

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

14-88-446

С. Низиол, А. Бомбик,¹ Д. Фрушарт,² И. Куш,³
Е. Варчевски³

МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА $\text{Cu}_x \text{Zn}_{1-x} \text{Cr}_2 \text{Se}_4$

Направлено в Оргкомитет Международной
конференции по магнетизму, Париж,
25-29 июля 1988 г.

¹ИФЯТ ГМА, Краков, ПНР

²ИЦНИ, Гренобль, Франция

³Силезский университет, Катовице, ПНР

1988

ВВЕДЕНИЕ

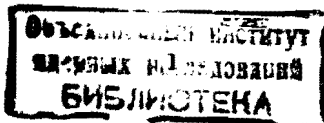
Система шпинели $Cu_x Zn_{1-x} Cr_2 Se_4$ проявляет сложные магнитные свойства, которые сильно зависят от концентрации атомов Cu /1-5/. Методом дифракции нейтронов при $T < T_N = 2I$ К была обнаружена в $Zn Cr_2 Se_4$ гелимагнитная структура. С другой стороны, для $Cu Cr_2 Se_4$ характерна ферромагнитная структура. Теоретический анализ, проведенный в работе /5/, показал, что магнитное упорядочение в этой системе сильно зависит от концентрации Cu . Cu приводит к появлению ионов Cr^{4+} , которые осуществляют двойное обменное магнитное взаимодействие с ионами Cr^{3+} . В зависимости от величины x наблюдаются фазовые превращения; несоизмеримая структура типа простой спирали (для $0,0 \leq x \leq 0,05$) - ферромагнитная спираль - соизмеримая ферромагнитная структура (для $x \geq 0,8$). Определены магнитные свойства во всем диапазоне измерения концентрации Cu . Для $0,1 \leq x \leq 0,2$ существует резкое увеличение температуры магнитного упорядочения. Она меняется от $T_N = 2I$ К для $x = 0,1$ до $T_C \approx 370$ К в случае $x = 0,2$. Из формул, приведенных в работе /5/, видно, что углы $\varphi(x)$ и $\vartheta(x)$, характеризующие коническую спираль, плавно меняются с увеличением Cu в этом диапазоне концентрации. Эти количественные расчеты не были проверены из-за нехватки экспериментальных данных. Поэтому экспериментальные исследования этих веществ, а именно структурные и магнитные измерения для определенных составов были целью данной работы.

Порошковые образцы с $x = 0,02$ и $x = 0,11$ были приготовлены в виде керамики. Измерения магнитной восприимчивости проводились в слабых постоянных магнитных полях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Магнитные свойства

Измерения магнитной восприимчивости $\chi(T)$ для $Cu_{0,11} Zn_{0,89} Cr_2 Se_4$ были проведены в температурном интервале $7 - 300$ К на высокочувствительных магнитных весах типа весов Кана. В /3/ было обнаружено понижение T_N в магнитном поле для соединения с $0,0 \leq x \leq 0,1$ и поэтому решено произвести дополнительные измерения намагниченности в условиях образца, охлаждаемого в постоянных полях до $T = 7$ К. На рис. I приведена температурная зависимость обратной восприимчивос-



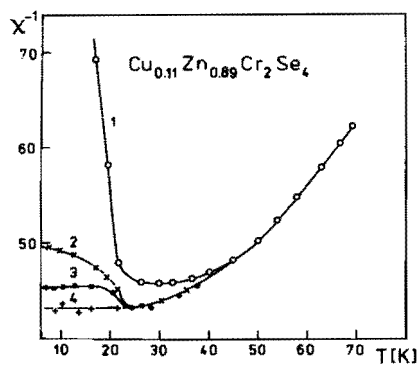


Рис.1. Температурная зависимость магнитной восприимчивости для $\text{Cu}_{0,11}\text{Zn}_{0,89}\text{Cr}_2\text{Se}_4$.

ти $\chi^{-1}(T)$ в диапазоне низких температур с учетом разных величин охлаждаемого поля H_C . Результаты $\chi^{-1}(T)$ для $H_C = 0$ описывает кривая I. В этом случае наблюдается широкий минимум, связанный с магнитным

упорядочением. Кривые 2,3,4 описывают $\chi^{-1}(T)$ для образца, охлаждаемого в полях; $H_C = 0,034 \text{ Т}$, $H_C = 0,058 \text{ Т}$ и $H_C = 0,13 \text{ Т}$ соответственно. В случае кривых 2 и 3 измерения были проведены в тех же самых полях без их выключения после охлаждения образца. Для образца, охлаждаемого в поле $0,13 \text{ Т}$, измерение восприимчивости проводилось в поле $0,022 \text{ Т}$. Приведенные выше результаты свидетельствуют о сильной зависимости $\chi^{-1}(T)$ от величины магнитного поля, в котором охлаждался образец. А именно, меняется ход кривых при $T < T_N$ и можно более точно определить температуру Нееля, $T_N \sim 21 \text{ К}$. С увеличением поля H_C минимум на кривой $\chi^{-1}(T)$ уменьшается до полного исчезновения в поле $\sim 0,13 \text{ Т}$. Выше температуры 40 К ход кривых $\chi^{-1}(T)$ не зависит от поля, в котором охлаждается образец. Кроме того, существует постоянный их наклон с температурой. Для этих образцов явного излома на зависимостях $\chi^{-1}(T)$, который может быть связан с добавочным магнитным фазовым переходом, обнаружено не было.

Магнитная структура

Нейтроннографические исследования были проведены при разных температурах: для образца с $X = 0,02$ при $4,8 \text{ К}$ и 80 К , а для образца с $X = 0,11$ при $4,8 \text{ К}$, $9,3 \text{ К}$, $13,9 \text{ К}$, 23 К и 295 К . На нейтронограммах, полученных при низких температурах, кроме основных брегговских отражений, обусловленных симметрией $Fd\bar{3}m$, обнаружены сверхструктурные магнитные рефлексы - сателлиты. Их интенсивность с ростом температуры уменьшается до нуля в точке $T \sim 21 \text{ К}$. На рис.2 в виде примера приведена нейтронограмма для $\text{Cu}_{0,11}\text{Zn}_{0,89}\text{Cr}_2\text{Se}_4$ при $T = 4,8 \text{ К}$. Исходя из нейтронографических данных определены параметры кристаллографической структуры. Их значения указывают на существование струк-

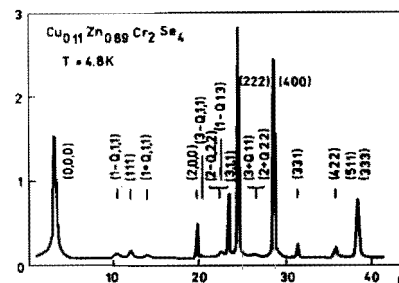


Рис.2. Нейтронограмма $\text{Cu}_{0,11}\text{Zn}_{0,89}\text{Cr}_2\text{Se}_4$ при $4,8 \text{ К}$.

туры типа нормальной шпинели с кислородным параметром $u = 0,385$ и постоянными решетками $a = 10,445 \text{ \AA}$ и $a = 10,432 \text{ \AA}$ при $T = 4,8 \text{ К}$ для образцов $X = 0,02$ и $X = 0,11$ соответственно. Из положения сателлитов

найден вектор модуляции Q магнитной структуры. Оказалось, что он параллелен оси типа $\langle 100 \rangle$. Для $\text{Cu}_{0,02}\text{Zn}_{0,98}\text{Cr}_2\text{Se}_4$ при температуре $4,8 \text{ К}$ существует простая спиральная магнитная структура типа ZnCr_2Se_4 ^{1/1}, для которой: $Q_x = 0,42$, $\varphi = 36^\circ$, $\mu_{\text{Cr}^{3+}} = 1,75 \mu_B$. Локализованный магнитный момент вычислялся для магнитного фактора иона Cr^{3+} , определенного Ватсоном и Фриманом ^{16/}.

Результаты, полученные для образца с $X = 0,11$, носят более сложный характер. Наблюдается уширение некоторых пиков (рис.3 и 4), которые можно разделить на две компоненты. Интенсивность диффузного пика зависит от температуры и остается конечной при $T = 23 \text{ К}$ (рис.4).

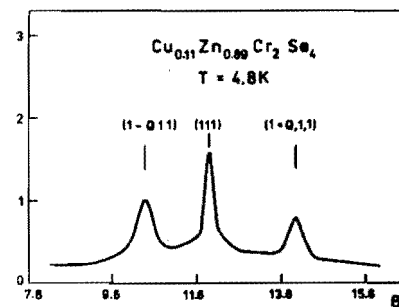


Рис.3. Нейтронограмма $\text{Cu}_{0,11}\text{Zn}_{0,89}\text{Cr}_2\text{Se}_4$ при $4,8 \text{ К}$ в области пика (III).

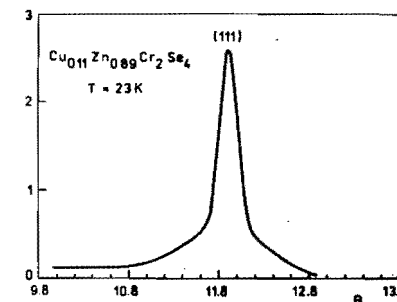


Рис.4. Нейтронограмма $\text{Cu}_{0,11}\text{Zn}_{0,89}\text{Cr}_2\text{Se}_4$ при 23 К в области пика (III).

Мы полагаем, что причина их возникновения связана с наличием упорядочения типа ферроспиральной структуры в областях, размер которых составляет $\sim 180 \text{ \AA}$. Рассчитанные параметры приведены в таблице I. Не нулевая интенсивность диффузных пиков выше 21 К свидетельствует

о том, что при этой температуре не существует перехода в парамагнитное состояние. При температуре 295 К не наблюдается когерентного магнитного рассеяния нейтронов.

Таблица I.

T K	Q_x	φ°	ψ°	$\mu_x [\mu_B]$	$\mu_{yz} [\mu_B]$
4,8	0,448	40,3	29	1,75	0,95
9,3	0,447	40,1	29	1,75	0,95
13,9	0,443	39,9	22	1,80	0,75
23				1,85	

При $T = 0 \text{ K}$; $\varphi = 35^\circ$; $\psi = 60^\circ / 5^\circ$.

На основе нейтронографических данных и хода кривых $\chi^{-1}(T)$ (рис.1), которые подобны наблюдаемым в материалах, образующих магнитные кластерные стекла, можно сделать вывод о том, что шпинели $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_2\text{Se}_4$ для $0,05 \leq x \leq 0,2$ образуют магнитную структуру в виде кластеров.

В заключение можно сказать, что наши экспериментальные результаты не вполне совпадают с количественно рассчитанной в работе /5/ моделью ферроспиральной структуры для этих концентраций Cu .

ЛИТЕРАТУРА

1. Akimitsu J., Siratori K., Shirane G., Iizumi M. and Watanabe T. *J.Phys.Soc.Japan* **44** (1979) 172.
2. Yamashita O., Yamaguchi Y., Nakatani I., Watanabe H. and Masumoto K. *J.Phys.Soc.Japan* **46** (1979) 1145.
3. Krok J., Juszczyk S., Warczewski J., Mydlarz T., Bombik A and Byzowski P., Szamraj W. *Phase Transitions* **3** (1983) 105.
4. Krok J., Juszczyk S., Warczewski J., Mydlarz T., Szamraj W., Bombik A., Byzowski P. and Spalek J. *Phase Transitions* **4** (1983) 1.
5. Krok J., Spalek J., Juszczyk S. and Warczewski J. *Phys.Rev.* **B 28** (1983) 6499.
6. Watson E.R., Freeman A.J. *Acta Cryst.* **14** (1961) 27.

Рукопись поступила в издательский отдел
23 июня 1988 года.

Низиол С. и др.

14-88-446

Магнитная структура $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_2\text{Se}_4$

На основании проведенных магнитных и нейтронографических исследований для $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_2\text{Se}_4$ при $x = 0,02$ и $x=0,11$ установлено, что для $x = 0,02$ существует простая спиральная магнитная структура, и коническая - для $x = 0,11$ при температуре ниже 21К. В случае $\text{Cu}_{0,11}\text{Zn}_{0,89}\text{Cr}_2\text{Se}_4$ коническая структура образуется в виде кластеров. Полученные результаты не вполне совпадают с результатами расчетов, проведенных Кроком и др. в работе /5/ для концентрации $0,05 \leq x \leq 0,2$.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1988

Перевод Т.А.Филимонычевой

Niziol Z. et al.

14-88-446

Magnetic Structure of $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_2\text{Se}_4$

Magnetic and neutron diffraction measurements on $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_2\text{Se}_4$ yielded a simple spiral structure for $x = 0,02$ and a conical one for $x = 0,11$ below 21K. $\text{Cu}_{0,11}\text{Zn}_{0,89}\text{Cr}_2\text{Se}_4$ proved to be of the magnetic cluster glass type in contradiction with theoretical predictions of Krok et al. for $0,05 \leq x \leq 0,2$ /5/.

The investigation has been performed at the Laboratory of Neutron Physics, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1988