Физика низких температур, 1996, т. 22, № 7, с. 828–831

Краткие сообщения

Структура и параметры решетки $CoCl_2$ в области магнитного фазового перехода

А. С. Барыльник, А. И. Прохватилов, М. А. Стржемечный

Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины, Украина, 310164, г. Харьков, пр. Ленина, 47
E-mail: strzhemechny@ilt.kharkov.ua

Статья поступила в редакцию 28 ноября 1994 г., после переработки 11 января 1996 г.

С помощью метода порошковой рентгенографии впервые получены данные о параметрах решетки $CoCl_2$ в интервале температур 5–293 K. Значения параметров решетки при комнатной температуре хорошо согласуются с данными других авторов. Используя полученные результаты, мы оценили величину спонтанной магнитострикции в упорядоченной фазе $CoCl_2$. Полученные величины дилатации решетки в области фазового перехода совпадают по знаку с наблюдаемыми в $NiCl_2$, но противоположны полученным для $FeCl_2$.

За допомогою методу порошкової рентгенографії вперше отримано дані про параметри гратки $CoCl_2$ в інтервалі температур 5–293 K. Значення параметрів гратки при кімнатній температурі добре узгоджуються з даними інших авторів. Використовуючи отримані дані, ми оцінили величину спонтанної магнітострикції в упорядкованій фазі $CoCl_2$. Отримані значення ділатації гратки в області фазового переходу збігаються щодо знаку зі спостереженими в $NiCl_2$, але протилежні одержаним для $FeCl_2$.

Вещества типа MG_2 (M — металл группы железа, G— галоген) представляют собой магнетики, обменная энергия которых имеет резко анизотропный характер, в результате чего магнитная структура в упорядоченной фазе часто обладает ярко выраженными (квази)двумерными свойствами. Вопрос об «устройстве» параметра порядка двумерных магнетиков остается одной из принципиальных задач теории магнетизма. Интерес представляет также природа доменной структуры в этих магнетиках и детали ее формирования. Для решения перечисленных выше задач удобным является прямое измерение параметров решетки как функции температуры и других параметров. Успешный опыт работы с $NiCl_2$ [1], позволивший обнаружить несколько важных фактов (например, аномально «затянутый» по температуре предвестник магнитного перехода), явился стимулом для получения сходной информации для другого вещества из перечисленного ряда, а именно, $CoCl_2$.

При комнатной температуре $CoCl_2$ имеет структуру симметрии D_{3d}^5. При $T = 25$ K $CoCl_2$ переходит в упорядоченную фазу, приобретая магнитную структуру с сильным ферромагнитным взаимодействием в базисных плоскостях гексагональной ячейки и относительно слабым антиферромагнитным межплоскостным взаимодействием. Магнитоупругое взаимодействие в упорядоченной фазе $CoCl_2$ приводит к анизотропной магнитострикции, следствием чего является понижение симметрии до ромбической. Магнитострикция этого вещества исследовалась Лозенко и др. [2] при $T = 4{,}2$ K. В структурно- и магнитоизоморфном $NiCl_2$ фазовое превращение в нулевом магнитном поле также сопровождается заметной и существенно анизотропной спонтанной магнитострикцией [2]. Из группы слоистых магнетиков типа MCl_2 подробное изучение поведения структурных параметров проведено также для $FeCl_2$ [3] и обнаружена противоположная по знаку в сравнении с $NiCl_2$ дилатация гексагональной ячейки вдоль основных направлений. Для $CoCl_2$ аналогичные данные отсутствовали. Структурные исследования хлорида кобальта были проведены ранее только при комнатной температуре [4–7]. При этом были получены довольно плохо согласующиеся результаты. Так, согласно одной из первых работ [4], $CoCl_2$ в гексагональной установке имеет параметры ре-

© А. С. Барыльник, А. И. Прохватилов, М. А. Стржемечный, 1996

шетки $a = 3{,}546$ Å и $c = 17{,}37$ Å. В более поздних исследованиях [5,6] приводятся параметры $a = 3{,}553$ Å, $c = 17{,}359$ Å. В то же время в [7] даны параметры ромбоэдрической ячейки $CoCl_2$: $a = 6{,}172$ Å, $\alpha = 33{,}26°$, соответствующие величинам $a = 3{,}551$ Å, $c = 17{,}465$ Å в гексагональной установке, которые существенно отличаются от приведенных в работах [4–6], особенно вдоль оси c.

Целью порошковых рентгенографических исследований $CoCl_2$ было: 1) уточнение решеточных параметров при комнатной температуре; 2) определение параметров решетки в интервале температур от 5 до 293 K; 3) детальное изучение поведения параметров решетки при фазовом переходе; 4) использование полученных данных для выяснения характера и величины спонтанной магнитострикции. Вследствие очень высокой склонности к гидратации, особое внимание было уделено методике приготовления образцов для низкотемпературных структурных исследований. В качестве исходного материала мы использовали поликристаллический $CoCl_2$, изготовленный Р. М. Турчаком (Львовский университет). Частицы порошка были преимущественно равноосными с размерами области когерентного рассеяния от 10^{-3} до 10^{-4} см. Чтобы избежать дополнительной гидратации $CoCl_2$ и образования фаз типа $CoCl_2 \cdot (H_2O)_n$, порошок $CoCl_2$ из вакуумированной ампулы быстро погружался в жидкий раствор вакуумной смазки в бензине и затем наносился равномерным слоем на отражающую подложку. После этого производилась вакуумная откачка криостата и камеры образца. Исследования проведены в CuK_α-излучении на дифрактометре ДРОН-4, оснащенном гелиевым криостатом [8], позволяющим получать и стабилизировать температуру образца в интервале 5–293 K с точностью ± 0,05 K. Область фазового перехода исследована с шагом по температуре 1 K, вдали от перехода шаг измерений составлял 10–50 K. Из проведенных экспериментов следует, что пленка вакуумной смазки, нанесенная на кристаллиты $CoCl_2$, надежно предохраняет их от гидратации и практически не ослабляет интенсивности рентгеновских отражений. Однако следует отметить, что, несмотря на принятые меры, нам не удалось получить образцы с дифракцией, соответствующей расчетным интенсивностям. Влияние текстурированности образцов на перераспределение интенсивностей отражений, скорее всего, исключено вследствие «глобулярности» частиц порошка и методики его нанесения на подложку. Возможно, это связано с остаточными напряжениями или присутствием в исходном материале определенного количества гидратов $CoCl_2$. Для определения структуры и параметров решетки при комнатной температуре использовались данные об угловом положении 15 отражений. Изменение параметров решетки с температурой в интервале 5–293 K определялось по трем наиболее интенсивным линиям: (003), (104) и (024).

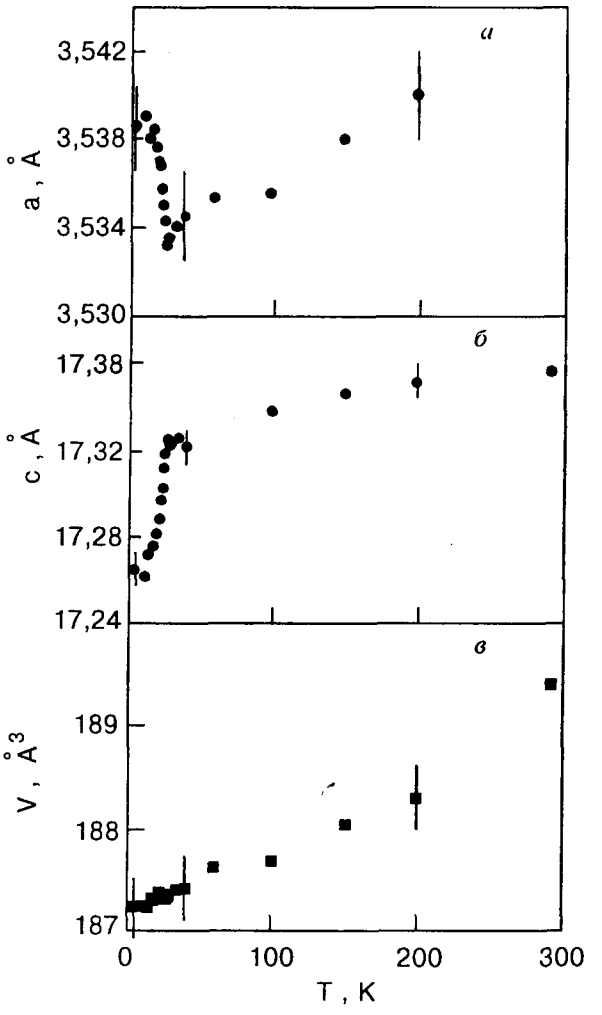

Рис. 1. Температурные зависимости параметров решетки a (*а*), c (*б*) и объема ячейки V (*в*) поликристаллического $CoCl_2$.

В результате экспериментов было установлено, что при комнатной температуре $CoCl_2$ имеет параметры решетки $a = 3{,}549 \pm 0{,}002$ Å, $c = 17{,}356 \pm$ ± 0,008 Å, которые в пределах погрешности согласуются с данными работ [4–6]. Фазовое превращение при 25 K не приводит к изменению типа решетки, но сопровождается заметным изменением параметров. Их поведение в области перехода качественно подобно наблюдаемому в $NiCl_2$ [2] (см. рис. 1). В пределах указаной погрешности также не обнаружен температурный гистерезис парамет-

ров решетки. При переходе в упорядоченную фазу изменение параметра в базисной плоскости в интервале 40 → 10 K составляет $\Delta a = 4{,}5\cdot10^{-3}$ Å ($u_{xx} = u_{yy} = \Delta a/a = 1{,}3\cdot10^{-3}$), а вдоль гексагональной оси $\Delta c = -6{,}0\cdot10^{-3}$ Å ($u_{zz} = \Delta c/c = -3{,}5\cdot10^{-3}$). При этом изменение объема составляет $\Delta V = -0{,}2$ Å^3 ($\Delta V/V = -0{,}9\cdot10^{-3}$). Полученные величины дилатации решетки $CoCl_2$ по знаку совпадают с наблюдаемыми в $NiCl_2$, но по абсолютной величине больше в 2–4 раза, что качественно согласуется с результатами исследований магнитострикции в магнитных полях [2] при фиксированной температуре.

Как и для $NiCl_2$ [1], можно оценить величину и знак магнитострикционных напряжений, вызывающих указанную спонтанную дилатацию решетки в $CoCl_2$. Для $CoCl_2$ имеются почти все экспериментально определенные упругие модули [9], полученные, однако, при комнатной температуре. (Для c_{13} мы использовали расчетное значение $16\cdot10^{10}$ дин/см^2 из [10].) Учитывая, что изменение упругих модулей, по всей видимости, не слишком велико при охлаждении от комнатной температуры до водородной, для получения грубых оценок мы использовали данные работ [9,10]. В результате получены следующие пропорции:

$$\sigma_{xx} : \sigma_{yy} : \sigma_{zz} = 1 : 1 : (-0{,}29)\,,$$

$$\sigma_{zz} = 1{,}4\cdot10^{8} \text{ дин/см}^2\,.$$

Интересно, что, несмотря на то что деформация вдоль оси c более чем в 2,5 раза больше, чем в базисной плоскости, инициирующие напряжения вдоль этих направлений находятся в противоположной пропорции. Это объясняется чрезвычайной мягкостью $CoCl_2$ вдоль оси c ($c_{11}/c_{33} \approx 4{,}8$).

Сравнивая характеристики спонтанной магнитострикции в сходных веществах $CoCl_2$ и $NiCl_2$, можно сделать следующие выводы.

1) Характер деформаций при переходе в упорядоченную фазу (с понижением температуры) в этих веществах одинаков: самопроизвольное расширение в базисной плоскости и сжатие вдоль оси c, причем эти деформации таковы, что результирующее изменение объема оказывается незначительным (практически нулевым в пределах ошибки эксперимента). Знак эффекта магнитострикции противоположен наблюдаемому в $FeCl_2$ [3].

2) Как и следовало ожидать, в $CoCl_2$ значительно заметнее вклад магнитострикционных напряжений вдоль оси c, что легко объяснить двумя факторами, «работающими» в одну сторону. В $CoCl_2$ внутриплоскостной обменный интеграл и отношение внутри- к межплоскостному обменных интегралов меньше, чем в $NiCl_2$.

3) Вблизи и ниже фазового перехода мы не обнаружили ни в $CoCl_2$, ни в $NiCl_2$ заметного изменения интенсивности и полуширины рефлексов, что могло бы служить индикатором появления ромбичности. С другой стороны, спонтанное нарушение симметрии при магнитном переходе и сопутствующая анизотропия магнитострикции (как это следует из измерений в магнитном поле [2]) должны были бы приводить к ромбической симметрии. Отсутствие ожидаемого понижения симметрии в наших структурных измерениях мы связываем с тем, что магнитные домены имеют размеры меньше размеров области когерентного рассеяния, в результате чего рентгеноструктурные данные дают картину, усредненную по магнитным доменам, в среднем эффективно восстанавливая гексагональную симметрию. Измерения же магнитострикции с помощью магнитных методов проводятся в достаточно сильных полях, которые способны монодоменизировать образец. Эти соображения могут объяснять кажущийся парадокс. Вопрос о природе и характере магнитных доменов в этих магнетиках остается открытым.

В заключение авторы благодарят С. М. Рябченко, А. Ф. Лозенко, П. А. Троценко и В. М. Калиту за полезные обсуждения полученных результатов, а также Р. М. Турчака за предоставление образцов. Работа выполнялась и частично финансировалась в рамках программы Государственного комитета Украины по вопросам науки и технологий (проект 2.3/235).

1. А. С. Барыльник, А. Ф. Лозенко, А. И. Прохватилов, М. А. Стржемечный, П. А. Троценко, Р. М. Турчак, Л. Д. Янцевич, *ФНТ* **20**, 497 (1994).
2. А. Ф. Лозенко, П. Е. Пархомчук, С. М. Рябченко, П. А. Троценко, *ФНТ* **14**, 941 (1988).
3. R. de Kouchkovsky and J. A. Nasser, *J. Phys. (Paris)* **47**, 1741 (1986).
4. C. Starr, *Phys. Rev.* **58**, 984 (1940).
5. J. W. Leech and A. J. Manuel, *Proc. Phys. Soc.* **B69**, 220 (1956).
6. M. K. Wilkinson, J. W. Cable, E. O. Wollan, and W. C. Koehler, *Phys. Rev.* **113**, 497 (1959).
7. Л. И. Миркин, *Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов*, Физматгиз, Москва (1961).
8. А. И. Прохватилов, И. Н. Крупский, А. С. Барыльник, Л. Д. Янцевич, *ПТЭ* №3, 261 (1975).
9. P. Carrara, J. P. Redoules, C. Escribe, and K. R. A. Ziebeck, *Solid State Commun.* **21**, 929 (1977).
10. G. Benedek and A. Frey, *Phys. Rev.* **B21**, 2482 (1980).

Structure and lattice parameters of $CoCl_2$ near the magnetic phase transition

A. S. Barylnik, A. I. Prokhvatilov, and M. A. Strzhemechny

Using the powder x-ray diffractometry method, we have obtained for the first time data on the lattice parameters of $CoCl_2$ in the temperature range from 5 to 293 K. The room-temperature lattice parameters are in good agreement with the previously known values of other researchers. With the aid of the data obtained we estimate the spontaneous magnetostriction in the ordered phase of this chloride. The estimated lattice distortions at the phase transition coincide in sign with those in $NiCl_2$ but are opposite to those in $FeCl_2$.