

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В $\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ ($x \approx 0.5$)

В.В.Соколович, О.А.Бажюков

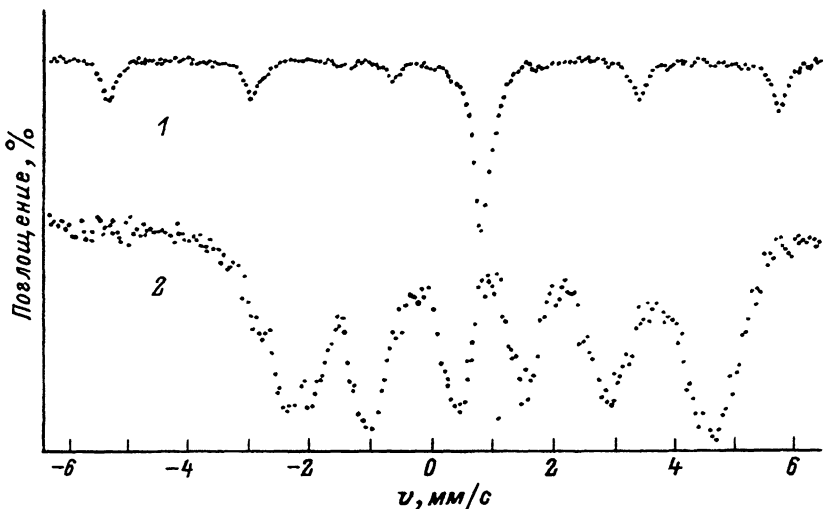
В системе CrS-FeS для составов, близких к $\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{S}$, при 940 К наблюдаются переход металл-полупроводник (ПМП) и магнитный переход I рода, которые сопровождаются аномалией на кривых дифференциально-термического анализа [1,2]. Согласно результатам рентгенографических измерений [3], проведенных в широкой области температуры, образцы $\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{S}$ не являются при комнатной температуре однофазными и содержат в своем составе в основном $\alpha\text{-Fe}$ и шпинель FeCr_2S_4 , которая в области 940 К претерпевает структурный переход I рода ($O_h^7 \rightleftharpoons D_{6h}^4$). По мнению авторов работы [3], наблюдаемый ПМП обусловлен данным структурным переходом.

В отличие от ПМП магнитные превращения, наблюдаемые в $\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{S}$, нельзя объяснить, если исходить только из рассмотрения $\alpha\text{-Fe}$ и FeCr_2S_4 . Однако их можно объяснить, предположив, что при температурах, больших 940 К, $\alpha\text{-Fe}$ растворяется в FeCr_2S_4 и в результате образуется твердый раствор с формулой $\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$. В работе [3] из-за низкой интенсивности рефлексов $\alpha\text{-Fe}$ и частичного их наложения на рефлексы FeCr_2S_4 , а также из-за температурных эффектов не удалось подтвердить вышеприведенное предположение. Поэтому в настоящей работе предпринято дополнительное изучение высокотемпературной фазы. Исследования проводились на образцах, высокотемпературное состояние которых было стабилизировано с помощью быстрого охлаждения.

Синтез образцов $\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{S}$ проведен из порошков Cr, Fe и S в вакуумированных запаянных кварцевых ампулах при 960 С в течение 24 ч. Синтезированное вещество после охлаждения до комнатной температуры растиралось в порошок. Затем порошок снова помещался в вакуумированные кварцевые ампулы, которые разогревались в печи при 1000° С в течение 15 мин. Охлаждение до комнатной температуры проводилось с разными скоростями. Наибольшая скорость достигнута с помощью печи-катапульты [4].

Рентгенографические измерения проводились при комнатной температуре на установке ДРОН-2.0. Образцы, подвергнутые закалке в воду со льдом и охлажденные с меньшими скоростями, содержали в основном $\alpha\text{-Fe}$ и шпинель FeCr_2S_4 . Рефлексы, наблюдаемые для образца, закаленного с помощью печи-катапульты, идентифицировались на основе гексагональной решетки типа NiAs. Расчет постоянных решетки дал значения $a = 3.444 \text{ \AA}$, $c = 5.749 \text{ \AA}$.

Мессбауэровские измерения выполнены при комнатной температуре на спектрометре NTA-1024, работающем с источником $\text{Co}^{57}(\text{Cr})$. Разложение спектров на парциальные подспектры проводилось в линейном приближении в рамках метода наименьших квадратов при предположении лоренцевой формы линий. На рисунке приведены мессбауэровские спектры медленно охлажденного (1) и закаленного (2) образцов. Первый спектр представляет собой суперпозицию синглета, соответствующего фазе шпинели FeCr_2S_4 , и секстета, соответствующего фазе $\alpha\text{-Fe}$. Второй



Мессбауэровские спектры медленно охлажденного (1) и закаленного (2) $\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{S}$ ($T = 293 \text{ K}$).

спектр легко разлагается на три парциальных секстета, параметры которых сведены в таблицу (δ — изомерный химический сдвиг, измеренный относительно нитропрусида натрия; H — сверхтонкое поле на ядрах железа; ϵ — квадрупольный сдвиг, оцененный из разницы расщеплений первой-второй и пятой-шестой линий секстета; Γ — полуширина линий спектра; P — долевая заселенность неэквивалентных позиций, которым соответствуют секстеты $S1$, $S2$, и $S3$).

Из сравнения двух спектров рисунка очевидно, что в закаленном $\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{S}$ нет ни металлического железа, ни шпинельной фазы FeCr_2S_4 . Существенное отличие величин сверхтонких полей, характеризующих три секстета, от полей, характерных для FeS [5-7], свидетельствует об отсутствии фазы FeS . Близость величин химических сдвигов для трех секстетов дает возможность предположить, что двухвалентное железо, входящее в $\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{S}$, занимает одинаковые по координации позиции решетки и что мы имеем дело с твердым раствором замещения в системе CrS-FeS с общей формулой $\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$. Различие знаков квадрупольных сдвигов секстетов $S1$, с одной стороны, и $S2$, $S3$ — с другой, может свидетельствовать о наличии двух структурных фаз $\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ типа $1C$ и $2C$, наблюдаемых в FeS [5,6]. Но вопрос об относительной ориентации спинов катионов двух фаз остается открытым, поскольку различие знаков квадрупольных сдвигов может обуславливаться как различным направлением главной оси градиента электрического поля (ГЭП), так и различ-

Мессбауэровские параметры парциальных секстетов, обнаруженных в $\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{S}$

	δ , мм/с ± 0.02	H , кЭ ± 5	ϵ , мм/с ± 0.02	Γ , мм/с ± 0.02	P ± 0.05
$S1$	1.18	231	+0.05	0.33	0.24
$S2$	1.11	205	-0.11	0.32	0.49
$S3$	1.13	179	-0.13	0.30	0.27

ным направлением легкой оси антиферромагнетизма. Определенно можно утверждать лишь о том, что углы, образуемые направлением спина и осью ГЭП, различны для позиций S_1 и S_2, S_3 .

Результаты высокотемпературных рентгенографических измерений и данные о фазовом составе указывают на наличие в образцах обратимой твердофазной реакции $\text{FeCr}_2\text{S}_4 + \text{Fe} \rightleftharpoons 4(\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{S})$, сосуществующей со структурным переходом I рода в FeCr_2S_4 . Согласно результатам предварительных измерений, закаленные образцы $\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{S}$ являются антиферромагнетиками. Соответственно простой анализ вышеприведенных результатов позволяет утверждать, что изменения намагниченности, наблюдаемые при 940 К в $\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{S}$ [3], полностью определяются изменениями в фазовом составе, а именно «появлением» и «исчезновением» ферромагнитного α -Fe.

Авторы благодарят Г.А.Петраковского за поддержку и внимание к работе, В.В.Веретенникова за помощь в подготовке образцов.

Список литературы

- [1] Лосева Г.В., Соколович В.В., Петухов Е.П., Баранов А.В. // ФТТ. 1979. Т. 21. № 10. С. 2195–2197.
- [2] Петраковский Г.А., Лосева Г.В., Соколович В.В. и др. // ЖЭТФ. 1980. Т. 79. № 6(12). С. 2413–2421.
- [3] Соколович В.В., Смык А.А., Лосева Г.В. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 9. С. 2851–2853.
- [4] Саблина К.А., Веретенников В.В. // Магнитные, электрические и резонансные свойства магнитодиэлектриков. Красноярск, ИФ СОАН СССР, 1982. С. 191–199.
- [5] Ono K., Ito A., Hirahara E. // J. Phys. Soc. Jpn. 1962. V. 17. N 10. P. 1615–1620.
- [6] Thiel R.C., Van den Berg C.B. // Phys. Stat. Sol. 1968. V. 29. P. 837–846.
- [7] Ok H.N., Back K.S., Kim C.S. // Phys. Rev. B. 1982. V. 26. N 9. P. 5223–5225.

Институт физики им.Л.В.Киренского
СО РАН
Красноярск

Поступило в Редакцию
9 февраля 1993 г.

© Физика твердого тела, том 35, № 7, 1993
Solid State Physics, vol. 35, N 7, 1993

ОБ ОДНОЙ РАЗНОВИДНОСТИ РАЗМЕРНОГО ЭФФЕКТА В ПЛЕНКАХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ ВТОРОГО РОДА В ПАРАЛЛЕЛЬНОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

В.Н.Луцкий

Хорошо известно, что в сверхпроводнике второго рода, помещенном в магнитном поле $H_{c_1} < H < H_{c_2}$, резистивное состояние связано с движением вихрей. Температура перехода в резистивное состояние $T_c(H)$ при этом определяется значением энергии активации, связанной с пиннингом вихрей на дефектах структуры, в частности на поверхностных дефектах. Естественно полагать, что условия пиннинга на поверхности, где число дефектов обычно выше, чем в объеме, и природа их может быть иной, значительно отличаются от объемных и, в частности, энергия связи вихря с дефектом может быть выше, чем в объеме.

В этом случае можно ожидать немонотонную зависимость $T_c(H)$ в пленке, помещенной в параллельное ее плоскости магнитное поле. Действительно, в области полей, незначительно превышающих величину H_{c_1} ,