

УДК 534.286

PACS: 61.70.Le, 62.40.+I, 62.80.+f

АКУСТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ХРОМУ В ОБЛАСТІ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНИХ МАГНІТНИХ ФАЗОВИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ

П. Паль-Валь¹, Л. Паль-Валь¹, Ю. Семеренко¹, І. Головін²

¹ФТІНТ НАН України ім. Б.І. Веркіна, пр. Леніна 47, 61103 Харків, Україна
e-mail: semerenko@ilt.kharkov.ua

²Technical University of Braunschweig, Institute for Materials, Germany
e-mail: i.golovin@tu-bs.de

Методами механічної резонансної спектроскопії досліджено температурно-частотні спектри акустичного поглинання та динамічного модуля пружності полікристалічного та монокристалічного хрому в області магнітних фазових перетворень ($T_{SF} \approx 124$ К, $T_N \approx 309$ К).

Уперше експериментально виявлено гістерезис акустичних властивостей, що спостережене у разі термоцилювання невідпалених полікристалічних зразків. Наявність гістерезису може бути пов'язана зі зміною АФМ доменної структури у полікристалах Cr під дією термопружних напружень, що зумовлені анізотропією теплового розширення кристалітів в орторомбічній та тетрагональній фазах полікристалів Cr.

У невідпалених зразках в області температур нижче T_N зареєстровано пік поглинання, який не простежено у монокристалах. Відпал зразків призводить до зникнення піка. Встановлено експоненціальну залежність часу релаксації від температури, визначені активаційні параметри: енергії активації 1,13 eV та частотний фактор $\nu_0 = 3 \times 10^{25} \text{ s}^{-1}$. Аномально високе значення ν_0 свідчить про те, що цей процес релаксації контролюється складнішим механізмом, ніж прості некорельовані перескоки окремих атомів.

Ключові слова: хром, магнітні фазові перетворення, акустичні властивості.

Інтерес до вивчення властивостей хрому значною мірою пов'язаний з наявністю у ньому різного роду магнітних упорядкувань. Хром, як відомо, має електронну конфігурацію $3d^5 4s^1$, і в ньому простежено магнітні фазові перетворення, що супроводжуються структурними перетвореннями першого роду: в точці Нееля $T_N \approx 309$ К хром переходить із парамагнітного в антиферомагнітний (АФМ) стан, а за температури спін-флоп переходу $T_{SF} \approx 124$ К змінюється вектор поляризації хвиль спінової щільності за рахунок перекидання спінів на 90° відносно хвильового. Нижче T_N хром переходить із ОЦК в орторомбічну фазу, а при T_{SF} – у тетрагональну кристалічну модифікацію [1, 2].

Вивченню магнітних властивостей хрому присвячена значна кількість праць. Водночас акустичні властивості та їх зв'язок з магнітними та структурними перетвореннями до сьогодні вивчені недостатньо. Структурно-фазові перетворення, що відбуваються у матеріалі, можуть суттєво впливати на його акустичні властивості. Тому для вивчення таких процесів досить інформативним є метод неруйнуючої резонансної механічної спектроскопії.

Вимірювання виконували за відсутності магнітного поля на частотах механічних коливань зразка 1,5, 2,5, 4, 75, 88 kHz. Під час вивчення монокристалічних зразків хвильовий вектор поздовжніх стоячих хвиль з точністю $\pm 2^\circ$ збігався з кристалографічними напрямками $\langle 100 \rangle$ та $\langle 831 \rangle$, а хвильовий вектор згинальних коливань був перпендикулярний до зазначеного напрямку.

Орієнтацію монокристалічних зразків визначали за допомогою лауєграм.

З метою проведення прецизійних вимірів у потрібному інтервалі температур досліджували зразки розміщували всередині відкачуваної камери, яка, своєю чергою, знаходилася у подвійному (гелієвому) кріостаті з рідким азотом у зовнішньому та газоподібним гелієм у внутрішньому Дьюарі. Повільна зміна температури реалізувалася за допомогою електронагрівача. Передавачем температури була мідь-константанова термопара. Тепловий контакт між зразком, термопарою та нагрівачем забезпечував газоподібний гелій під тиском 300 Па. Температуру зразків регулювала та підтримувала електронна система стабілізації з точністю не гірше $\pm 10^{-4}$. Швидкість зміни температури поблизу точок фазових перетворень була не більше 0,01 К/мін.

Декремент δ вимірювали з відносною точністю $\pm 2\%$, а відносна похибка при визначенні модуля Юнга була не більша $\pm 3 \cdot 10^{-5}$.

Досліджено монокристали чистого хрому з співвідношенням електроопору $R_{300}/R_{4,2}=33$ та полікрістали хрому технічної чистоти.

Для вивчення акустичних властивостей було застосовано три різні методи: згинальні коливання язичкового вібратора (1,5 kHz, розміри зразка 0.8x1.0x50 мм), згинальні коливання тонкої вільної пластини (2,5, 4 kHz, розміри зразка 0.4x1.0x22 мм), поздовжні коливання подвійного складеного вібратора (75, 88 kHz 4x4x40 мм).

На частотах 4, 88 kHz (згинальні коливання тонкої вільної пластини та поздовжні коливання подвійного складеного вібратора, відповідно) були вивчені температурні залежності декременту $\delta(T)$ та динамічного модуля Юнга $E(T)$ монокристалів Cr (див. рис. 1).

Окрім очікуваних аномалій, зв'язаних з фазовими перетвореннями, в інтервалі $T_{SF} \leq T \leq T_N$ вперше спостерігалась значна залежність δ і E від амплітуди акустичної деформації ϵ_0 . Визначено, що попередня пластична деформація спричинює до розмиття та розщеплення піка на залежності $\delta(T)$ та провал на $E(T)$ поблизу T_N , а також зсув середньої T_N до області більш високих температур. Витримка зразків за кімнатної температури призводить до часткового повернення параметрів цих аномалій. Також вивчені акустичні властивості невідпалених зразків полікристалічного хрому чистотою 99,99% з вмістом C+N \approx 0,01% на частотах 1,5, 2,5 та 75 kHz (згинальні коливання язичкового вібратора, згинальні коливання тонкої вільної пластини та поздовжні коливання подвійного складеного вібратора, відповідно) у разі термоциклювання 5–325 К. Результати досліджень показані на рис. 2–4.

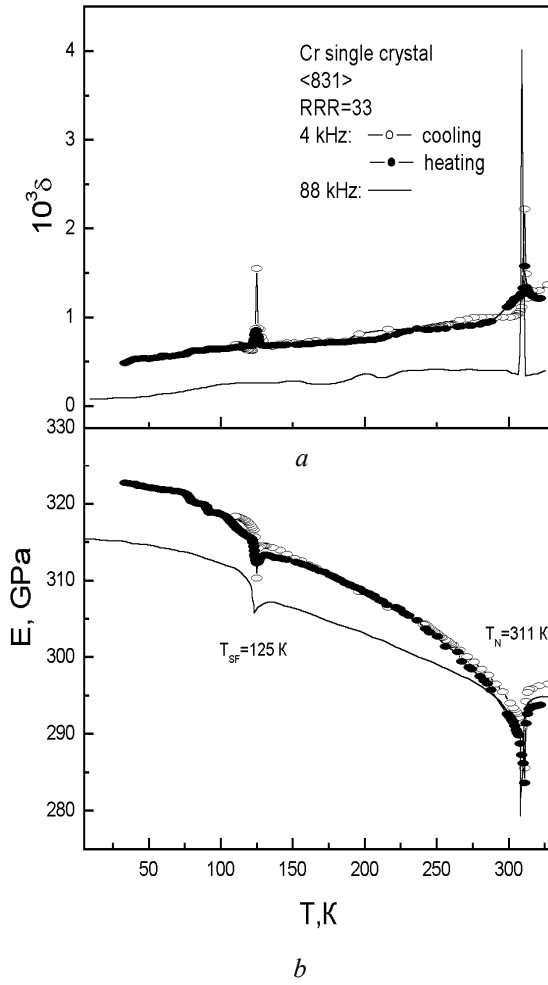


Рис. 1. Температурні залежності логарифмічного декременту $\delta(T)$ (a) та динамічного модуля Юнга $E(T)$ (b) монокристалів Cr, отримані на частоті 88 kHz методом поздовжніх коливань подвійного складеного вібратора (за даними робіт [2, 3]) та на частоті 4 kHz методом згинальних коливань вільної тонкої пластини

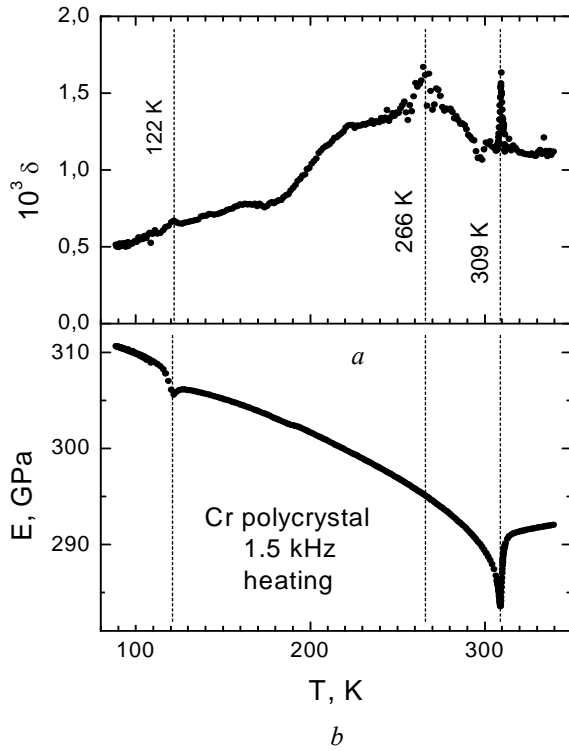


Рис. 2. Температурні залежності логарифмічного декременту $\delta(T)$ (a) та динамічного модуля Юнга $E(T)$ (b) полікристалічного хрому, отримані на частоті 1,5 kHz методом згинальних коливань язичкового вібратора

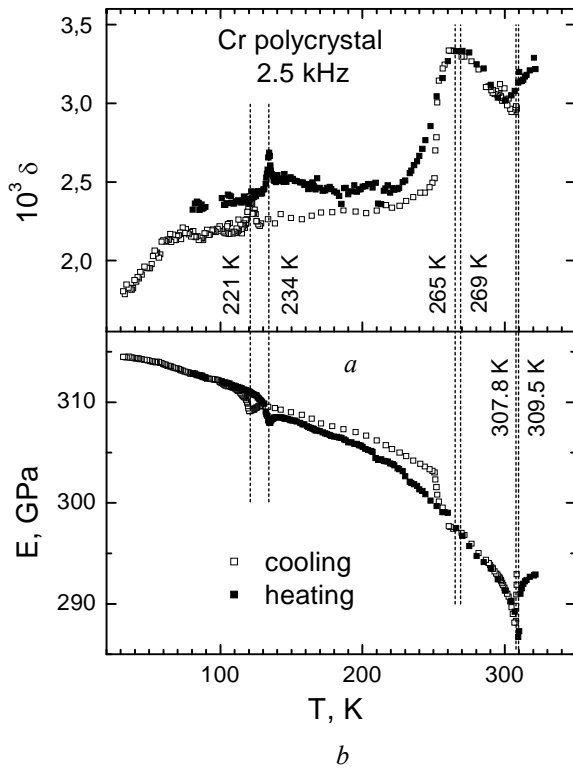


Рис. 3. Температурні залежності логарифмічного декременту $\delta(T)$ (a) та динамічного модуля Юнга $E(T)$ (b) полікристалічного хрому, отримані на частоті 2,5 kHz методом згинальних коливань вільної тонкої пластини

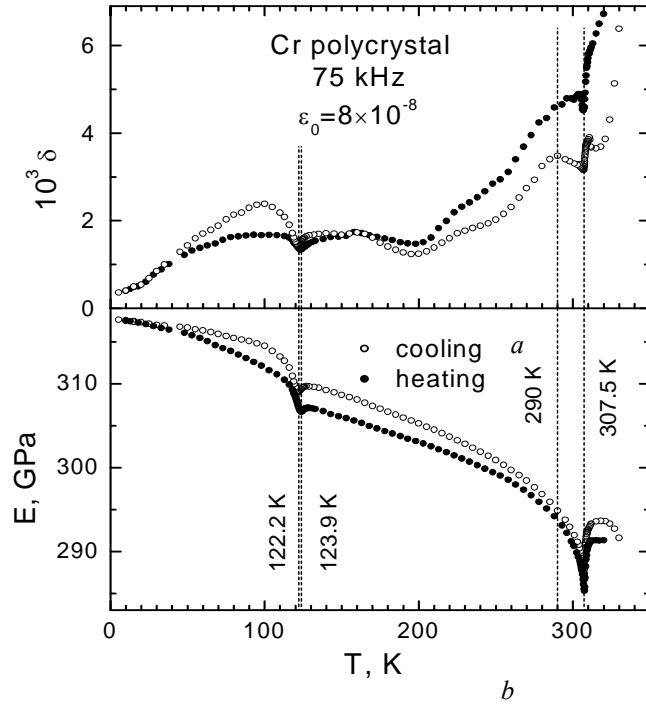


Рис. 4. Температурні залежності логарифмічного декременту $\delta(T)$ (a) та динамічного модуля Юнга $E(T)$ (b) полікристалічного хрому отримані, на частоті 75 kHz методом поздовжніх коливань подвійного складеного вібратора

Залежності $E(T)$, отримані різними методами, якісно погоджуються між собою. Водночас, залежності $\delta(T)$ мають значні відмінності. Зокрема в експериментах на частоті 75 kHz не простежено піки поглинання при T_N та T_{SF} . Найбільш цікавим ефектом, який не спостерігався раніше, є гістерезис акустичних властивостей, що простежеться при термоциклюванні невідпалених зразків. Під час охолодження значення E суттєво вище від значень, виміряних під час нагрівання. Гістерезис на залежностях $\delta(T)$ є складнішим. При цьому T_N та T_{SF} , виміряні під час охолодження, менші від температур, що реєструються у разі нагрівання; у відпалених зразках цей ефект відсутній. Ця поведінка акустичних властивостей може бути пов'язана зі зміною АФМ доменної структури у полікристалах Cr під дією термопружних напружень, що зумовлені анізотропією теплового розширення кристалітів в орторомбічній та тетрагональній фазах полікристалів Cr. У невідпалених зразках в області температур нижче T_N зареєстровано пік поглинання, який не простежено у монокристалах. Температура піка T_p підвищується з ростом частоти коливань, що свідчить про релаксаційну природу піка. Встановлено експоненціальну залежність часу релаксації від температури, визначені активаційні параметри: енергії активації 1,13 eV та частотний фактор $\nu_0 = 3 \times 10^{25} \text{ s}^{-1}$ (див. рис. 5).

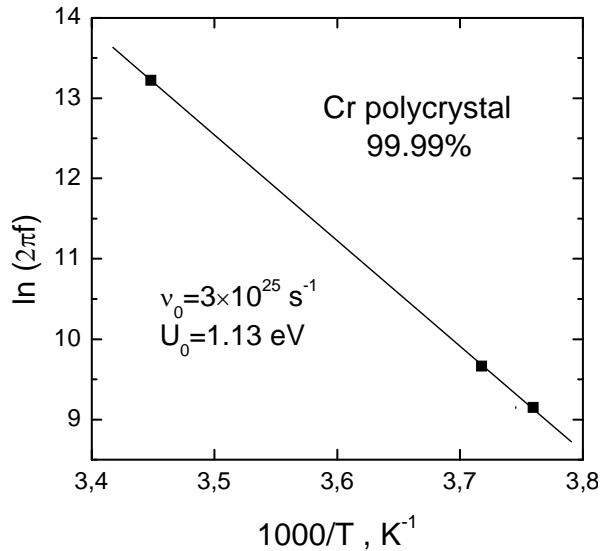


Рис. 5. Графік Аррениуса для визначення енергії активації процесу, що відповідає за низькотемпературний релаксаційний пік

Аномально високе значення ν_0 свідчить про те, що цей процес релаксації контролюється складнішим механізмом ніж прості некорельовані перескоки окремих атомів. Відпал зразків призводить до зникнення піка. Відсутність піка у монокристалах та у відпалених зразках дає змогу припустити, що відповідні релаксатори розміщені у міжкристалічних межах, а ефективність їх дії залежить від технологічних умов приготування зразків.

1. *Завадский Э. А. Вальков В. И.* Магнитные фазовые переходы. К.: Наукова думка, 1980. 195 с.
2. *Steinitz M. O., Schwartz L. H., Marcus J. A., Fawcett E., Reed W. A.* Lattice anisotropy in antiferromagnetic chromium // *Phys. Rev. Lett.* 1969. Vol. 23. N 17. P. 979–982.
3. *Паль-Валь Л. Н., Паль-Валь П. П., Платков В. Я.* и др. Нелинейное поглощение продольного длинноволнового ультразвука и дефект модуля в монокристаллах хрома // *Физ. тверд. тела.* 1986. Т. 28. № 12. С. 3577–3582.
4. *Паль-Валь П. П., Паль-Валь Л. Н., Сульженко В. К.* Влияние пластической деформации на релаксационные процессы в хrome вблизи точки Нееля // *Физ. метал. и металловед.* 1989. Т. 67. № 1. С. 103–107.

ACOUSTIC PROPERTIES OF CHROMIUM IN THE VICINITY OF THE LOW TEMPERATURE MAGNETIC PHASE TRANSITIONS**P. Pal-Val¹, L. Pal-Val¹, Yu. Semerenko¹, I. Golovin²**

¹*B. Verkin Institute for Low Temperature Physics & Engineering, National Academy of Sciences of Ukraine, 47 Lenin Ave., 61103 Kharkov, Ukraine
e-mail: semerenko@ilt.kharkov.ua*

²*Technical University of Braunschweig, Institute for Materials, Germany
e-mail: i.golovin@tu-bs.de*

Temperature dependences of the acoustic absorption α and dynamic Young's modulus in Cr single crystals and polycrystalline Cr in the vicinity of the magnetic phase transitions ($T_{SF} \approx 124$ K, $T_N \approx 309$ K) were investigated at the vibration frequencies 1, 5, 2, 5, 4, 75, 88 kHz.

The most interesting effect, that was not observed earlier, is a significant hysteresis of the acoustic properties taking place at thermocycling of the as-received polycrystalline samples. The behavior of the acoustic properties mentioned may be caused by changes of the AFM domain structure in Cr polycrystals under the action of thermoelastic stresses originated from anisotropy of the thermal expansion of misoriented crystallites in the orthorhombic and tetragonal phases of Cr polycrystals.

At temperatures below T_N , a peak of internal friction was found in the as-received samples. This peak was not observed in the single crystals. Annealing of samples leads to a disappearance of the peak. An exponential dependence of the relaxation time on temperature has been established and the activation parameters are determined: the activation energy $U = 1,13$ eV and the frequency factor $\nu_0 = 3 \times 10^{25} \text{ s}^{-1}$. Anomalously high value of ν_0 testifies that the relaxation process given is governed by a more complicated mechanism than simple uncorrelated jumps of individual atoms.

Key words: chromium, magnetic phase transitions, acoustic properties.

Стаття надійшла до редколегії 09.11.2007
Прийнята до друку 08.07.2008