

Влияние термической неустойчивости на магнитные свойства твердых растворов $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$

© 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.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 19 ноября 2001 г.)

Обнаружено изменение магнитного порядка в поликристаллических образцах $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ ($x = 0.88, 0.90$) при их отжиге в вакууме. Для подвергнутых термообработке образцов получена температурная зависимость динамической магнитной восприимчивости, характерная для неоднофазного магнитного состояния образца. Появляющийся при отжиге магнитный порядок приписывается возникающей нестехиометрии по цинку.

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

Твердые растворы $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ в течение длительного времени привлекают внимание благодаря многообразию реализующихся в них магнитных состояний при различных значениях концентрации замещения x [1–3]. Это многообразие становится возможным вследствие резкого различия магнитных свойств крайних соединений ряда — CuCr_2Se_4 (ферромагнитный полуметалл с $T_C \sim 420$ К) и ZnCr_2Se_4 (геликоидальный антиферромагнетик с $T_N \sim 20$ К). Возникающая в твердых растворах конкуренция обменных взаимодействий приводит к нетривиальным магнитным свойствам. Особенно интересным является чередование магнитных фаз в области концентраций от 1.0 до 0.8, где, по мнению авторов [4], постепенное замещение цинка медью дает возможность последовательно наблюдать следующие магнитные состояния: простая спиновая спираль — ферромагнитная спираль — спиновое стекло — ферромагнитная спираль — коллинеарный ферромагнетизм.

С целью детального изучения особенностей концентрационного фазового перехода в $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ в работе [5] нами были проведены исследования магнитных свойств данного твердого раствора в интервале концентраций 0.8–0.9 с малым шагом 0.02. Поликристаллы были изготовлены авторами [6] по методике твердофазного синтеза, подробно описанной в цитируемой работе. Было установлено, что концентрация замещения $x_c = 0.88$ является критической. Так, все соединения с $x < x_c$ — ферромагнетики с температурой Кюри 370–420 К, образец с $x = 0.88$ в области комнатных температур обладает слабым магнитным моментом, а образец с $x = 0.9$ испытывает только антиферромагнитный переход при той же температуре, что и крайнее соединение ZnCr_2Se_4 .

В исследуемом ряду соединений магнитный переход от геликоидальной структуры у ZnCr_2Se_4 к ферромагнитной у CuCr_2Se_4 сопровождается сменой полупроводникового типа проводимости на полуметаллический. Таким образом, для полного понимания природы концентрационных фазовых переходов в $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$

необходимо детальное исследование, наряду с магнитными, также и электрических свойств. В связи с этим возникает проблема термической устойчивости данных твердых растворов, так как электрические измерения на поликристаллах предполагают прессования и спекание порошкообразных образцов. Эта проблема обсуждалась ранее в [6], где были проведены исследования термической устойчивости составов $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ на воздухе при температурах от 500 до 920 К. Авторами [6] было обнаружено, что до температур порядка 650 К происходит отщепление селена и образование селенодефицитной шпинели. Выше 650 К наблюдалось образование оксидных соединений. В настоящей работе следует определить, приводит ли необходимая для спекания термическая обработка образцов к заметному изменению их физических свойств, в первую очередь магнитных, и, следовательно, понять, сколь велико влияние создаваемой термообработкой нестехиометрии.

1. Методика эксперимента

Полученные путем прессования образцы в виде прямоугольных параллелепипедов размером $2 \times 2 \times 4$ мм были помещены в кварцевые ампулы, откачанные до давления порядка 10^{-3} мм Hg. Первая партия образцов отожжена при температуре $T_1 = 850$ К (отжиг 1), вторая партия — при $T_2 = 1150$ К (отжиг 2). Отжиг образцов проводился в течение двух часов, а рабочая температура достигалась путем трехчасового равномерного нагрева. Затем образцы охлаждались вместе с печью.

Температурная зависимость действительной компоненты магнитной восприимчивости χ' подвергнутых термообработке образцов была получена динамическим мостовым методом на переменном токе. Температура образца регулировалась путем его обдува струей нагреваемого воздуха в цилиндрическом проточном криостате, на внешней стенке которого были смонтированы изме-

рительные катушки. Сигнал разбаланса моста измерялся фазочувствительным нановольтметром UNIPAN 232 В.

Измерения электросопротивления $R(T)$ были проведены на постоянном токе четырехконтактным методом. Контакты были выполнены из индиевой пасты и располагались вдоль одной прямой на большей грани образца. В качестве подводящих использовались тонкие медные провода диаметром 0.06 mm. Измерения на охлаждение также были выполнены в проточном криостате, а нагревание образцов проводилось в открытой кварцевой ампуле в муфельной печи.

2. Результаты

В результате проведенных после отжига магнитных измерений обнаружилось, что все образцы исследуемой серии обладают спонтанным магнетизмом с выраженной ферромагнитной компонентой. Это справедливо также для составов с высокой концентрацией цинка $x = 0.88$ и 0.90, из которых первый до отжига обладал крайне низкой намагниченностью, а второй был полностью парамагнитным при комнатной температуре. Наведение магнитного порядка в образцах имело место как при первом, так и при втором отжиге. Для образцов этих двух составов были получены однотипные температурные зависимости динамической магнитной восприимчивости χ' . Данные измерений для образца с $x = 0.88$ приведены на рис. 1, где для сравнения также помещены кривые $\chi'(T)$ близких по составу образцов $\text{Cu}_{0.14}\text{Zn}_{0.86}\text{Cr}_2\text{Se}_4$ и $\text{Cu}_{0.16}\text{Zn}_{0.84}\text{Cr}_2\text{Se}_4$ до термообработки. Из рисунка видно, что магнитная восприимчивость отожженного образца (кривая 1) обращается в нуль

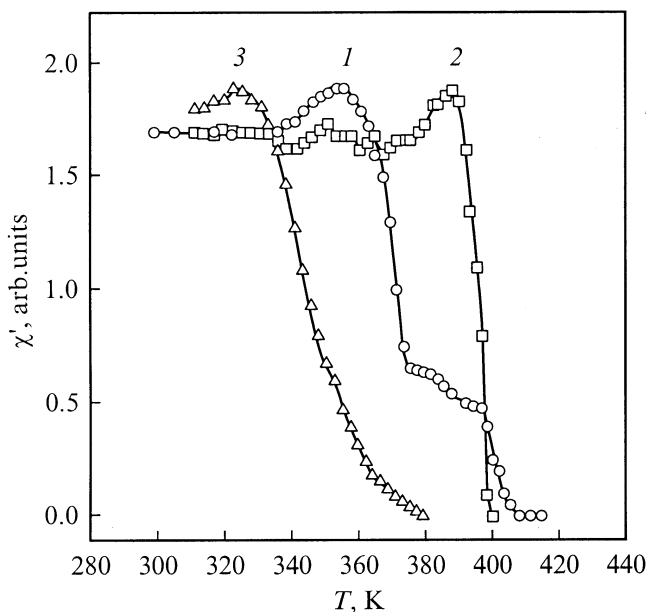


Рис. 1. Температурные зависимости магнитной восприимчивости: 1 — отожженный $\text{Cu}_{0.88}\text{Zn}_{0.12}\text{Cr}_2\text{Se}_4$, 2, 3 — исходные $\text{Cu}_{0.86}\text{Zn}_{0.14}\text{Cr}_2\text{Se}_4$ и $\text{Cu}_{0.84}\text{Zn}_{0.16}\text{Cr}_2\text{Se}_4$ соответственно.

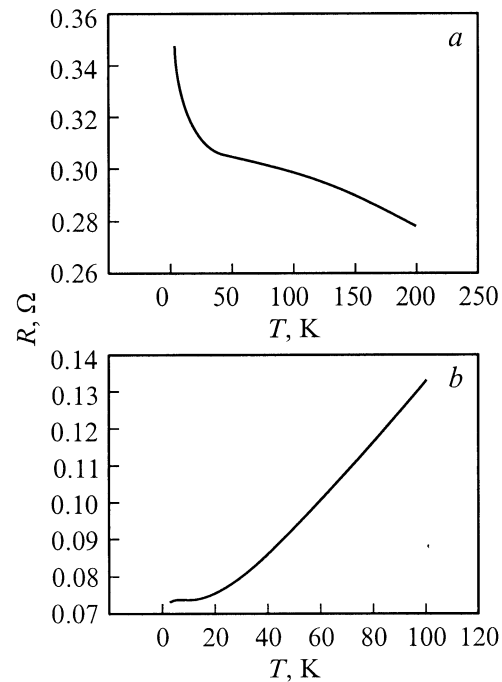


Рис. 2. Температурные зависимости сопротивления отожженных образцов: $\text{Cu}_{0.88}\text{Zn}_{0.12}\text{Cr}_2\text{Se}_4$ (a), $\text{Cu}_{0.86}\text{Zn}_{0.14}\text{Cr}_2\text{Se}_4$ (b).

при температуре, близкой к T_C исходного соединения CuCr_2Se_4 , так же как и $\chi'(T)$ стехиометричного состава $\text{Cu}_{0.14}\text{Zn}_{0.86}\text{Cr}_2\text{Se}_4$. Вид кривой 1 при этом характерен для неоднородного магнитного состояния образца и представляет собой нечто среднее между кривыми 2 и 3 для образцов с $x = 0.86$ и 0.84 соответственно.

Проведенные измерения температурной зависимости электросопротивления показали, что всю серию образцов, согласно полученным данным, можно разделить на две группы. Для образцов с $x \geq 0.88$ электросопротивление падает с ростом температуры, для остальных — увеличивается. Зависимости $R(T)$ двух соседних составов $x = 0.88$ и 0.86 с разными типами проводимости приведены на рис. 2, a и b соответственно.

3. Обсуждение результатов

Как упоминалось выше, в работе [6] было показано, что при отжиге образцов твердых растворов $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ на воздухе до температур 750–900 K происходит лишь отщепление селена без проявления химической активности ионов Cu и Zn. При этом наибольшая термическая устойчивость наблюдалась для составов с большим содержанием цинка. Так, для состава $\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Cr}_2\text{Se}_4$ температура начала окисления составила 920 K. Исходя из этих результатов, можно было предположить, что кратковременный отжиг в вакууме при меньшей температуре (отжиг 1) не приведет к возникновению значительной нестехиометрии по меди или цинку. Однако проведенные измерения восприим-

чивости показали, что магнитные свойства отожженных образцов 1 и 2 стали близкими к свойствам составов с меньшим содержанием цинка и, вероятно, в результате отжига произошел сдвиг состава в сторону цинкодефицитной шпинели. Отметим, что ожидаемый дефицит по селену, по всей видимости, не может приводить к возникновению ферромагнетизма, так как ферромагнетизм CuCr_2Se_4 обусловлен высокой концентрацией дырок в валентной зоне. Возникающие в результате недостатка селена дополнительные электроны привели бы лишь к частичной компенсации, и, следовательно, не к усилению, а ослаблению магнитных свойств.

В качестве еще одного важного результата работы необходимо отметить, что полученные данные подтвердили предположение работы [5] о том, что концентрационный магнитный переход в критической области концентраций в $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ осуществляется через расслаивание соединения на две магнитные фазы: ферромагнитную с высокой T_C и антиферромагнитную. Об этом свидетельствует тот факт, что в термообработанных образцах, так же как и в образце с $x = 0.86$ без термообработки, температура Кюри близка к T_C крайнего соединения ряда CuCr_2Se_4 , хотя содержание меди в них значительно меньше, чем цинка. При этом термообработанные образцы с $x = 0.88$ и 0.90 обладают полупроводниковой проводимостью. Именно такое сочетание свойств, согласно [7], характерно для магнетика с высокопроводящими ферромагнитными каплями, заключенными в слабопроводящую антиферромагнитную матрицу.

Таким образом, проведенная термообработка образцов $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ привела, по всей видимости, к сдвигу состава в сторону не только селенодефицитной, но и цинкодефицитной шпинели. Причиной этого явилась, возможно, большая летучесть цинка при отжиге в вакууме. Так, например, температура кипения чистого цинка падает от 1210 К при давлении 10^3 mm Hg до всего лишь 565 К при 10^{-3} mm Hg, что значительно ниже температуры используемого в работе отжига. Из-за того, что исследования проводились в критической области концентраций, по-видимому, небольшое изменение состава привело к существенному изменению физических свойств. Таким образом, можно сделать вывод, что даже кратковременные отжики, необходимые при спекании образцов $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ для резистивных измерений, должны проводиться при избыточном давлении паров цинка, созданном искусственно.

Список литературы

- [1] S. Jusczyk, J. Krok, I. Okonska-Kozłowska, H. Broda, J. Warczewski. *Phase Trans.* **V2**, 67 (1981).
- [2] J. Krok, J. Spalek, S. Juszczuk, J. Warczewski. *Phys. Rev.* **B28**, 11, 6499 (1983).
- [3] J. Krok, S. Juszczuk, J. Warczewski, T. Mydlars, W. Szamraj, A. Bombik, P. Byszewski, J. Spalek. *Phase Trans.* **V4**, 1 (1983).

- [4] T. Gron, H. Duda, J. Warczewski. *Phys. Rev.* **B41**, 18, 12 424 (1990).
- [5] А.Д. Балаев, Э.Г. Жуков, Н.Б. Иванова, Н.В. Казак, С.Г. Овчинников, Е.П. Попел. *ФТТ* **43**, 6, 1053 (2001).
- [6] Э.Г. Жуков, Е.С. Популяк, Г.С. Варнакова, В.А. Федоров. *ЖНХ* **38**, 167 (1993).
- [7] Э.Л. Нагаев. *Физика магнитных полупроводников*. Наука, М. (1979). 430 с.