

О возможности двухфазного магнитного состояния в катионзамещенной халькогенидной шпинели $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_2\text{Se}_4$

© А.Д. Балаев, Э.Г. Жуков, Н.Б. Иванова, Н.В. Казак, С.Г. Овчинников, Е.П. Попел

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук,
660036 Красноярск, Россия

E-mail: dir@iph.krasnoyarsk.su

(Поступила в Редакцию 8 сентября 2000 г.)

Проведено детальное исследование области концентрационного магнитного фазового перехода в халькогенидной шпинели $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_2\text{Se}_4$ с плавно меняющейся концентрацией замещенного катиона x от 0.1 до 0.2 с шагом 0.02. Обнаружено аномальное поведение температуры Кюри, связываемое с зарождением ферромагнитно упорядоченных микрообластей в окрестности ионов Cr с промежуточной валентностью и дальнейшим установлением дальнего магнитного порядка при критической концентрации Cu $0.12 < x_c < 0.14$. Выявлено возможное сосуществование ферро- и антиферромагнетизма в одной и той же области температур.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 99-02-17405).

Исследование катионзамещенных халькогенидных шпинелей $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_2\text{Se}_4$ давно привлекает внимание благодаря различным типам магнитного упорядочения в чистых образцах ZnCr_2Se_4 (геликоидальный антиферромагнетизм с $T_N \sim 20$ К) и CuCr_2Se_4 (ферромагнетизм с $T_C \sim 400$ К), что позволяет наблюдать следствия конкурирующих обменных взаимодействий в твердых растворах с различной степенью замещения [1–4]. Кроме того, поскольку ионные радиусы Zn и Cu очень близки, удается получить непрерывный ряд однофазных образцов для всех значений x . Помимо магнитных, интерес представляют также и электрические свойства, так как проводимость меняется с полупроводниковой на металлическую по мере замещения атомов Zn атомами Cu. Ранее было известно [4], что появление ферромагнетизма в исследуемом соединении происходит при $x \sim 0.2$, причем T_C плавно растет по мере увеличения концентрации меди. Также было обнаружено, что составы с $x < 0.1$ антиферромагнитны, однако механизм перехода от неколлинеарного антиферромагнетизма (НКАФ) к ферромагнетизму (ФМ) оставался до конца невыясненным. В настоящей работе была поставлена цель детально исследовать область концентрационного магнитного фазового перехода, для чего были измерены и проанализированы температурные и магнитопольевые зависимости намагниченности и магнитной восприимчивости поликристаллических образцов $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_2\text{Se}_4$ в интервале концентраций 0.1–0.2 с шагом 0.02.

1. Методика изготовления образцов и техника эксперимента

Образцы твердых растворов $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_2\text{Se}_4$ представляли собой порошкообразные поликристаллы, полученные по технологии твердофазного синтеза в вакуумированных кварцевых ампулах. Подробно режим синтеза

описан в [5]. Были получены образцы № 1–6 с концентрацией $x = 0.1–0.2$ с шагом 0.02. В дальнейшем образцы подвергались прессованию для резистивных измерений.

Измерения намагниченности M были выполнены на вибрационном магнитометре со свехпроводящим соленоидом в интервале температур 4.2–150 К. Измерения действительной компоненты магнитной восприимчивости χ' проводились по индуктивной методике с использованием фазочувствительного детектора. Для поддержания и регулирования температуры в последнем случае использовался проточный стеклянный криостат, на внешней стенке которого были закреплены измерительные катушки, обдуваемые струей воздуха с целью уменьшения паразитного температурного дрейфа. Обдув образца газообразным азотом или подогреваемым воздухом позволил проводить измерения в интервале температур 80–600 К.

Рентгеновские спектры, полученные для образцов № 2 и 3, позволили заключить, что данные образцы представляют собой однофазную шпинельную структуру с параметром решетки, одинаковым в пределах точности эксперимента.

2. Экспериментальные результаты

Измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости показали, что для образцов № 1 и 2 она мала при $T > 80$ К, и это, по-видимому, можно приписать парамагнитному состоянию. Однако измерения $\chi'(T)$ для образцов № 3–6 дали неожиданный результат. Выяснилось, что в исследуемой области составов T_C в отличие от наблюдаемого в [4] линейного падения по мере уменьшения концентрации меди, напротив, нелинейно растет, достигая при $x = 0.14$ значения 415 К, характерного для чистого состава CuCr_2Se_4 (рис. 1).

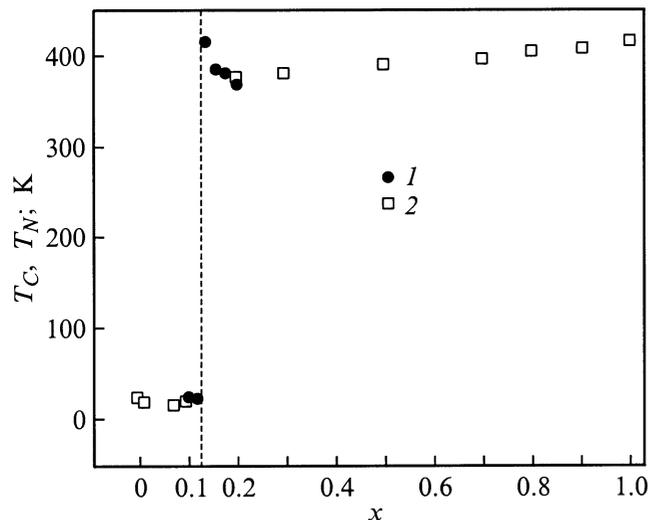


Рис. 1. Концентрационная зависимость температуры Кюри и температуры Нееля. 1 — наши данные, 2 — данные [4].

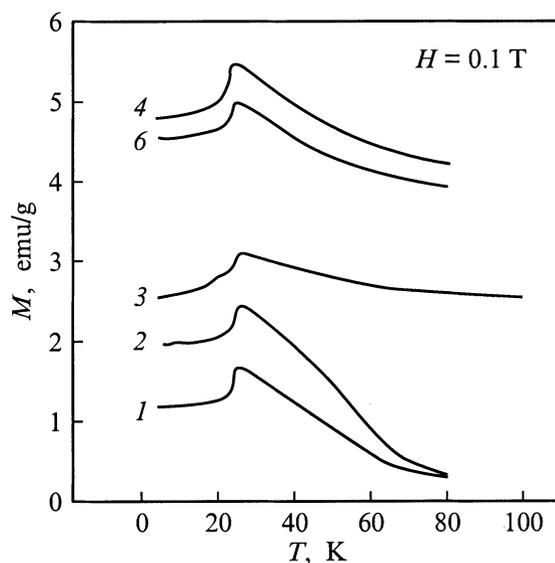


Рис. 2. Температурные зависимости намагниченности. Номера кривых соответствуют номерам образцов.

Низкотемпературное поведение намагниченности также имеет яркие особенности. Измерения температурных зависимостей показали, что для всех образцов, как испытывающих магнитный переход в точке T_C , так и нет, на кривой $M(T)$ имеется пик в $T_N \sim 22$ К. Существенная разница между кривыми $M(T)$ для "ферромагнитных" и "неферромагнитных" образцов состоит в следующем. Как видно из рис. 2, выше T_N намагниченность для образцов № 1 и 2 стремится к нулю, а для всех остальных образцов — к постоянной величине M_0 , которая различна для всех образцов.

На рис. 3, а-с приведены кривые намагничивания при различных температурах. При $T = 4.2$ К характер кривых $M(H)$ одинаков для всех образцов, различной

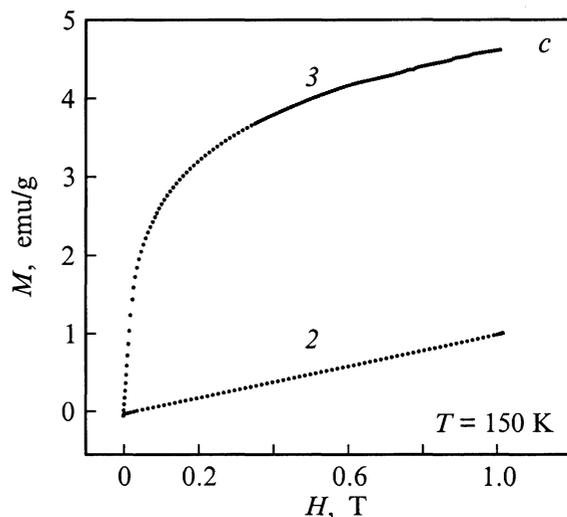
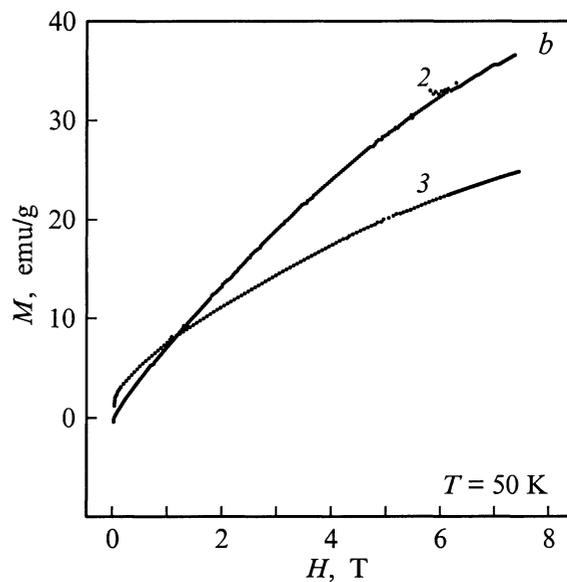
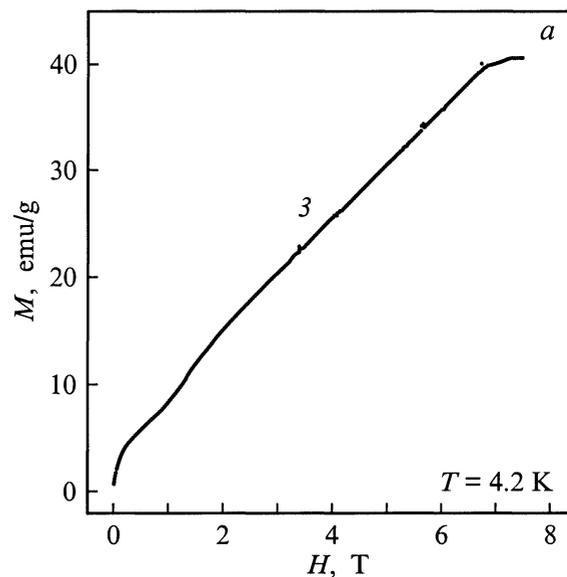


Рис. 3. Кривые намагничивания при различных температурах. T , К: а — 4.2, б — 50, с — 150. Номера кривых соответствуют номерам образцов.

является лишь величина намагниченности насыщения, поэтому изображена только зависимость для образца № 3 ($x = 0.14$). Из этого рисунка видно, что кривая $M(H)$ имеет две выраженные особенности — при $H \sim 1$ и ~ 7 Т (последняя отмечена также авторами [4]), соответствующие спин-переориентационным переходам.

На рис. 3, *b* и *c* кривые намагничивания приведены для образцов № 2 и 3, близких по составам, но резко отличающихся по свойствам. Видно, что много выше T_N , при 150 К поведение образца № 2 чисто парамагнитное, в то время как кривая для образца № 3 имеет ферромагнитный характер. При $T = 50$ К (рис. 3, *b*) вид зависимостей $M(H)$ промежуточный.

3. Обсуждение результатов

Авторы [2,4] интерпретируют все многообразие магнитных свойств $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_2\text{Se}_4$ в терминах конкурирующих обменных взаимодействий, предлагая для объяснения наблюдаемых эффектов сложную цепочку концентрационных магнитных фазовых превращений: простая спираль—ФМ-спираль—спиновое стекло—ФМ-спираль—коллинеарный ферромагнетик. Существование неколлинеарного спинового упорядочения в чистом и катионзамещенном ZnCr_2Se_4 при некоторых значениях концентрации и температуры подтверждено нейтронографическими данными. Однако в [6] отмечалось, что спектры нейтронного рассеяния не всегда могут быть однозначно интерпретированы, и наличие сателлитных линий может быть связано не только с неколлинеарной магнитной структурой образца, но и с двухфазным состоянием, когда он представляет собой смесь ферромагнитных и антиферромагнитных областей. Кроме того, в [7] теоретически обоснована меньшая устойчивость НКФ-системы по сравнению с коллинеарными, особенно при повышенных температурах и малых концентрациях. В связи с этим нельзя быть уверенным, что именно неколлинеарные магнитные структуры реализуются в $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_2\text{Se}_4$ в широкой области концентраций и температур.

Выяснилось, что большая часть экспериментальных результатов, полученных ранее, а также в данной работе, может быть легко объяснена на основе предложенной в [8] модели двухфазного магнитного состояния, в которой ферромагнитное упорядоченное состояние сосуществует с антиферромагнитным.

Так, по мере введения в чистый ZnCr_2Se_4 атомов меди происходит переход части ионов Cr, находящихся в состоянии $3+$, в состояние $4+$. Реализуется состояние с переменной валентностью. Как показано в [7], при этом вокруг атомов примеси могут образовываться ферромагнитные микрообласти, не связанные между собой. Это должно приводить к росту парамагнитной температуры Кюри при небольших изменениях T_N , что и наблюдается в действительности [4]. С ростом концентрации примеси x при некотором критическом значении x_c

ФМ-область становится односвязной, устанавливается макроскопическое ФМ-упорядочение с температурой Кюри T_C . С этого момента АФ-области присутствуют в ФМ-матрице в виде включений. Именно этот механизм мы, по-видимому, и наблюдаем, обнаруживая в образцах № 3–6 и T_N , и T_C одновременно, причем АФ-пик в T_N проявляется на фоне ферромагнитного вклада M_0 , тогда как в образцах № 1 и 2 концентрация Cr^{4+} недостаточна для установления ФМ-упорядочения. Согласно нашим данным, для $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_2\text{Se}_4$ x_c находится в интервале концентраций 0.12–0.14.

На основе модели двухфазного состояния может также быть объяснено неожиданное падение T_C в ряду образцов № 3–6. Естественно предположить, что при значении x , близком к критическому, только что образовавшаяся ФМ-”сеть” будет захватывать в основном примесные ионы, т.е. ферромагнитными будут в основном области, содержащие ионы меди и соседствующий с ними хром. При этом величина и знак обменного взаимодействия будут характерными для чистого CuCr_2Se_4 с соответствующим значением T_C . По мере расширения ФМ-области будет захвачено большее число ионов Zn, и конкуренция обменных взаимодействий может приводить к снижению T_C , которая затем вновь будет расти по мере замены все большей части атомов Zn на Cu.

В пользу двухфазной модели свидетельствуют также и резистивные измерения. В [2] отмечается концентрационный переход из высокопроводящего состояния в полупроводниковое, сопровождающий исчезновение макроскопического ферромагнетизма. Проведенные нами предварительные измерения сопротивления на прессованных образцах также показали, что образцы № 1 и 2 являются более высокоомными по сравнению с остальными. Это также соответствует предсказаниям двухфазной модели, согласно которым более проводящими должны быть образцы, обладающие односвязной ФМ-областью с повышенной концентрацией носителей. Таким образом, почти все многообразие экспериментальных данных в области концентрационного перехода может быть с единых позиций описано в рамках предложенной в [6–8] модели двухфазного магнитного состояния.

Однако некоторая часть наших данных может быть истолкована в пользу реализации НКФ-упорядочения. Главным образом это наличие признаков двух спин-фlop-переходов на зависимости $M(H)$ при 4.2 К, первый из которых можно связать с выходом из плоскости спирально упорядоченного магнитного момента, а второй — с установлением коллинеарного ферромагнетизма. Удивительно, что первый переход не отмечен авторами [4], проводившими аналогичные измерения на составах, частично совпадающих с нашими. С другой стороны, кривая подобного вида может быть получена с помощью простой суперпозиции ферромагнитного и антиферромагнитного вкладов в $M(H)$. Кроме того, остаются неясными казалось бы ”хаотичные” скачки магнитного момента насыщения от образца к образцу, в некоторой мере проявившиеся также и в [4].

Таким образом, возможно, что при низких температурах более энергетически выгодным является НКФ-упорядочение. Тем не менее успех двухфазной модели при описании ряда экспериментальных данных, по-видимому, открывает поле для научной дискуссии по поводу границ применимости той или иной модели и окончательного решения вопроса о природе магнитного фазового перехода в катионзамещенной халькогенидной шпинели $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_2\text{Se}_4$.

Авторы благодарят Н. Булину за проведение рентгеновских измерений.

Список литературы

- [1] J. Jendrzewska, T. Mydlarz, I. Okonska-Kozłowska, J. Heilmann. *J. Magn. Magn. Mater.* **186**, 3, 381 (1998).
- [2] J. Warczewski, T. Gron, J. Krok-Kowalski. *Phase Trans.* **B43**, 1–4, 225 (1993).
- [3] S. Juszczyc, M. Gogolowicz. *Phys.* **B192**, 4, 338 (1993).
- [4] J. Krok, J. Spalek, S. Juszczyc, J. Warczewski. *Phys. Rev.* **B28**, 11, 6499 (1983).
- [5] Э.Г. Жуков, Е.С. Полуляк, Г.С. Варнакова, В.А. Федоров. *ЖНХ* **38**, 1, 167 (1993).
- [6] Э.Л. Нагаев. *УФН* **166**, 8, 833 (1998).
- [7] Э.Л. Нагаев. *Физика магнитных полупроводников*. Наука, М. (1979). 431 с.
- [8] Э.Л. Нагаев. *Письма в ЖЭТФ* **6**, 1, 484 (1967).