

УДК 537.622

НЕЙТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНОЙ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ СИСТЕМЫ СУЛЬФИД ХРОМА—СУЛЬФИД НИКЕЛЯ

Г. И. Маковецкий, К. И. Янушкевич

Приведены результаты нейтронографического исследования твердых растворов системы $\text{Cr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}$, выполненного в интервале температур 4.2—1100 К. На основании исследований температурной зависимости интенсивности магнитных и смешанных рефлексов, магнитной восприимчивости и намагниченности, а также результатов мессбауэровских исследований в координатах состав—температура построена магнитная фазовая диаграмма системы. В твердых растворах составов $x=0-0.2$ при $T < 200$ К спины упорядочены антиферромагнитно в базисной плоскости и направлены вдоль оси c . При температурах выше 300 К они развернуты под углом 40° к оси c . Упорядочение описывается волновым вектором $K = \frac{2\pi}{a}(1/2, 0, 0)$. В области температур выше 460 К магнитная ячейка по параметрам совпадает с кристаллохимической и тип магнитного упорядочения аналогичен наблюдаемому в NiS , и твердых растворах на его основе с волновым вектором $K = \frac{2\pi}{a}(0, 0, 0)$. Твердые растворы составов $x=0.2-0.7$ при $T=4.2-40$ К обладают антиферромагнитным упорядочением, аналогичным упорядочению в CrS , а при температурах выше указанных — упорядочением с нескомпенсированным магнитным моментом.

В [1] рассмотрено влияние катионного замещения на свойства твердых растворов в системе $\text{Cr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}$. На основании результатов измерений магнитной восприимчивости и спектров ЯГР было установлено, что температура 460 К для сульфида хрома является температурой промежуточного фазового превращения, а переход антиферромагнетик—парамагнетик происходит при 820—860 К. Было показано, что составы $0.2 \leq x \leq 0.7$ обладают нескомпенсированным магнитным моментом. Ранее нами было показано [2], что элементарная магнитная ячейка сульфида хрома имеет параметры $a_m = 2a_0$, $c_m = c_0$ (a_0 , c_0 — параметры кристаллохимической ячейки). Магнитные моменты атомов хрома при 80 К направлены вдоль оси c , а при комнатной температуре ориентированы под углом 40° к указанной оси. Элементарная магнитная ячейка сульфида никеля по размерам совпадает с кристаллохимической [3]. Магнитные моменты атомов никеля ориентированы вдоль гексагональной оси c .

Для уточнения характера магнитного упорядочения в интервале температур 450—800 К в сульфиде хрома и твердых растворах на его основе требовалось проведение нейтронографических исследований. В данной работе приводятся результаты нейтронографического изучения магнитных свойств и фазовой диаграммы твердых растворов системы $\text{CrS}-\text{NiS}$.

Исследования проведены на порошковых образцах, приготовленных через 10 мол % по технологии, описанной в [4], в тонкостенных ванадиевых контейнерах при длине волны нейтронов 1.81, 1.29 и 1.075 Å в области температур 4.2—1100 К. Комплекс нейтронографических измерений включал съемку полных нейтронограмм в интервале углов $2\theta=5-60^\circ$ при 4.2, 80 К и температуре выше перехода в магнитоупорядоченное состояние, а также исследование температурных зависимостей интенсивно-

сти магнитных рефлексов. Анализ полных нейтронограмм позволил установить тип магнитной структуры твердых растворов при различных температурах и определить значения магнитных моментов магнитоактивных атомов. Ход температурных зависимостей интенсивности основных магнитных рефлексов позволил судить о характере магнитных превращений и дал возможность определить значения температур, при которых они происходят.

По виду полученных нейтронограмм сплавы исследованной системы можно условно разделить на три группы. К первой группе относятся сульфид хрома и $\text{Cr}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{S}$, на нейтронограммах которых чисто магнитные рефлексы наблюдались при температурах 4,2—450 К. Вторая группа включает твердые растворы составов $x=0,2-0,7$, на нейтронограммах

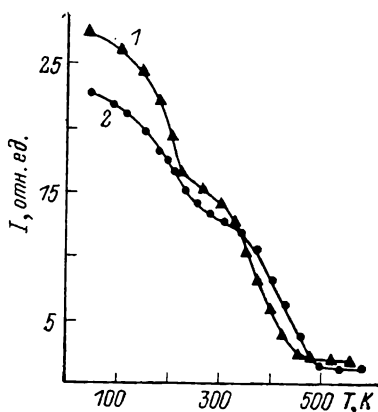


Рис. 1. Температурная зависимость интенсивности рефлекса $(1/2\ 0\ 1)_m$ сульфид хрома (1) и $\text{Cr}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{S}$ (2).

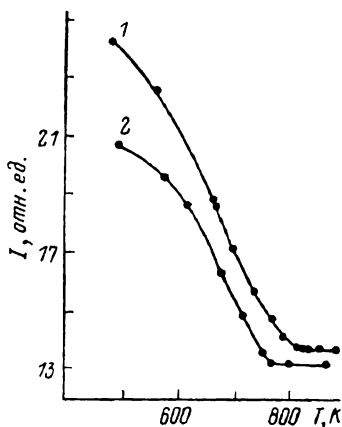


Рис. 2. Температурная зависимость рефлекса $(1\ 0\ 1)$ при $T > 500$ К сульфид хрома (1) и $\text{Cr}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{S}$ (2).

которых чисто магнитные рефлексы наблюдались лишь в интервале температур 4,2—40 К. К третьей группе относятся сульфид никеля и твердые растворы на его основе составов $x=0,8-1,0$. На их нейтронограммах во всем исследованном интервале температур чисто магнитных рефлексов не наблюдалось.

На нейтронограммах моносulfид хрома и состава $\text{Cr}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{S}$ чисто магнитные рефлексы $(1/2\ 0\ 1)_m$ и $(1/2\ 0\ 3)_m$, обусловленные антиферромагнитным упорядочением магнитных моментов на базе магнитной ячейки с параметрами $a_m = 2a_0$ и $c_m = c_0$, описываемым волновым вектором $K = \frac{2\pi}{a}(1/2, 0, 0)$, наблюдались до температур 460 и 480 К соответственно. Температурные зависимости интенсивностей магнитного рефлекса $(1/2\ 0\ 1)_m$ указанных составов представлены на рис. 1. Излом в области 225—300 К свидетельствует о наличии фазового перехода.

Исследование температурных зависимостей рефлексов (100), (101), (102), (110) и (103) сульфид хрома и $\text{Cr}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{S}$ в интервале 500—1000 К показало, что при повышении температуры от 500 до 850 К интенсивность рефлексов (101) и (103) уменьшалась соответственно на 35—40 и 20—25 %. Зависимости интенсивности рефлекса (101) от температуры в интервале 500—900 К сульфид хрома и $\text{Cr}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{S}$, представлены на рис. 2. Их ход и резкое уменьшение интенсивности при повышении температуры выше 800 К свидетельствует о том, что в суммарную интенсивность значителен вклад от магнитного упорядочения и что вблизи этой температуры в указанных веществах происходит переход от магнитоупорядоченного состояния в парамагнитное. Температура перехода, оцененная из зависимости $I_{(101)}(T)$, равна 820 К для сульфид хрома и 780 К для $\text{Cr}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{S}$.

Анализ результатов нейтронографического исследования и измерений магнитной восприимчивости дает основание предположить, что в сульфиде

хрома в области 460—820 К и в $\text{Cr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{S}$ в области 480—780 К реализуется антиферромагнитное упорядочение магнитных моментов вдоль кристаллографической оси c , описываемое волновым вектором $K=2\pi/a$ (0, 0, 0), с элементарной магнитной ячейкой, по параметрам совпадающей с кристаллохимической. Ниже 460 и 480 К соответственно в этих веществах имеет место антиферромагнитное упорядочение с магнитной ячейкой с параметрами $a_m=2a_0$ и $c_m=c_0$.

На рис. 3 представлены нейтронограммы твердого раствора состава $\text{Cr}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{S}$, снятые при 4.2, 45 и 300 К. Аналогичный вид имели нейтронограммы твердых растворов составов $x=0.2-0.7$. На нейтронограммах, полученных при гелиевой температуре, наблюдались чисто магнитные рефлексы $(1/2\ 0\ 1)_m$ и $(1/2\ 0\ 3)_m$ антиферромагнитной структуры с постоянными элементарной магнитной ячейки $a_m=2a_0$ и $c_m=c_0$. При нагревании образцов они исчезали в зависимости от состава выше 8—45 К. Это сви-

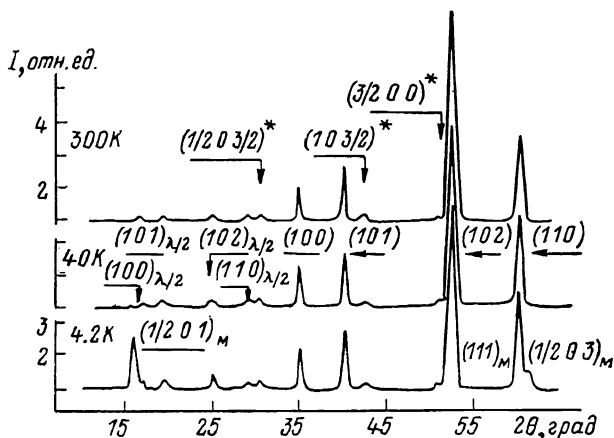


Рис. 3. Нейтронограммы $\text{Cr}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{S}$, снятые при 4.2, 40, 300 К. $\lambda_{\text{H}}=1.81$ Å.

детельствует о том, что магнитное упорядочение, аналогичное упорядочению в сульфиде хрома, в твердых растворах составов $x=0.2-0.7$ реализуется лишь при температурах, близких к гелиевой. Значения среднего магнитного момента катионов для этих составов, рассчитанные из интенсивности магнитных рефлексов, равны $(0.8-1.0) \pm 0.1 \mu_B$. Выделить магнитный вклад в ядерные рефлексы указанных твердых растворов в интервале температур 50—1000 К оказалось затруднительным из-за малости результирующего нескомпенсированного магнитного момента и возрастания интенсивностей ядерных рефлексов вследствие снятия искажений решетки при повышении температуры. Звездочками на нейтронограммах отмечены рефлексы сверхструктуры, обусловленной искажениями решетки.

Нейтронограммы сульфида никеля и твердых растворов на его основе составов $X=0.8-0.9$, снятые при температурах ниже и выше температур магнитного фазового перехода, аналогичны полученным в [5]. Анализ изменения интенсивностей рефлексов и магнитной восприимчивости в за-

Значения интенсивностей рефлексов $(0\ 0\ 2) + (1\ 0\ 1)$, средних магнитных моментов и температур Нееля NiS и твердых растворов с $x=0.9$ и 0.8

Состав	$J_{(002)+(100)}$			T_N , К	μ (μ_B)
	4.2 К	80 К	300 К		
NiS	39.8	37.6	23.7	260	1.7 ± 0.3
$\text{Cr}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{S}$	36.9	35.7	23.87	240	1.4 ± 0.3
$\text{Cr}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{S}$	34.1	30.8	23.9	215	1.1 ± 0.3

висимости от температуры дает основание предположить, что при 4.2 К в них имеет место антиферромагнитное упорядочение, описываемое волновым вектором $K = \frac{2\pi}{a}(0, 0, 0)$, с направлением магнитных моментов вдоль оси c . При этом магнитная ячейка по параметрам совпадает с кристаллохимической.

В таблице приведены значения интенсивностей рефлексов (002)+(101) сульфида никеля, $\text{Cr}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{S}$ и $\text{Cr}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{S}$, измеренных при 4.2, 80 и 300 К, средних магнитных моментов при 4.2 К, а также температур Нееля, полученных из нейтронографических данных. Отметим, что значения температур Нееля, установленные нейтронографическим методом, хорошо согласуются со значениями, полученными из магнитных и ЯГР измерений.

По результатам нейтронографических, магнитных и мессбауэровских исследований в координатах состав—температура построена магнитная фазовая диаграмма твердых растворов системы сульфид хрома—сульфид никеля, представленная на рис. 4. На диаграмме в интервале составов $x=0-0.2$ видны

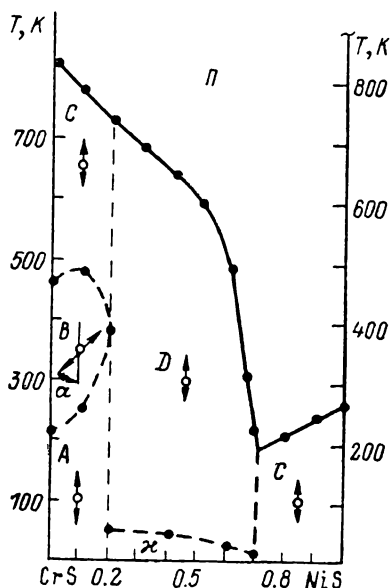


Рис. 4. Магнитная фазовая диаграмма системы CrS—NiS.

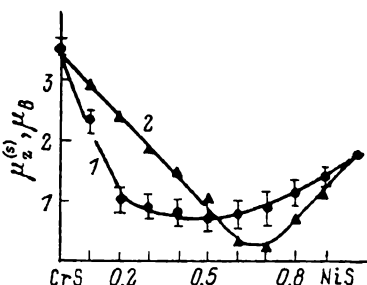


Рис. 5. Концентрационная зависимость магнитных моментов на атом хрома и никеля (4.2 К) в системе $\text{Cr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}$. 1 — нейтронографические измерения, 2 — расчетные значения.

три области, обладающие различным типом магнитного упорядочения. В области A спины направлены вдоль оси c и упорядочены антиферромагнитно в базисной плоскости. Постоянные элементарной магнитной ячейки соотносятся с постоянными кристаллохимической ячейки как $a_x = 2a_0$ и $c_x = c_0$.

В области B в CrS и $\text{Cr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{S}$ наблюдается разворот спинов от оси c в сторону базисной плоскости. При температурах выше 300 К спины ориентированы под углом 40° к оси c . Разворот спинов определен из температурной зависимости интенсивности чисто магнитного рефлекса $(1/2\ 0\ 1)_x$. Размеры элементарной магнитной ячейки и характер упорядочения магнитных моментов в этой области такие же, как и в области A.

В области C элементарная магнитная ячейка по параметрам совпадает с кристаллохимической. Антиферромагнитное упорядочение спинов в этой области температур установлено на основании анализа температурной зависимости интенсивностей смешанных рефлексов (101) и (103)_x, а также результатов мессбауэровского исследования.

Температуры Нееля твердых растворов составов $x=0-0.2$ определены по излому на кривых температурной зависимости магнитной восприимчивости; интенсивностей смешанных ядерно-магнитных рефлексов и температурам исчезновения зе эмановского магнитного расщепления. Уменьшение температуры Нееля с увеличением содержания никеля указывает на то, что прямое обменное взаимодействие катионов вдоль оси c в системе

$\text{Cr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}$ при высоких температурах (область C) носит антиферромагнитный характер. Это согласуется с моделью Гуденафа [6] для соединений со структурой NiAs -типа. На преимущественно прямое обменное взаимодействие между катионами вдоль кристаллографической оси c в решетке сплавов системы указывают также результаты мессбауэровских исследований.

Твердые растворы составов $x=0.2-0.7$ в области температур 4.2—40 К (область x) обладают смешанным магнитным упорядочением: антиферромагнитным, аналогичным упорядочению, существующему при таких температурах в сульфиде хрома, и упорядочением с нескомпенсированным магнитным моментом. В области D такое упорядочение определено как ферромагнитное. Подтвердить характер этого упорядочения нейтронографическим исследованием не удалось из-за малости величины нескомпенсированного магнитного момента.

Причиной появления нескомпенсированного магнитного момента в средних составах может быть значительная разница в величинах магнитного момента катионов в образующих систему соединениях: $3.5 \mu_B$ в CrS и $1.7 \mu_B$ в NiS . В результате при образовании твердых растворов может происходить раскомпенсация антиферромагнитного упорядочения. Возможно также, что образование твердых растворов сопровождается нарушением равновесия в распределении катионов по междоузлиям. В результате на ЯГР спектрах этих составов проявляется набор подрешеток с различными эффективными магнитными полями.

Концентрационные зависимости величин магнитных моментов, полученных из данных нейтронографических исследований при 4.2 К и рассчитанных в предположении ферромагнитного упорядочения магнитных подрешеток хрома и никеля, в твердых растворах системы представлены на рис. 5.

В сульфиде никеля и твердых растворах на его основе составов $\text{Cr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{S}$ и $\text{Cr}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{S}$, согласно фазовой диаграмме, в области C реализуется антиферромагнитное упорядочение магнитных моментов с направлением вдоль оси c и элементарной магнитной ячейкой, по параметрам совпадающей с кристаллохимической. Температура Нееля при этом, как и в твердых растворах на основе сульфида хрома, понижается до 215 К в твердом растворе $\text{Cr}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{S}$. Нейтронографическое исследование сульфида никеля при температурах вплоть до 1100 К не подтвердило предположения [7] о том, что его температура Нееля равна 1000 К.

Л и т е р а т у р а

- [1] *Маковецкий Г. И., Янушкевич К. И., Васильев Э. А., Шабловский А. В.* ФТТ, 1983, т. 25, № 2, с. 506—511.
- [2] *Makovetskii G. I., Ryzhkovskii V. M., Shahlevich G. M.* Phys. St. Sol. (a), 1977, vol. 39, p. K127—K130.
- [3] *Sparks J. T., Komoto T. J.* Appl. Phys., 1963, vol. 34, N 4, p. 1191—1192.
- [4] *Маковецкий Г. И., Янушкевич К. И.* ДАН БССР, 1979, т. 23, № 9, с. 798—800.
- [5] *Бланкова Е. Б., Келарев В. В., Пирогов А. Н., Возмьянин А. П., Турхан Ю. Э., Якшибаев Р. А.* В сб.: Нейтронография металлов, сплавов и соединений. УНЦ АН СССР, Свердловск. 1977, с. 46—50.
- [6] *Гуденаф Д.* Магнетизм и химическая связь. М.: Металлургия, 1968, с. 229—243.
- [7] *Мотт Н. Ф.* Переходы металл—изолятор. М.: Наука, 1979. 245 с.

Институт физики твердого тела
и полупроводников АН БССР
Минск

Поступило в Редакцию
22 сентября 1987 г.