

НЕЙТРОНОГРАФИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СИСТЕМЫ $\text{Hg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$

*Р.А.Садыков, А.В.Филатов, П.Л.Грузин,
В.М.Новоторцев, И.С.Ковалева, В.А.Левшин*

Впервые проведены нейтронографические и в низких магнитных полях магнитные исследования поликристаллических образцов системы $\text{Hg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ ($0 \leq x \leq 1$). Установлено, что образец с $x = 0,3$ обладает магнитной структурой типа спинового стекла. Обнаружена корреляция магнитных и нейтронографических данных.

Соединения системы $\text{Hg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ представляют собой магнитные полупроводники со структурой нормальной шпинели, причем параметр решетки линейно зависит от концентрации ионов цинка в соответствии с законом Вегарда [1]. Интерес к данной системе вызван тем, что при замещении ионов ртути на ионы цинка в ней происходит переход из ферромагнитного состояния (HgCr_2Se_4 , $T_c = 120 \text{ K}$ [2]) в антиферромагнитное со спиральной структурой (ZnCr_2Se_4 , $T = 20 \text{ K}$ [3]). В работе [2] сообщалось, что во внешнем поле $H = 9 \text{ кЭ}$ этот переход происходит "скачком" при содержании цинка $x = 0,5$.

Нами был проведен синтез и исследования поликристаллических образцов этой системы. Рентгено- и нейтронографический анализы проведены при $T = 293 \text{ K}$. Они подтвердили состав и наличие только шпинельной фазы (Hg^{2+} и Zn^{2+} в тетраэдрических A -положениях, Cr^{3+} - в октаэдрических B -положениях).

Впервые магнитные свойства системы исследованы нами в слабых магнитных полях ($H = 30 \text{ Э}$). На рис.1 представлены зависимости намагниченности σ от температуры, снятые с помощью вибрационного магне-

тометра. При $x \leq 0,2$ кривые имеют форму, характерную для ферромагнетиков, а при $x \geq 0,4$ — для антиферромагнетиков. Температурная зависимость намагниченности для $x = 0,3$ обладает чертами, свойственными спиновым стеклами. На рис.2 представлены температурные зависимости σ в различных внешних магнитных полях для составов с $x = 0,3$ и $x = 0,4$. Из рисунка видно, что увеличение поля приводит к смещению максимума в сторону низких температур, а поле 1,71 и 6,4 кЭ, соответственно, переводит образцы с $x = 0,3$ и 0,4 в ферромагнитное состояние, т.е. величина магнитного поля влияет на характер магнитного упорядочения.

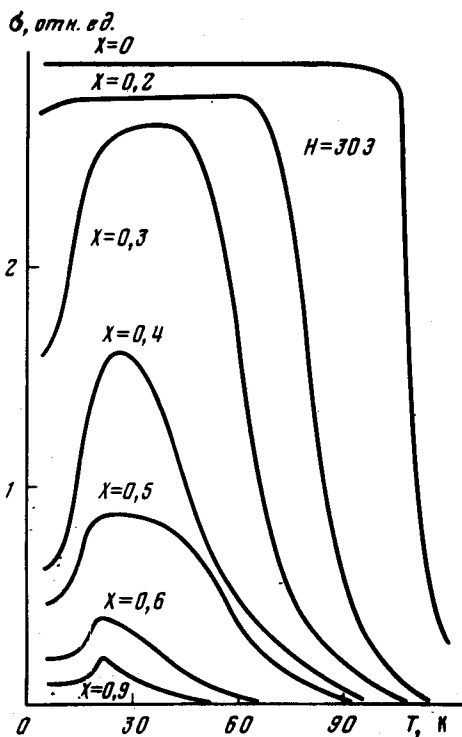


Рис.1. Зависимости намагниченности σ от температуры

Для выяснения типа магнитной структуры в зависимости от состава нами проведен нейтронографический анализ образцов без приложения внешнего магнитного поля. Исследования проводились на ИРТ — МИФИ. На нейтронограммах (при $T = 4,2$ К) составов с $x = 1,0 - 0,4$ были получены сверхструктурные отражения (сателлиты), соответствующие магнитному спиральному упорядочению. Установлено, что с уменьшением содержания цинка появляется уширение и асимметричность сателлитов, причем уширение и асимметричность сателлитов растут с уменьшением x .

Для образца $\text{Hg}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Cr}_2\text{Se}_4$ вместо сателлитов 111^- и 111^+ обнаружен широкий диффузный максимум, свидетельствующий о наличии ближнего магнитного порядка. Анализ нейтронограмм показал, что размер ближнего порядка $\sim 60 \text{ \AA}$.

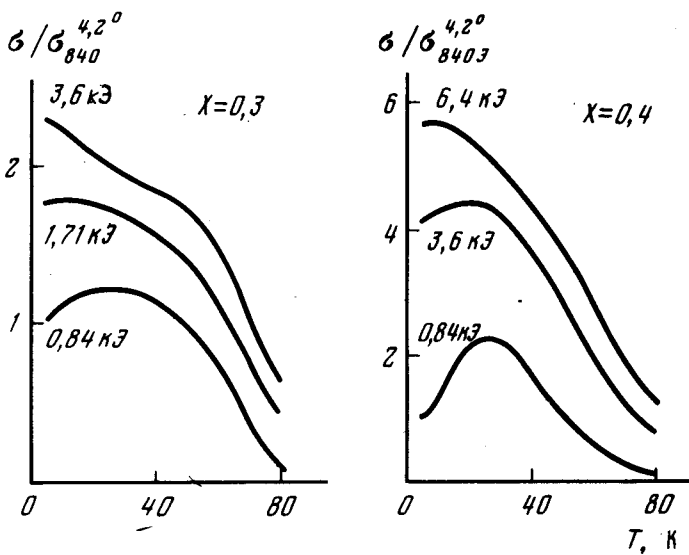


Рис.2. Температурные зависимости σ в различных магнитных полях для $x = 0,3$ и $x = 0,4$.

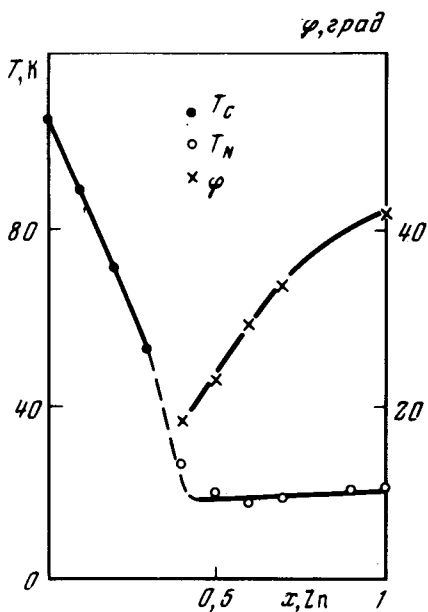


Рис.3. Зависимости угла магнитной спирали и температуры фазового перехода от состава

На рис.3 представлены зависимости угла магнитной спирали и температуры фазового перехода T от состава.

Из полученных данных можно сделать следующие выводы о магнитной структуре и ее поведении в зависимости от внешнего магнитного поля для образцов данной системы халькошпинелей.

При нулевом внешнем магнитном поле в образцах системы $\text{Hg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ с ростом концентрации ртути происходит распад магнитной структуры на области с разными периодами спирали, о чем свидетельствуют уширенные сателлиты на нейтронограммах. Такие

области, по-видимому, появляются вследствие неэквивалентного окружения ионов Cr^{3+} ионами Hg^{2+} , а размер и количество их зависит от их концентрации. Образец $\text{Hg}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Cr}_2\text{Se}_4$ обладает магнитной структурой типа спинового стекла, так как на нейтронограмме проявляется только ближний магнитный порядок, а температурная зависимость намагниченности имеет форму, характерную для спиновых стекол. При концентрациях $x = 0,3$ обменные взаимодействия, ответственные за ферромагнетизм, являются преобладающими и на нейтронограммах этих составов присутствуют только пики ферромагнитного упорядочения.

Наложение внешнего магнитного поля влияет на тип упорядочения и его поведение в зависимости от температуры, и может перевести образец из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние. Различия между найденной нами величиной критической концентрации, при которой происходит переход Ферро – антиферромагнетик, и определенной в работе [2], вероятно, связано с тем, что в работе [2] измерения проводились в сравнительно высоких магнитных полях ($H = 9 \text{ кЭ}$).

В заключение отметим, что как в системе $\text{Hg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$, так и в системе $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$, ранее исследованной нами в работе [4], изменение типа магнитной структуры от состава происходит аналогичным ("протекательным") образом, однако величины критической концентрации цинка в этих системах различаются. Для ртутной системы эта концентрация равна 0,3, а для кадмиевой – 0,4. Параметры решеток в этих системах совпадают и, по-видимому, основную роль в этом различии играет тип катиона в тетраэдрической A-позиции халькошпинели.

В заключение авторы выражают свою благодарность В.Г.Веселаго, В.Т.Калинникову и Ю.Ф.Бабиковой за интерес и поддержку работы.

Институт общей и неорганической химии им.Н.С.Курнакова АН СССР

Московский инженерно-физический институт

Поступила в редакцию
25 апреля 1980 г.

Литература

- [1] M.Wakaki, T.Arai, K.Kudo. Solid State Comm., 16, 679, 1975.
- [2] M.Wakaki, T.Arai. Solid State Comm., 26, 757, 1978.
- [3] R.Plumier. J. Phys., 27, 213, 1966.
- [4] Р.А.Садыков, П.Л.Грузин, А.А.Минаков, Т.Г.Аминов, В.Г.Веселаго, В.Т.Калинников, В.Е.Махоткин. Письма в ЖЭТФ, 28, 596, 1978.