

CoO 磁性相变中的弹性性质

王 积 方 王 汝 菊

中国科学院物理研究所,北京,100080

M. H. Manghnani

Hawaii Institute of Geophysics, University of Hawaii, USA

熊 大 和

中国科学院地质研究所,北京,100029

1991 年 1 月 17 日收到

利用超声相比较法对 CoO 的顺磁相、反铁磁相的弹性常数及它们的压力导数进行测量。根据实验数据对 CoO 两相中原子相互作用力性质,在 Néel 点的体弹模量 B 和压缩率 β_r 特性,以及 CoO 磁性相变的级数等进行了讨论。

PACC: 6470; 6220D; 7530; 6250

一、引 言

过渡金属氧化物 NiO, CoO, MnO, FeO 一直是人们很感兴趣的磁性物质。它们都有顺磁-反铁磁性的磁性相变,而且在反铁磁相状态下是绝缘体。这些过渡金属氧化物产生绝缘的微观原因,以及原子间磁性耦合的性质,历来是重要的研究对象。现在一般认为过渡金属氧化物是典型的 Mott 绝缘体,原子间的磁性耦合则起源于超交换作用^[1]。

NiO, CoO, MnO, FeO 在 Néel 温度以上是顺磁体,具有面心立方的 NaCl 结构。在 Néel 温度以下是反铁磁体,晶格由于小量畸变而偏离立方对称性。NiO 和 MnO 的反铁磁相是 $\alpha > 60^\circ$ 的菱形结构 FeO 是 $\alpha < 60^\circ$ 的菱形结构。CoO 则转变为 $c/a = 0.998$ 的四方晶体结构^[2]。

过渡金属氧化物反铁磁相中,存在超结构,自旋在每个 {111} 面中是平行排列,但相邻的 {111} 面中,自旋则是反平行排列^[3]。它们的 Néel 温度决定于反平行排列原子之间交换力的大小。这种交换力的性质、可从磁有序化温度随压力的变化而加以研究。

从相变的角度看,传统上认为磁性物质从顺磁相转变为铁磁相或反铁磁相的相变,是二级相变。这类相变没有晶格变形,只在发生磁有序化转变时,对称性有所降低。但一些实验显示,过渡金属氧化物的磁性相变具有一级相变的特性^[4]。

在研究 CoO 磁性相变的内耗和弹性常数时, Fine^[5] 发现杨氏模量有 150% 的突变,并出现内耗峰。Evtushenko 和 Levitin^[6] 发现 CoO 的切变模量反常。继后 Aleksandrov 等人^[7] 观察到 CoO 的弹性常数在 Néel 温度附近有很强的软化现象。但这些结

果之间彼此尚存在一些矛盾,需进一步澄清。

本文利用精密的超声相比较法,在 0—30°C 的温区范围内,对单晶 CoO 的弹性常数进行系统的测量,较精确地得出 CoO 弹性常数值及 CoO 的 Néel 温度。同时,还在 0—4 kbar 的气体介质压力区得出 CoO 弹性常数的压力导数,以及 Néel 温度 T_N 随压力变化的导数 dT_N/dp 值。最后对实验结果进行分析讨论。

二、实 验

我们使用的样品是单晶 CoO。由 Verneuli 方法生长是 Argonne 实验室提供的。样品密度测量值为 $\rho = 6.4187 \text{ g/cm}^3$ 。晶体方向,由 X 射线劳厄法确定。声速测量是在晶体 (100) 和 (110) 面上进行的。对立方晶体而言,声速与传播方向、偏振方向及弹性常数之间的关系见表 1。

表 1 立方晶体声速与声传播方向、偏振方向及弹性常数之间的关系

声 速	传播方向	偏振方向	弹 性 常 数
纵波 v_1	[100]	[100]	$\rho v_1^2 = C_{11}$
横波 v_2	[100]	[任意]	$\rho v_2^2 = C_{44}$
横波 v_3	[110]	[1 $\bar{1}$ 0]	$\rho v_3^2 = C' = C_{PQ} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$
纵波 v_4	[110]	[110]	$\rho v_4^2 = C_1 = C_{12} = \frac{1}{2}(C_{11} + C_{12} + 2C_{44})$
横波 v_5	[110]	[001]	$\rho v_5^2 = C_{44}$
纵波 v_6	[111]	[111]	$\rho v_6^2 = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44})$
横波 v_7	[111]	[任意]	$\rho v_7^2 = \frac{1}{3}(C_{11} - C_{12} + C_{44})$

本实验使用的声速测量方法是 McSkimin 的相比较法^[8]。声速测量精度优于 0.5%, 测量频率在 10—30MHz 之间。使用的超声耦合剂,纵波是 Nonag, 横波是 V9。相比较法的测量框图见图 1。

相比较法的测量原理是:当射频脉冲讯号通过样品时,调节射频讯号源,使样品中的载波波长为整数。这时样品中的回波与射频脉冲发生干涉,接收讯号变为最大。测量这时载波频率 f , 在略去反射角修正的近似下(当耦合层极薄时,可以这样处理)、由

$$v = 2lf/n,$$

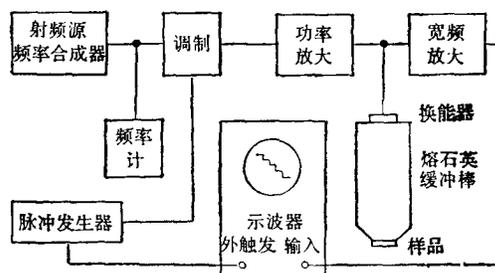


图 1 相比较法测量框图

即可获得声速值 v 。其中 l 是声传播方向样品的厚度, n 是样品中载波波数个。 n 值可由相继一系列最大讯号所对应的载波频率值算出。

CoO 反铁磁相横波声速的测量存在一定的困难。这与相变后 CoO 晶体中存在不同取向的磁畴有关。由于磁畴的存在, 声讯号通过时, 受到散射而变弱, 使测量发生困难。

压力实验是在以氮气为传压介质的气体高压系统中进行的。整个高压容器可在 0—30°C 的水浴中变化温度。测量时, 压力保持恒定 (0, 1, 2, 3, 4 kbar), 然后改变温度, 待温度平衡后测量声速。压力测量的精度为 1%。

三、实验结果

首先在常压、室温条件下, 测量 CoO 顺磁相的弹性常数 C_{11} , C_{44} , C_{11} 值。然后算出弹性常数 C_{12} 及绝热体弹模量 B_s 值。计算 B_s 的关系为

$$B_s = \frac{1}{3} (C_{11} + 2C_{12}).$$

为了进行比较, 在表 2 中, 列出不同作者在常压及室温条件下得出的 CoO 顺磁相弹性常数及绝热体弹模量 B_s 值。

表 2 CoO 顺磁相弹性常数及绝热体弹模量数据

作 者	C_{11}	C_{44}	C_{11}	C_{12}	B_s	备 注
Aleksandrov 等人 ^[7]	261.7	83.2	287.196	145.0	183.9	30°C, 30MHz, 超声法
Sumino 等人 ^[9]	262.4	83.6		147.2	185.6	27°C, 0.5—1.2MHz, RPR*
Uchida 等人 ^[10]	255.63	80.8	280.3	143.37	180.79	23°C, 30MHz, 超声法
本工作	261.98	82.73	288.47	149.49	186.99	24°C, 20MHz, 超声法

注: 所有弹性常数和体弹模量单位均为 GPa;

* RPR—Rectangular Parallelepiped Resonance method.

通过改变温度和改变压力的实验获得单晶 CoO 的弹性常数 C_{11} , C_{44} 和 C_{11} 在不同恒定压力下随温度变化的实验曲线 (见图 2, 图 3, 图 4)。这些弹性常数在 0—30°C 温区中, 都有很陡的跃变发生。在常压下, C_{11} , C_{44} 和 C_{11} 的跃变量分别为 26.3%, 7.3% 和 6%。弹性常数发生跃变的温度, 正是 CoO 从顺磁相转变为反铁磁相的 Néel 温度。当压力增加时发生跃变的温度增加, 但每个弹性常数的跃变量基本上与常压下的相似。

根据本超声声速实验的结果, CoO 在常压下的 Néel 温度 $T_N = 289K$ 。而且该

表 3 CoO 的 Néel 温度 T_N 和压力导数 dT_N/dp

作 者	T_N	dT_N/dp	备 注
Aleksandrov 等人 ^[7]	289±2		磁化率方法
Bloch 等人 ^[11]	287.25	6.0	热膨胀法
Okomoto 等人 ^[12]	287	6.4	互感法
Holzappel 等人 ^[13]		~6.0*	穆斯堡尔法
本工作	289	6.3	超声方法

* 由实验曲线估算所得。

Néel 温度在 0—4kbar 的压力范围内是随着压力线性增加,其压力导数 $dT_N/dp = 6.3k/GPa$. 为了进行比较,在表 3 中列出其它作者用不同方法得出的 CoO 的 T_N 和 dT_N/dp 值. 显然,本文结果与其它作者的结果极为相近.

根据测量的结果,在表 4 中分别列出 CoO 顺磁相(24°C)和反铁磁相(0°C)的弹性常数 C_{11} , C_{44} 和 C_{12} 值,绝热体弹模量 B_s , 等温体弹模量 B_T , 以及它们的压力导数 C'_{11} , C'_{44} , C'_{12} , B'_s 和 B'_T . 为了获得 B_T 值,使用了下列关系式:

$$B_s = B_T(1 + \alpha\gamma T),$$

其中 α 是热膨胀系数, γ 是 Grüneisen 常数. 各弹性常数和体弹模量的压力导数值是通过 1bar, 1, 2, 3, 4kbar 压力下的对应量进行最小二乘法拟合得到的. CoO 反铁磁相的弹性常数和体弹模量值,以及它们的压力导数值,还未见报道. 在

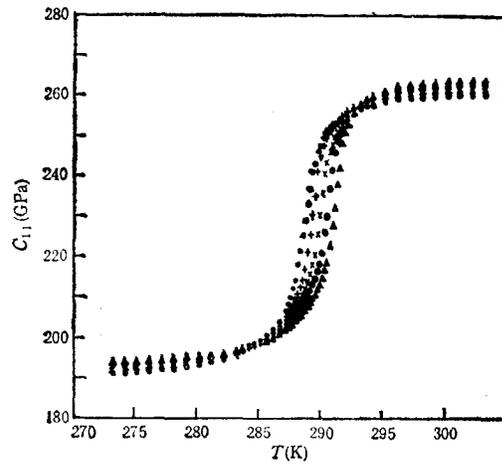


图 2 不同压力下, CoO 弹性常数 C_{11} 与温度的关系
● 为 1bar; + 为 1kbar × 为 2kbar; ○ 为 3kbar;
▲ 为 4kbar

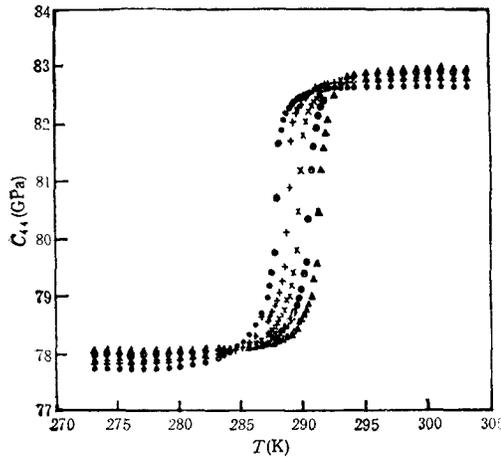


图 3 不同压力下, CoO 弹性常数 C_{44} 与温度的关系
图注同图 2

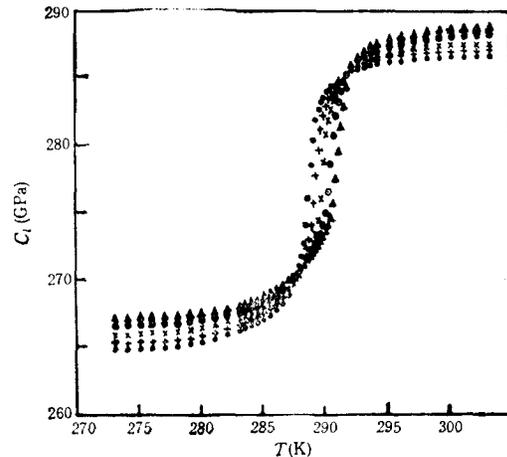


图 4 不同压力下 CoO 弹性常数 C_{12} 与温度的关系
图注同图 2

表 4 CoO 顺磁相 (24°C) 和反铁磁相 (0°C) 的弹性常数体弹模量及它们的压力导数

温度	C_{11}	$\frac{dC_{11}}{dp}$	C_{44}	$\frac{dC_{44}}{dp}$	C_{12}	$\frac{dC_{12}}{dp}$	B_s	$\frac{dB_s}{dp}$	B_T	$\frac{dB_T}{dp}$
24°C	261.98	8.6	82.73	-0.268	288.47	5.68	186.99	5.06	185.94	5.03
0°C	191.34	7.12	77.73	0.80	264.77	6.09	185.61	4.68	184.64	4.64

计算反铁磁相的弹性常数时,仍以立方晶体结构为基础,因为 CoO 的四方相仅仅是 NaCl

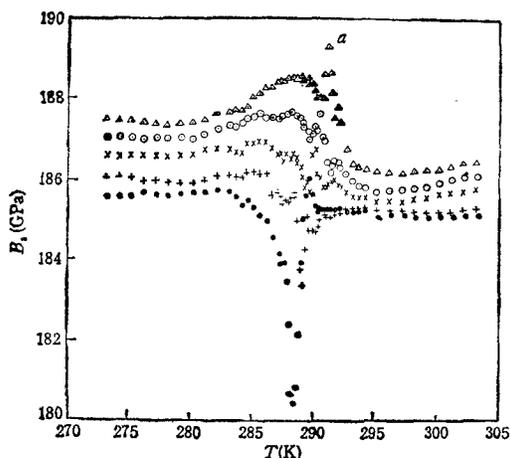


图5 不同压力下, CoO 绝热体弹模量 B_s 与温度的关系 图注同图 2

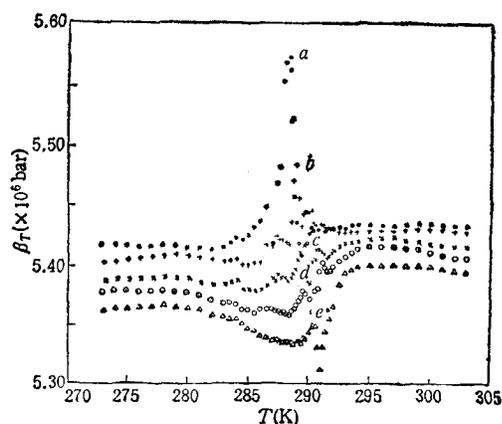


图6 不同压力下, CoO 等温压缩率 β_T 与温度的关系 图注同图 2

结构很小畸变造成的。

图 5 和图 6 分别是 CoO 的绝热体弹模量 B_s 和等温压缩率 β_T 在不同压力下随温度变化的曲线。可以看出,当 CoO 发生顺磁-反铁磁相变时,在 Néel 温度 T_N 点分别出现 B_s 低谷和 β_T 高峰,在常压下这种情况最为明显。随着压力增加, B_s 低谷和 β_T 高峰的位置同时向温度增加方向作线性移动。而且移动速率与前面根据弹性常数测量得到的 dT_N/dp 值相符。但 B_s 谷和 β_T 高峰的绝对幅度则随压力增加有明显的减小(见两图中所标 a, b, c, d, e 位置)。另外,随着压力增加,在 β_T 峰附近出现复杂的结构,这意味着相变过程可能比较复杂。

四、讨 论

1. CoO 顺磁相和反铁磁相的弹性常数 C_{12} 和 C_{44} 都不满足勾犀关系

$$C_{12} = C_{44}.$$

这表明 CoO 顺磁相和反铁磁相中原子相互作用必须计及多体力。

2. 弹性常数是能量对应变的二次微商。CoO 顺磁相与反铁磁相弹性常数之间较大的差别反应两相能量的不同。由于 CoO 反铁磁相四方结构只是面心立方 NaCl 结构小量畸变形成的,所以 CoO 顺磁相与反铁磁相结合能的差别不是主要的。但晶格畸变和磁有序化所引起的能量差别是不容忽视的,是两相弹性常数之间不同的重要原因。

3. CoO 的 Néel 温度随压力线性增加的实验结果,在熊大和、王积方^[14]的高压 X 射线实验中得到印证。他们发现,在室温和 5.2GPa 高压条件下,CoO 从面心立方 NaCl 结构转变为四方结构,这一结构转变正是 CoO 顺磁-反铁磁转变的磁性相变结果。由于 Néel 温度随压力线性增加,所以在常压下发生于 289K 的相变,在 5.2GPa 高压下,被推移至室温发生。这表明超声实验结果与 X 射线的结果是相容的。

4. Lewis 等人^[15]发现 CoO 和 NiO 在 Néel 温度,热导率是一低谷,比热则是一高

峰。这些结果,与我们在 CoO 的 B_1 和 β_T 随温度变化关系中出现的低谷和高峰有对应的关系。Lewis 等人^[15]用 Stern 的声子受自旋系统的临界散射理论进行了解释。显然我们实验中观察到的 B_1 谷和 β_T 峰也应与声子和自旋的相互作用有关。

RbMnF₃, Ho, Dy, Tb, EuO 在顺磁-反铁磁转变的 Néel 温度,声速是一低谷, MnF₂ 则表现为一衰减峰。Lüthi 等人^[16]认为这些反常现象,也是自旋与声子相互作用造成的,并得出声速与声衰减在磁性相变点的变化表达式为

$$\frac{\Delta v}{v} \propto \omega^2 \chi^{1/2}, \quad \alpha \propto \frac{\omega^2 \chi^{1/2}}{1/\tau_c},$$

其中 χ 是自旋磁化率, τ_c 是自旋涨落弛豫时间。上述式子表明,声速的变化 ($\Delta v/v$) 与频率无关,声衰减 (α) 则与频率的平方成正比。

5. 比热的 λ 型转变具有二级相变的特征。按照 Ehrenfest 关于相变的理论,发生二级相变时,比热、压缩率、热膨胀系数等都有不连续变化。在 CoO 磁性相变时,观察到比热 λ 型转变,压缩率出现高峰,说明 CoO 的磁性相变具有二级相变的特征。

但磁性相变的情况是复杂的。一些实验^[4]表明, NiO, CoO, MnO, FeO 的顺磁-反铁磁转变是一级相变。它们的晶格畸变,体积变化(虽然不大)是重要的因素。

类比于 UO₂ 相变的情况, NiO, CoO, MnO, FeO 发生一级相变的原因,被认为是 Jahn-Teller 效应引起的^[17]。这种效应通过晶体场的作用,使声学声子与过渡金属 d 电子耦合。结果,不仅改变 Jahn-Teller 离子的本征态,而且也改变周围离子的构型,从而引起结构相变。

电子-晶格耦合的哈密顿量^[18]为

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} C e^2 - \eta e \sigma_3,$$

其中等号右端第一项是晶格弹性畸变能,第二项为双简并电子态与晶格之间的 Jahn-Teller 线性耦合项, η 是电子-晶格耦合常数 C 是弹性劲度系数, σ_3 是本征值为 ± 1 的作用于双电子能级的算符之一。

发生 Jahn-Teller 相变时,弹性常数减小,出现软化现象。我们在 CoO 磁性相变中观察到的弹性常数变化,也是软化现象,或许这就是 Jahn-Teller 相变的结果。

6. 在分子场近似下,磁性相变的 Néel 温度正比于交换积分 J_2 ^[19], 即

$$T_N = \rho \cdot 6J_2,$$

J_2 是第一近邻原子之间通过 180° 的超交换力而得到的交换积分。

对上式进行压力微分得

$$dT_N/dp = 6J_2 \frac{d\rho}{dp} + 6\rho \frac{dJ_2}{dp}.$$

这表明过渡金属氧化物 Néel 温度随压力线性改变与交换能的变化有很重要的关系。

- [1] K. Terakura, T. Oguchi, A. R. Williams, J. Kübler, *Phys. Rev.*, **B30**(1984), 4734.
 [2] J. Nagamiya, S. Saito, Y. Shimomura, E. Uchida, *J. Phys. Soc. Japan*, **20**(1965), 1285.
 S. Saito, K. Nakahigashi, Y. Shimomura, *J. Phys. Soc. Japan*, **21**(1966), 850.
 [3] M. D. Rechtin, B. L. Averbach, *Phys. Rev.*, **B6**(1972), 4294.
 [4] D. S. Rodbell, J. Owen, *J. Appl. Phys.*, **35**(1964), 1002;

- R. L. Cohen, S. Hufner, K. W. West, *Phys. Rev.*, **184**(1969), 263.
- [5] M. Fine, *Nature*, **166**(1950), 523.
- [6] L. A. Evtushenko, R. Z. Levitin, *Fiz. Met. Metalloved.*, **12**(1961), 155.
- [7] K. S. Aleksendrov, L. A. Shabanova, L. M. Reshchikova, *Soviet Physics-Solid State*, **10**(1968), 1316.
- [8] H. J. McSkimin, *Physical Acoustics*, Vol. 1 Part A, Ed. by W. P. Mason, New York, Academic Press (1964).
- [9] Y. Sumino, M. Kumazawa, O. Nishizawa, W. Pluschkell, *J. Phys. Earth*, **28**(1980), 475.
- [10] E. Uchida, S. Saito, *J. Acoust. Soc.*, **51**(1971), 1602.
- [11] D. Bloch, C. Vettier, P. Burlet, *High Pressure Physics Letter*, **75A**(1980), 301.
- [12] T. Okamoto, H. Fujii, Y. Hidaka, E. Tatsumoto *J. Phys. Soc. Japan*, **23**(1967), 1174.
- [13] W. B. Holzapfel, H. G. Drickamer, *Phys. Rev.*, **184**(1969), 323.
- [14] 熊大和, 王积方, 科学通报, 待发表.
- [15] F. B. Lewis, N. H. Saunders, *J. Phys. C*, **6**(1973), 2525.
- [16] B. Lüthi, T. J. Moran, R. J. Pollina, *J. Phys. Chem. Solids*, **31**(1970), 1741.
- [17] S. J. Allen, *Phys. Rev.*, **167**(1968), 492.
- [18] R. L. Melcher, *Physical Acoustics*, Vol. 12, P. 5, Ed. by W. P. Mason, New York, Academic Press, (1976).
- [19] E. F. Bertaut, *J. Phys. Chem. Solids*, **30**(1969), 763.

THE ELASTIC PROPERTIES OF COBALT OXIDE IN MAGNETIC PHASE TRANSITION

WANG JI-FANG WANG RU-JU

Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing, 100080

M. H. MANGHNANI

Hawaii Institute of Geophysics, University of Hawaii, USA

XIONG DA-HE

Institute of Geology, Academia Sinica, Beijing, 100029

(Received 17 January 1991)

ABSTRACT

Using ultrasonic phase comparison method, the elastic properties and pressure derivatives of paramagnetic and antiferromagnetic phase of cobalt oxide are measured. The characteristic of interatomic forces in these two phases, the nature of bulk modulus and compressibility at Neel temperature, and the order of phase transition of cobalt oxide are discussed based on the experimental results.

PACC: 6470; 6220D; 7530; 6250