

УДК 548 : 537.611.45

© 1992

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МАГНИТНАЯ СТРУКТУРЫ ЗАКАЛЕННЫХ CrSe И Mn_{0.1}Cr_{0.9}Se

А. И. Галяс

Для определения магнитной и кристаллической структур CrSe и Mn_{0.1}Cr_{0.9}Se проведены рентгенографическое, нейтронографическое и ЯГР исследования и измерения магнитной восприимчивости закаленных образцов указанных веществ. Установлено, что они находятся в неравновесном состоянии из-за смещения атомов в узлах гексагональной структуры и сосуществования гексагональной и моноклиной структур. Показано, что в гексагональной фазе сосуществуют две магнитные структуры с различными температурами перехода в парамагнитное состояние, а в моноклиной фазе упорядочения магнитных моментов при 77 К не достигается. Из данных нейтронографических измерений определено процентное соотношение кристаллических и магнитных фаз при 77 и 293 К.

Соединение CrSe в равновесном состоянии имеет гексагональную структуру (структурный тип $B8_1$, пространственная группа $P6_3/mmc$). В закаленном CrSe [1] существует неравновесное кристаллическое состояние, характеризующееся смещением атомов из положений идеальной никель-арсенидной решетки. Магнитная структура медленно охлажденного в течение двух суток CrSe является «зонтичной» с постоянными $a_m = \sqrt{3}a_{гек}$ и $c_m = c_{гек}$ [2]. Для закаленного CrSe в [2] было отмечено, что магнитная структура не имеет значительного отклонения от магнитной структуры медленно охлажденного CrSe. В работе [3] было показано, что CrSe растворяет 10% мол. MnSe при 1220 К.

1. Результаты экспериментальных исследований

С целью уточнения кристаллической и магнитной структур CrSe и Mn_{0.1}Cr_{0.9}Se выполнены рентгенографические и нейтронографические исследования, которые дополнены измерениями магнитной восприимчивости и эффекта Мессбауэра.

Из дифракционных измерений закаленных образцов CrSe и Mn_{0.1}Cr_{0.9}Se установлено, что наряду с гексагональной структурой имеет место моноклиная структура с параметрами: $a_{мон} = 0.397$ нм, $b_{мон} = 0.651$ нм, $c_{мон} = 0.628$ нм и $\beta = 99.4^\circ$. Эта структура связана с гексагональной следующим образом: $a_{мон} \approx a_{гек}$, $b_{мон} \approx \sqrt{3}a_{гек}$ и $c_{мон} \approx c_{гек}$. Подобная смесь кристаллических фаз наблюдалась в стехиометрическом CrS [4]. Кроме того, на нейтронограммах указанных закаленных образцов при малых углах обнаружен магнитный рефлекс, отсутствующий в зонтичной структуре, который можно индентифицировать как рефлекс (101) M1 магнитной структуры с $a_m = 2a_{гек}$ и $c_m = c_{гек}$. Интенсивность этого рефлекса возрастает при понижении температуры до 77 К. Другие рефлексы этой структуры совпадают с ядерными рефлексами и магнитными рефлексами зонтичной структуры, которые появляются на нейтронограммах при 77 К (рис. 1, 2).

Магнитная природа рефлекса (101) M1 подтверждается также теоретическими расчетами температурного изменения его интенсивности на основе функции Бриллюэна (рис. 3, сплошная линия). Оптимальное совпадение расчетной и

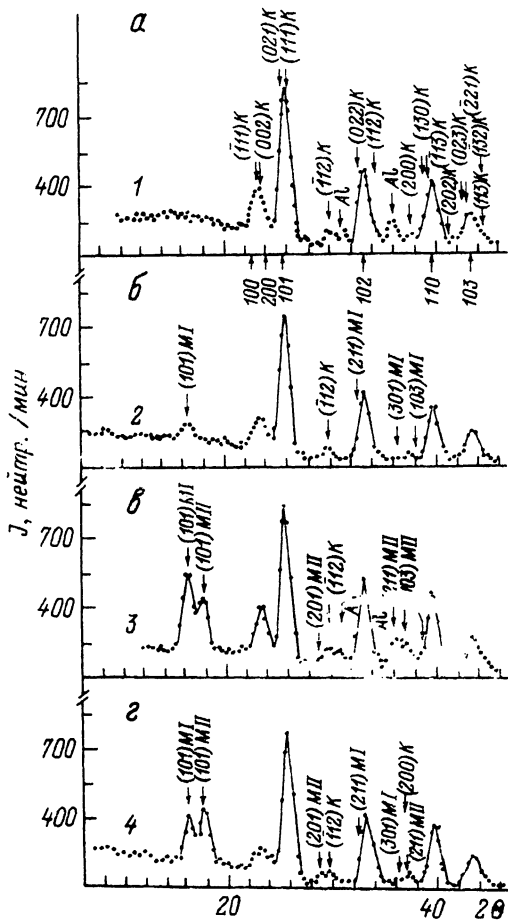


Рис. 1. Нейтронограммы CrSe, полученные при $T = 420$ (а) и 77 К (б, в).

Обозначения рефлексов: К — рефлексы моноклинной кристаллической структуры, MI — магнитные рефлексы структуры с $a_M = 2a_{\text{гек}}$, MII — магнитные рефлексы зонтичной структуры. Ядерные рефлексы гексагональной кристаллической фазы не имеют обозначений, они указаны на верхней нейтронограмме снизу. 1, 2 — нейтронограммы закаленного CrSe; 3 — нейтронограмма закаленного CrSe, которая получена после проведения измерений выше комнатной температуры; 4 — нейтронограмма медленно охлажденного CrSe.

экспериментальной интенсивностей получается при значении спина, равном 2. Из рис. 3 видно, что магнитные рефлексы разных структур исчезают при значительно отличающихся температурах. Магнитная структура, на основе которой индифицированы рефлексы со значком MI, связана с периодичностью кристаллической решетки аналогично CrS [5].

Наличие примеси моноклинной фазы в закаленных CrSe и $\text{Mn}_{0.1}\text{Cr}_{0.9}\text{Se}$, существенное несоответствие значений интенсивностей нормированных ядерных рефлексов никель-арсенидной фазы с расчетными интенсивностями на основе идеальной структуры (см. таблицу), влияние изменения температуры и термической обработки на интенсивность магнитных рефлексов свидетельствуют о неравновесности кристаллического состояния исследуемых веществ.

Медленное охлаждение в течение двух суток закаленного и вновь нагретого до 1220 К образца CrSe существенно повлияло на его структуру (рис. 1): возросла интенсивность ядерных рефлексов (по сравнению с интенсивностями в закаленном образце) и исчезли моноклинные рефлексы, произошло перераспределение

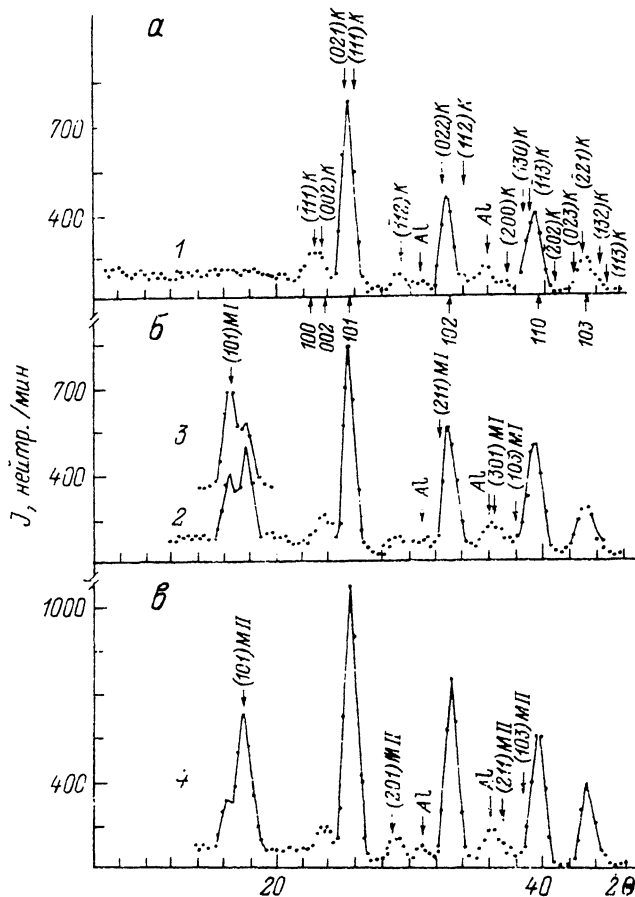


Рис. 2. Нейтронограммы $Mn_{0.1}Cr_{0.9}Se$, полученные при $T = 420$ (а), 293 (б), 77 К (в, г).

Обозначения рефлексов такие же, как на рис. 1. 1—3 — нейтронограммы закаленного $Mn_{0.1}Cr_{0.9}Se$, 4 — нейтронограмма медленно охлажденного $Mn_{0.1}Cr_{0.9}Se$.

интенсивностей магнитных рефлексов (возросла интенсивность рефлекса (101) MII при одновременном уменьшении интенсивности рефлекса (101) MI).

Анализ интенсивностей основных ядерных рефлексов показал, что среднее относительное отклонение экспериментальных и расчетных интенсивностей составляет 3% при среднем относительном отклонении для закаленного образца 28% (учтены рефлексы (002) + (001), (102) и (110)).

В $Mn_{0.1}Cr_{0.9}Se$ при медленном охлаждении примесь моноклинной фазы сохранилась, а нормирование значения экспериментальных и расчетных интенсивностей не совпадают (см. таблицу). В твердом растворе имеет место только частичное перераспределение интенсивностей рефлексов (101) MI и (101) MII (рис. 2).

2. Обсуждение результатов

Изложенные результаты нейтронографического исследования закаленных образцов CrSe и $Mn_{0.1}Cr_{0.9}Se$ можно объяснить существованием магнитного двухфазного состояния, которое обусловлено косвенным магнитным взаимодействием

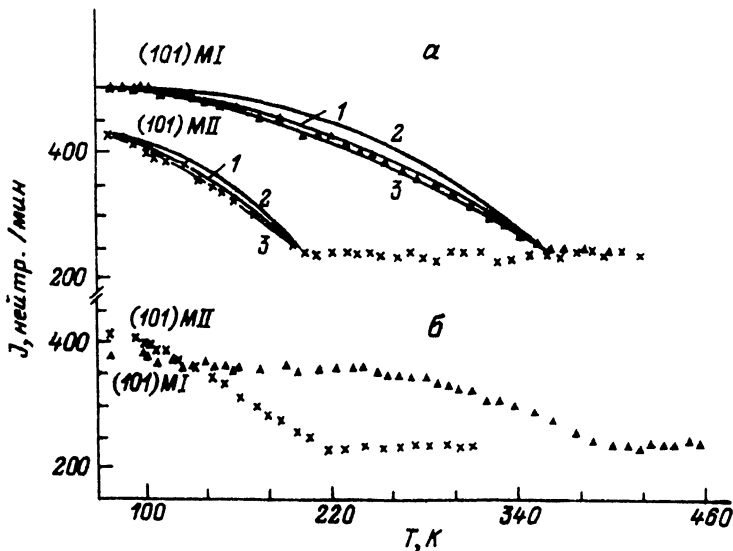


Рис. 3. Температурные зависимости магнитных рефлексов $Mn_{0.1}Cr_{0.9}Se$ (а) и $CrSe$ (б).
 $s = 3/2$ (1), $1/2$ (2), 2 (3).

при наличии неравновесного кристаллического состояния. Существование двух типов магнитных структур при одной кристаллической возможно, если имеются области, в которых существуют различные обменные взаимодействия [6]. В неравновесной структуре косвенное магнитное взаимодействие может сохраняться, но вследствие изменения степени перекрытия электронных оболочек атомов из-за смещения атомов из идеальных положений создаются условия реализации другой магнитной структуры. Здесь имеет место аналогия с кристаллическим двухфазным состоянием, наблюдающимся в некоторых чистых элементах при малой разнице в свободной энергии реализуемых структур ([7], с. 56). При этом в областях с минимальным смещением атомов из идеальных положений $CrSe$ реализуется зонтичная магнитная структура, поскольку медленное охлаждение увеличивает интенсивность ее рефлексов и улучшает соответствие экспериментальной и расчетной интенсивностей. В областях с большим смещением атомов реализуется магнитная структура с $a_M = 2a_{рек}$ и $c_M = c_{рек}$.

Прямое доказательство присутствия неравновесного состояния в закаленных $CrSe$ и $Mn_{0.1}Cr_{0.9}Se$ можно получить на основе анализа смещений атомов из положений в идеальной структуре и последующего расчета процентного соотношения кристаллических и магнитных фаз по экспериментальным интенсивностям рефлексов. Расчеты выполнены только для $Mn_{0.1}Cr_{0.9}Se$ (при температурах 293 и 77 К), так как в нем сохраняется устойчивое к температурным воздействиям неравновесное состояние.

Предварительные расчеты показали, что примесь моноклинной фазы незначительно влияет на нормированные интенсивности ядерных рефлексов идеальной никель-арсенидной структуры (см. таблицу), но сильно влияет на абсолютные интенсивности. Это связано с тем, что суммарная интенсивность пиков, которые содержат рефлексы от обеих фаз, снижается из-за интенсивности рефлексов моноклинной фазы, поскольку интенсивность последних на порядок ниже интенсивности гексагональных вследствие малого фактора повторяемости. Незначительное влияние моноклинной примеси на нормированные рефлексы гексагональной фазы облегчило определение смещений атомов в этой фазе.

<i>hkl</i>	Эксперимент			Расчет											
	после медл. охл. 77 К	после медл. охл. 293 К	после закалки 420 К	29% монокл. 71% гексаг. 30% магн. I 41% магн. II 77 К	29% монокл. 71% гексаг. 30% магн. I 41% магн. II 293 К	идеал. гексаг. 293 К	38% монокл. 62% идеал. гексаг. 293 К								
(101) MI (101) MII	} 229	46 —	— —	111 117	} 228	44 —	— —								
100 002 101	} 444	} 432	} 453	15 36 306	} 417	16 37 327	} 444	5 30 287	} 322	4 23 230	} 313				
[(002) K + + (111) K + + (111) K + + (021) K]				60		64		—		56					
(201) MII (112) K				} 29		— 13		— 15		18 12		} 30	— 3	— —	— 13
102 (211) MI [(022) K + + (112) K]				} 203		184		190		152 14 20		} 186	157 5 21	} 183	166 — —
(301) MI (103) MI 200 K 110 [(113) K + + (130) K + + (202) K] (211) MII (103) MII 103 [(023) K + + (113) K + + (221) K + + (132) K]	} 184	} 158	} 172	2 1 11 133	} 193	0.9 0.5 11 136	} 164	— — — 145	} 141	— — 12 117	} 141				
28				28		—		24							
11 7				— —		— —		— —		— —					
71				—		—		—		—					
100				100		100		100		100		100	62	100	
29				—		—		—		—		—	38	—	

Смещения атомов были определены в предположении, что они связаны с перестройкой никель-арсенидной структуры в моноклинную. На рис. 4 показаны проекции гексагональной структуры на базисную плоскость и плоскость (100) ромбической ячейки, а также смещение атомов при образовании моноклинной структуры.

Расчеты показали, что при указанной на рис. 4 тенденции смещений для оптимального соответствия измеренных и вычисленных интенсивностей необходимы следующие усредненные по всей решетке смещения атомов:

$$Cr(0, 0, 0): \Delta x = -0.05, \Delta y = 0.05, \Delta z = -0.10,$$

$$Cr(0, 0, 1/2): \Delta x = 0.036, \Delta y = -0.036, \Delta z = 0.073,$$

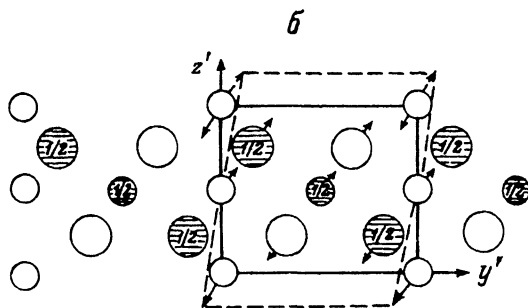
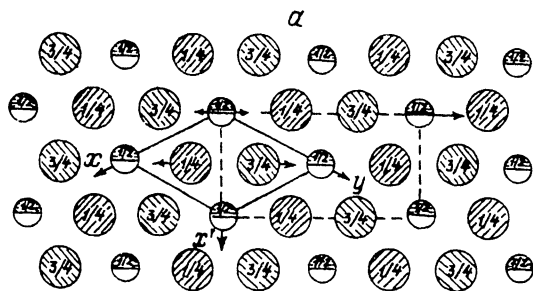


Рис. 4. Проекция гексагональной никель-арсенидной структуры на базисную плоскость (а), на плоскость (100) ромбической ячейки (б).

Цифры указывают координаты атомов по оси z и x' для а и б соответственно. Кружочки большого диаметра соответствуют положениям атомов Se, а кружочки меньшего диаметра — атомам металла.

$$\text{Se } (2/3, 1/3, 1/4): \Delta x = -0.025, \Delta y = 0.025, \Delta z = -0.047,$$

$$\text{Se } (1/3, 2/3, 3/4): \Delta x = 0.025, \Delta y = -0.025, \Delta z = 0.047.$$

После расчета интенсивностей ядерных рефлексов с учетом смещений атомов было определено количество моноклинной фазы на основе экспериментального значения интенсивности рефлекса (112) К. Количество магнитной фазы определялось по рефлексу (101) М1 при 293 К. При расчете интенсивностей рефлексов этой структуры спин считался находящимся в базисной плоскости. Такое направление спина следует из значений интенсивностей рефлексов (101) М1, (211) М1, (301) М1 (см. рис. 1, 2 и таблицу). Величина спина была принята равной 2, что соответствует значению спина Cr^{+2} и температурному изменению интенсивности рефлекса (101) М1 (рис. 3). Расчетные интенсивности магнитных рефлексов при комнатной температуре получены из значений расчетных интенсивностей магнитных рефлексов для 77 К после умножения на значение функции Бриллюэна, соответствующее температуре 293 К.

Оптимальное совпадение расчетных интенсивностей с экспериментальными при 77 и 293 К получается при 29% моноклинной и 71% неравновесной никель-арсенидной фаз; при этом в последней присутствует 30% магнитной фазы с параметрами $a_m = 2a_{\text{гек}}$ и $c_m = c_{\text{гек}}$ и 41% магнитной фазы с параметрами $a_m = \sqrt{3}a_{\text{гек}}$ и $c_m = c_{\text{гек}}$ (см. таблицу). Магнитная структура моноклинной фазы исчезает при температурах ниже 77 К (рефлексы этой структуры отсутствуют на нейтронограмме при 77 К). Исчезновение магнитной структуры моноклинной

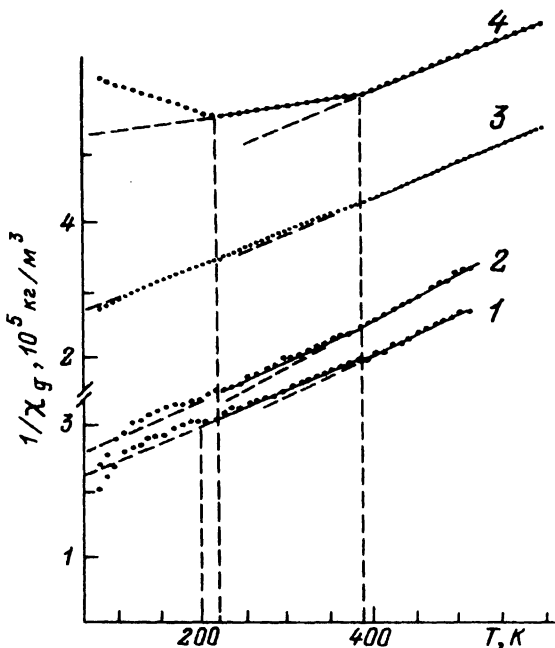


Рис. 5. Температурная зависимость магнитной восприимчивости.

1 — экспериментальная зависимость для CrSe; 2 — экспериментальная зависимость для $Mn_{0.1}Cr_{0.9}Se$; 3 — расчетная зависимость для случая, когда в CrSe присутствует 29% моноклинной фазы и 71% гексагональной фазы (41% фазы с $T_N = 220$ К и 30% фазы с $T_N = 390$ К); 4 — расчетная зависимость для случая, когда присутствует одна гексагональная фаза при том же соотношении магнитных фаз.

фазы при 77 К подтверждается характером изменения расчетной зависимости магнитной восприимчивости $1/\chi_g = f(T)$ (рис. 5, кривая 3), которая в целом совпадает с экспериментальными для CrSe и $Mn_{0.1}Cr_{0.9}Se$ (кривые 1, 2, рис. 5).

Расчет температурной зависимости магнитной восприимчивости выполнен в предположении, что экспериментальная восприимчивость представима суммой $\chi_{\text{эксп}} = \chi_{\text{аф1}} + \chi_{\text{аф2}} + \chi_{\text{аф3}}$. Считалось, что моноклинная фаза находится в парамагнитном состоянии выше 77 К, выше точки перехода температурная зависимость магнитной восприимчивости рассчитывалась по закону Кюри—Вейсса для антиферромагнетиков. До точки перехода они аппроксимировались выражением: $\chi_{\text{аф}} = C_{\text{аф}} / (2T_N + \Theta - T)$ (гиперболическая зависимость $\chi_{\text{эксп}}$ от температуры). В этом выражении $C_{\text{аф}}$ является постоянной Кюри для определенной магнитной фазы и дается соотношением

$$C_{\text{аф}} = N_{\text{аф}} g^2 S(S+1) \mu_B^2 / 3 \text{ КМ.}$$

Здесь $N_{\text{аф}}$ — число магнитных атомов в моле вещества, принадлежащих определенной фазе; g — фактор Ланде, который принят равным 2 из-за «замороженного» состояния p -орбиталей; S — спин магнитного атома (принят равным 2); μ_B — магнетон Бора; k — постоянная Больцмана; M — молекулярный вес исследуемого вещества. Процентное отношение магнитных фаз в моле выражается через количества магнитных атомов, принадлежащих разным структурам. Расчет зависимости $1/\chi_g = f(T)$ был выполнен для процентного соотношения кристаллических и магнитных фаз в образцах, определенного из нейтронографических измерений. Для налож-

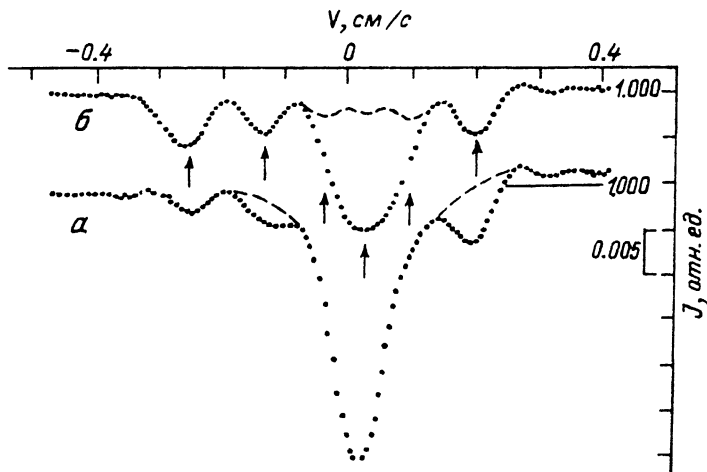


Рис. 6. Спектры Мессбауэра, полученные на закаленном CrSe. $T = 293$ (а), 77 К (б).

дения неизвестных Θ_1 , Θ_2 , Θ_3 использовались значения $1/\chi_g$, взятые из эксперимента для различных температур. Кривая 4 (рис. 5) получена на основе расчетов $1/\chi_g(T)$ в предположении, что в закаленном CrSe присутствует только одна гексагональная фаза с тем же процентным соотношением магнитных фаз и теми же значениями T_N и Θ .

На основе результатов нейтронографических и магнитных измерений можно сделать вывод, что появление двухфазного магнитного состояния в исследованных веществах является следствием наличия в них неравновесного состояния. Этот вывод подтверждается также и исследованиями эффекта Мессбауэра в закаленном CrSe на примесных ядрах 2% ^{57}Fe .

На рис. 6 показаны обработанные методом экстраполяции [8] спектры Мессбауэра, полученные для CrSe. При анализе спектров видно, что на них имеются две системы минимумов, обусловленные магнитной структурой CrSe. Это широкий парамагнитный минимум, который не расщепился при 77 К (несколько уширился), и зеемановская шестерка минимумов, которая сохраняется при комнатной температуре. Отсутствие расщепления парамагнитного минимума при 77 К можно объяснить не только наличием парамагнитных атомов моноклинной фазы, но и тем, что зонтичная структура CrSe имеет пространственное расположение магнитных моментов, которое адекватно статистическому распределению их выше температуры перехода.

В заключение автор выражает искреннюю благодарность Э. А. Васильеву за проведение измерений эффекта Мессбауэра, Ч. К. Смолику и Г. М. Северин за обработку этих спектров и помощь в проведении расчетов $1/\chi_g(T)$.

Список литературы

- [1] Бабицина А. А., Черницина М. Л., Калинин В. Т. // Журн. неорганич. химии. 1975. Т. 20. № 12. С. 3357—3362.
- [2] Corliss M. L., Elliott N., Hastings J. M., Sass R. L. // Phys. Rev. 1961. V. 122. N 5. P. 1402—1406.
- [3] Маковецкий Г. И., Галяс А. И. // ДАН БССР. 1979. Т. 23. N 1. С. 29—30.
- [4] Jellinek F. // Acta Cryst. 1957. V. 10. N 10. P. 620—628.
- [5] Makovetskii G. I., Ryzhkovskii V. M., Shakhlevich G. M. // Phys. Stat. Sol. (a). 1977. V. 39. N 2. P. K127—K130.

- [6] Гражданкина Н. Р., Берсенев Ю. С. // ЖЭТФ. 1976. Т. 71. № 4 (10). С. 1481—1489.
[7] Киттель Ч. Введение в физику твердого тела : Пер. с англ. М., 1978. 792 с.
[8] Маковецкий Г. И., Смолик Ч. К. // ДАН БССР. 1980. Т. 30. № 11. С. 979—982.

Институт физики твердого тела
и полупроводников АН Белоруссии
Минск

Поступило в Редакцию
1 апреля 1992 г.

