

ФИЗИКА МАГНИТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 538.955:669.081.6:536.631

О.В. ЛЯХ, Вад.И. СУРИКОВ, В.И. СУРИКОВ, Н.А. ПРОКУДИНА

МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ И ТЕПЛОЕМКОСТЬ V_2O_3 И $V_{1,973}Me_{0,020}O_3$ (Me–Fe, Cr, Al)

В качестве объекта исследования выбрана полупроводниковая окись ванадия. В ней при повышении температуры в окрестностях $T_{Md} \sim 170$ К в наблюдается фазовый переход металл – изолятор, сопровождаемый структурными и антиферромагнитными превращениями. Известно, что температура фазового перехода оксида ванадия зависит как от состава образца в пределах области гомогенности, так и от легирования препарата атомами другого сорта. Исследованы зависимости теплоемкости C_p и магнитной восприимчивости χ от температуры (80–300 К) для образцов V_2O_3 и $V_{1,973}Me_{0,020}O_3$ (Me–Fe, Cr, Al)

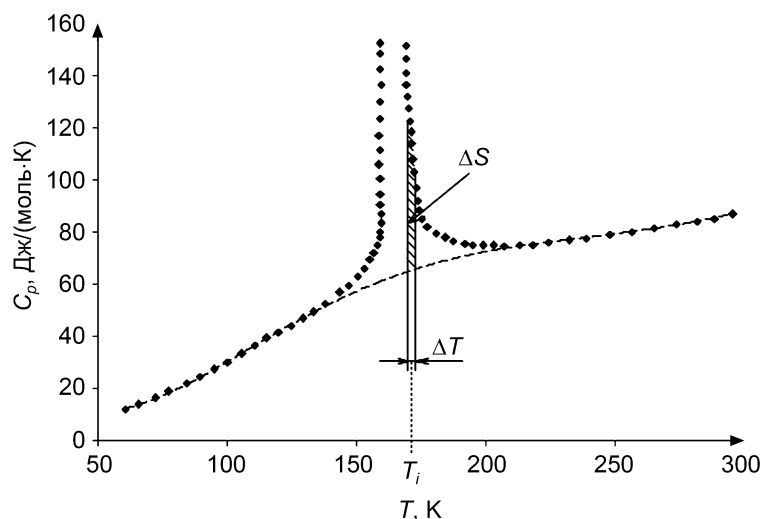
Ключевые слова: оксид ванадия (III), магнитная восприимчивость, теплоемкость.

Образцы V_2O_3 для исследования синтезировали в виде мелкодисперсных порошков из пяти-окиси ванадия марки о.с.ч. путем восстановления последней в токе очищенного водорода при температуре ~ 1650 К. Образцы $V_{1,973}Me_{0,020}O_3$ получали аналогичным методом, только в качестве исходного для восстановления материала брали (предварительно спеченные из необходимых навесок V_2O_5 , V_2O_3 и Me_2O_3) бронзы состава $V_{1,98}Me_{0,02}O_4$. Полученные образцы подвергались рентгенографическому и термографическому анализам.

Теплоемкость определялась методом вакуумного адиабатического калориметра с погрешностью, не превышающей 1 % во всем исследованном интервале температур.

Магнитная восприимчивость исследовалась на стандартной установке в магнитных полях от 5 до 10 кЭ. Ошибка измерения составляла не более 2 % и в основном была связана с определением массы образца.

Остановимся вначале на результатах исследования теплоемкости. На рис. 1 приведена полученная зависимость $C_p(T)$ для V_2O_3 . Экспериментальные точки на регулярной ветви теплоемкости получали с шагом $\sim 0,3$ К, в окрестностях фазового перехода диэлектрик – металл (ФПДМ) – 0,1 К.

Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости V_2O_3

Пик теплоемкости соответствует, по-видимому, температуре фазового перехода T_{Md} (см. таблицу). Как видно из результатов, полученная T_{Md} для чистой V_2O_3 близка данным работы [1]. Легирование оксида железом и хромом довольно заметно уменьшает температуру фазового перехода. Напротив, добавление в V_2O_3 атомов алюминия приводит к достаточно сильному росту T_{Md} . Подоб-

ное изменение температуры ФПДМ можно связать с изменением параметров кристаллической решетки «с» и «а» (точнее, их отношения) [1].

Значения $T_{\text{Мд}}$, ΔS , γ , $\Theta_{\text{Д}}$, $\Delta\chi$, μ , $N_0(E_{\text{Ф}})$ и λ изученных соединений

Параметр	Соединение			
	V_2O_3	$V_{1,973}Fe_{0,020}O_3$	$V_{1,973}Cr_{0,020}O_3$	$V_{1,973}Al_{0,020}O_3$
$T_{\text{Мд}}$, К	169,8	164,2	164,9	174,1
ΔS , Дж/(моль·К)	7,5	10,0	9,8	9,7
$\gamma \cdot 10^{-4}$, Дж/(г·ат.)·К	88,3	121,8	118,9	111,4
$\Theta_{\text{Д}}$, К	690	590	620	610
$\Delta\chi$, см ³ /г	8,0	4,5	5,2	6,2
μ	0,20	0,21	0,21	0,21
$N_0(E_{\text{Ф}})$, ((г·ат.)·эВ) ⁻¹	0,74	0,42	0,48	0,58
λ	1,5	5,2	4,2	3,0

Для каждого соединения было рассчитано изменение энтропии при ФПДМ, ΔS . Для этого из низкотемпературной области в окрестностях фазового перехода регулярную ветвь C_p экстраполировали в область более высоких температур (пунктир на рис. 1). Вся площадь под пиком теплоемкости разбивалась на отдельные площадки шириной $\Delta T = 0,1$ К (один из таких участков в увеличенном масштабе для иллюстрации на рис. 1 заштрихован). Тогда изменение энтропии определяли как

$$\Delta S = \sum_i (C'_{p,i} \cdot \Delta T_i) / T_i, \quad (1)$$

где $C'_{p,i} \cdot \Delta T = 0,1$ К – разность между экспериментально определенной теплоемкостью при данной температуре и теплоемкостью регулярной ветви при этой же температуре T_i . Значения ΔS приведены в таблице. Выполненные оценки показывают, что для V_2O_3 изменение энтропии при ФПДМ имеет самое маленькое значение. Легирование оксида приводит к более или менее существенному увеличению ΔS , независимо от сорта легирующего атома. Согласно Мотту [1], основная часть энтропии перехода имеет электронное происхождение, поэтому

$$\Delta S = \gamma \cdot T_{\text{Мд}}, \quad (2)$$

где γ – коэффициент электронной теплоемкости. Таким образом, изменение энтропии фазового перехода связано с величиной электронной теплоемкости в данном образце. В таблице приведены значения γ для исследованных препаратов. Анализ полученных результатов показывает, что у соединений V_2O_3 и $V_{1,973}Al_{0,02}O_4$ коэффициенты электронной теплоемкости меньше, нежели у $V_{1,973}Fe_{0,02}O_4$ и $V_{1,973}Cr_{0,02}O_4$, а температуры ФПДМ выше.

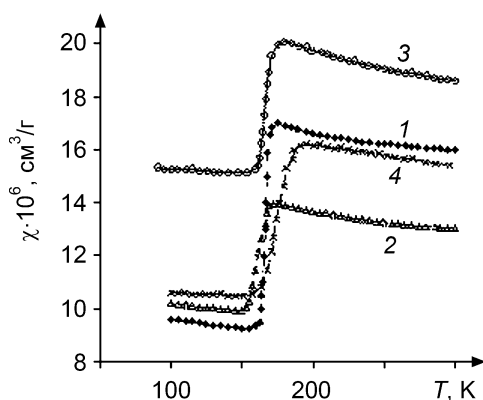


Рис. 2. Магнитная восприимчивость соединений V_2O_3 (кр. 1), $V_{1,973}Fe_{0,020}O_3$ (кр. 2), $V_{1,973}Cr_{0,020}O_3$ (кр. 3), $V_{1,973}Al_{0,020}O_3$ (кр. 4)

Из полученных экспериментальных данных были определены характеристические температуры Дебая $\Theta_{\text{Д}}$. В таблице приведены значения характеристических температур, определенные при 100 К. При этом мы предполагали, что при таких относительно низких температурах $C'_p \approx C'_V$ [2]. Следует отметить, что для чистой V_2O_3 дебаевская температура заметно ниже, нежели для образцов, содержащих атомы Fe, Cr или Al. Одной из причин этого может быть большая дефектность структуры в препаратах, содержащих легирующие атомы, указанием на что может служить и уширение соответствующих дифракционных рентгеновских рефлексов для образцов $V_{1,973}Me_{0,020}O_3$.

Температурные зависимости магнитной восприимчивости приведены на рис. 2. Как видно из полученных результатов, магнитные восприимчивости соединений по порядку величины мало отличаются друг

от друга во всем исследованном интервале температур. В области ФПДМ восприимчивости $\chi(T)$ всех препаратов испытывают скачок, $\Delta\chi$, величины которых приведены в таблице. Скачок магнитной восприимчивости, по-видимому, связан с появлением электронов проводимости в $3d$ -зоне. В работе [3] отмечается, что выше T_{Md} парамагнитная восприимчивость имеет температурную зависимость, промежуточную между кюри-вейсовской и паулевской, причем

$$\chi(T) = \chi_d(T) + \chi_{VV} + \chi_{dia}, \quad (3)$$

где $(\chi_{VV} + \chi_{dia})$ – ванфлековский и диамагнитный члены восприимчивости, меньшие по порядку величины χ_d – температурно-зависимого члена, подчиняющегося закону Кюри – Вейсса. Полагая $\chi_d \approx \Delta\chi$, можно оценить плотности электронных состояний вблизи уровня Ферми по данным о магнитной восприимчивости, $N_0(E_F)$ [4, 5]:

$$\chi_d = 2 \cdot \mu_B^2 \cdot N_0(E_F) / (1 - \mu), \quad (4)$$

где μ_B – магнетон Бора; μ – параметр электрон-электронного взаимодействия (коэффициент Стонера). Учет электрон-электронного взаимодействия связан с появлением поляризации спинов при измерении магнитной восприимчивости, т.е. поверхность Ферми для электронов со спинами вдоль поля несколько расширяется (в k -пространстве), а поверхность Ферми для противоположного направления спинов сжимается [6]. Это соответствует когерентному возбуждению квазичастиц, что сказывается на обменном взаимодействии, в котором участвуют только электроны.

Параметр электрон-электронного взаимодействия определяли из соотношения [4]

$$\mu^* = \frac{\mu}{(1 + \mu \cdot \ln(E_F / k \cdot \theta_D))}, \quad (5)$$

где μ^* – кулоновский псевдопотенциал; E_F – энергия Ферми; k – постоянная Больцмана. Поскольку нас не интересуют глубокие электронные состояния, то значения μ^* можно задать в интервале энергии валентных электронов [7, 8]. Величину μ^* принимали в расчетах равной 0,13, а энергию Ферми – 0,11 эВ [9]. Результаты оценочных расчетов коэффициентов Стонера и плотности электронных состояний вблизи уровня Ферми приведены в таблице. Как видно из полученных результатов, параметр электрон-электронного взаимодействия для всех исследованных образцов практически одинаков. В то же время плотность состояний вблизи уровня Ферми имеет большие значения для образцов V_2O_3 и $V_{1,973}Al_{0,02}O_4$. Для этих же образцов и температуры фазовых переходов имеют наибольшие значения.

Плотность электронных состояний может быть рассчитана и через коэффициент электронной теплоемкости. При этом при увеличении температуры металлической фазы происходит некогерентное возбуждение квазичастиц из состояний, лежащих внутри поверхности Ферми, в состояния, лежащие снаружи от нее, и измеренная величина γ пропорциональна m^*/m_e , где m^* – эффективная масса электрона. Тогда [5]

$$\gamma = 2(\pi k)^2 N_0(E_F)(1 + \lambda), \quad (6)$$

где λ – параметр электрон-фононного взаимодействия. Значения этого параметра приведены в таблице.

Как видно из оценок, эффективная масса электрона в изученных соединениях принимает значения $m^* \sim (2,5 - 6,2)m_e$, что неплохо согласуется с полученными ранее оценками для чистой триоксида ванадия ($m^* \sim (3,3 - 6,3)m_e$) [10]. Отношение плотности электронных состояний вблизи уровня Ферми, рассчитанное для V_2O_3 по данным о магнитной восприимчивости, $N_\chi(E_F)$, без учета электрон-электронного взаимодействия, к плотности состояний, определенной через коэффициент электронной теплоемкости, $N_\gamma(E_F)$, без учета электрон-фононного взаимодействия, составляет $N_\chi(E_F)/N_\gamma(E_F) \approx 2$, что хорошо согласуется с литературными данными

$(N_{\chi}(E_F)/N_{\gamma}(E_F) \approx 1,8)$ [1, 3]. Легирование оксида приводит к увеличению отношения и составляет 3,1 для $V_{1,973}Al_{0,02}O_4$, 4,2 для $V_{1,973}Cr_{0,02}O_4$ и 4,7 для $V_{1,973}Fe_{0,02}O_4$. По-видимому, даже относительно незначительное внедрение чужеродных атомов в кристаллическую решетку V_2O_3 влечет за собой заметные изменения параметров электронного и фононного спектров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мотт Н. Ф. Переходы металл – изолятор. – М.: Наука, 1979. – 343 с.
2. Суриков В. И., Калишевич Г. И., Гельд П. В. // ЖФХ. – 1975. – Т. XLIX. – № 2. – С. 555–556.
3. Бугаев А. А., Захарченя Б. П., Чудновский Ф. А. Фазовый переход металл – полупроводник и его применение. – Л.: Наука, 1979. – 183 с.
4. Mc Millan W. L. // Phys.Rev. – 1968. – V. 167. – No. 2. – P. 331–344.
5. Заварицкий Н. В. // УФН. – 1972. – Т. 108. – Вып. 2. – С. 241–270.
6. Коэн М., Глэдстоун Г., Йенсен М., Шриффер Дж. Сверхпроводимость полупроводников и переходных металлов. – М.: Мир, 1972. – 316 с.
7. Шунин Ю. Н. // Comput. Model. New Technol. – 1998. – V. 2. – P. 34–49.
8. Левитин Р. З., Маркосян А. С. // УФН. – 1988. – Т. 155. – Вып. 4. – С. 623–654.
9. Суриков Вад. И., Данилов С. В., Суриков Вал. И., Штольц А. К. // Изв. вузов. Физика. 1981. – Т. 24. – № 4. – С. 112–114.
10. Суриков Вад. И., Данилов С. В., Суриков Вал. И., и др. // ФТТ. – 1982. – Т. 24. – Вып. 3. – С. 669–671.

Омский государственный технический университет, г. Омск, Россия
E-mail: surval@mail.ru

Поступила в редакцию 01.07.11.

Лях Ольга Владимировна, ст. преподаватель;
Суриков Вадим Иванович, к.т.н., профессор;
Суриков Валерий Иванович, д.т.н., профессор, зав. кафедрой;
Прокудина Наталья Анатольевна, к.т.н., доцент.