамещенном магнетите является фазовым переходом первого рода.

Исследования замещенного магнетита и магнетита, содержащего вакансии, свидетельствуют о том, что замещающие ионы и вакансии не только существенно влияют на температуру фазового перехода, но и могут изменять его род [4], причем наиболее сильное влияние на изме-

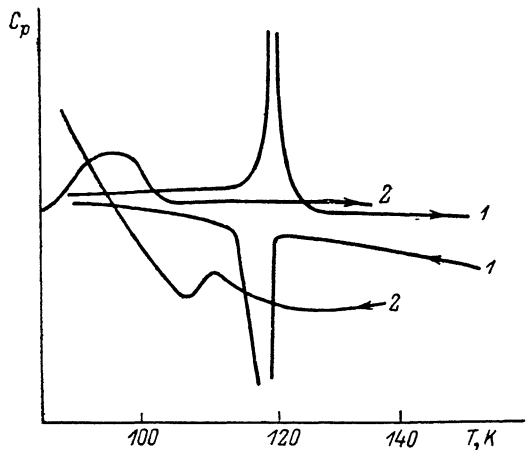


Рис. 1. Теплоемкость образцов Fe_3O_4 (1), $Fe_{2.96}Sn_{0.03}O_4$ (2).

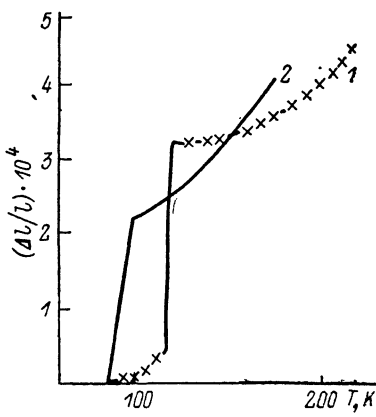


Рис. 2. Тепловое расширение образцов, прошедших ТМО: Fe_3O_4 (1), $Fe_{2.96}Sn_{0.03}O_4$ (2).

нение рода перехода оказывают вакансии. В работе [4] проведен качественный расчет критической концентрации вакансий, при которой фазовый переход Вервея изменяет род с первого на второй. Из расчета следует, что при $\delta_{cr}=0.0039$ фазовый переход из первого рода становится переходом второго рода, что подтверждается экспериментальными результатами ДТА. Следуя оценкам, приведенным в этой работе, и в первом приближении пренебрегая влиянием на фазовый переход примесных ионов Sn^{4+} , мы провели аналогичный расчет δ_{cr} вакансий для наших образцов и получили $\delta_{cr}=0.03$, что соответствует $x=0.09$. Хотя это всего лишь оценочный расчет, тем не менее он согласуется с экспериментом, так как на наших образцах с $x > 0.1$ особенностей на кривых $C_p(T)$ не наблюдалось, а кривые $\Delta l/l$ имели не скачки, а только изломы [6], что может служить подтверждением предположения об изменении рода фазового перехода. Исследование образцов с большей концентрацией ионов Sn^{4+} и вакансий методом ДТА нецелесообразно, так как даже если фазовый переход Вервея в них и наблюдается, то он уже будет иметь более высокий род.

Таким образом, исследование низкотемпературного фазового перехода Вервея в чистом и примесном магнетитах столь чувствительным методом, каким является метод ДТА, позволило определить зависимость его температуры от концентрации примеси и вакансий. Установлено, что в слабозамещенном и чистом магнетитах переход Вервея является фазовым переходом первого рода, а при $x > 0.1$ род перехода становится более

высоким. Кроме того, наши исследования подтверждают тот факт, что именно вакансии играют наиболее существенную роль в изменении рода фазового перехода Вервея.

Список литературы

- [1] Gmelin E., Zenge N., Kronmüller H. // Phys. St. Sol. (a). 1983. V. 79. P. 465—475.
- [2] Merceron T., Forte M., Brabers V. A. M., Krishnan R. // J. Magn. and Magn. Mat. 1986. V. 54—57. P. 909—910.
- [3] Brabers V. A. M., Hendriks J. H. // J. Magn. and Magn. Mat. 1982. V. 26. P. 300—303.
- [4] Shepherd I. P., Aragon R., Kvenitzer J. W., Honig J. M. // Phys. Rev. B. 1985. V. 32. N 3. P. 1818—1819.
- [5] Аксенова Е. Ю., Аринкина Е. Л., Мамалуй Ю. А. // УФЖ. 1983. Т. 28. № 5. С. 704—707.
- [6] Аксенова Е. Ю., Горбач В. Н., Мамалуй Ю. А. // Материалы VI Всес. совещ. по термодинамике и технологии ферритов. 1988. С. 36.

Харьковский институт
инженеров городского хозяйства

Поступило в Редакцию
20 февраля 1990 г.

© Физика твердого тела, том 32, № 9, 1990
Solid State Physics, vol. 32, N 9, 1990

ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА СЛАБОПОЛЯРНОГО СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКА

$\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$

Б. А. Струков, М. Ю. Кожевников, Е. Л. Соркин,
М. Д. Волнянский

Проблема описания свойств сегнетоэлектрических кристаллов в области фазового перехода II рода вновь привлекает внимание в связи с обнаружением слабополярных сегнетоэлектриков, обладающих рядом специфических особенностей. Среди них сравнительно малая величина спонтанной поляризации и выполнимость закона Кюри—Вейсса лишь в ближайшей окрестности точек фазового перехода. Малость эффективного заряда мягкой моды может привести к тому, что диполь-дипольное взаимодействие также оказывается весьма слабым и играет существенную роль только в окрестности T_c [1]. В связи с этим в критическом поведении термодинамических параметров можно ожидать существенных отличий от хорошо исследованных сегнетоэлектриков типа ТТС [2] в сторону усиления флуктуационных эффектов, некоторые проявления которых наблюдались ранее для акустических аномалий в кристаллах TSCC [1].

В данной работе приводятся результаты исследования температурной зависимости теплоемкости кристаллов гептагерманата лития $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ (ГГЛ), который можно отнести к слабополярным сегнетоэлектрикам [3, 4]. При $T_c = 283.5$ К в этом кристалле возникает спонтанная поляризация вдоль оси c орторомбического кристалла (симметрия D_{2h}^{11}), причем величина $P_{\max} = 0.03 \cdot 10^{-6}$ Кл/см², константа Кюри—Вейсса $C_{К-В} = 4.6$ К и $(\epsilon - \epsilon_0)^{-1} \sim T - T_c$ только в узком интервале температур ~ 3.5 К [4].

В работе [4] наблюдалась также аномалия тепловых свойств кристалла ГГЛ по данным дифференциального термического анализа. λ -подобная температурная зависимость сигнала ДТА свидетельствовала о наличии значительной аномалии теплоемкости.

Для измерения теплоемкости в интервале 7—360 К мы использовали компьютеризованный низкотемпературный адиабатический калориметр, работающий на базе ЭВМ ДВК-3 [5]. Образец кристалла диаметром 8 и высотой 13 мм помещался в строго адиабатические условия со стабильностью не хуже 1 мК при нагревании и выравнивании температуры.