

УДК 537.633.9

©1995

ВОЗМОЖНОСТЬ СУЩЕСТВОВАНИЯ АФМОНОВ В АНТИФЕРРОМАГНИТНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ

$x\text{CoCr}_2\text{S}_4-(1-x)\text{CuCr}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_4$ ($x = 0.25, 0.5$)

Л.И.Королева, М.Х.Машаев, А.Г.Одинцов, Д.А.Сайфуллаева

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

(Поступила в Редакцию 19 апреля 1994 г.

В окончательной редакции 29 сентября 1994 г.)

В системе твердых растворов $x\text{CoCr}_2\text{S}_4-(1-x)\text{CuCr}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_4$ ($x = 0.25$ и 0.5), представляющей смесь ферримагнитного полупроводника CoCr_2S_4 и антиферромагнитного полупроводника $\text{CuCr}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_4$ с большой отрицательной парамагнитной точкой Кюри $\theta = -156$ К, обнаружено гигантское отрицательное магнитосопротивление, достигающее 24% в поле 30 кОе. В то же время в соединениях CoCr_2S_4 и $\text{CuCr}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_4$ магнитосопротивление не обнаружено (точность измерений $\sim 0.01\%$). Величина θ для указанных твердых растворов резко возрастает по сравнению с величиной θ для $\text{CuCr}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_4$ (45 К для состава с $x = 0.25$ и 109 К для $x = 0.5$). Гигантское отрицательное магнитосопротивление и резкое возрастание θ объяснены существованием афмонов в данных твердых растворах. Наличие магнитных кластеров подтверждено наблюдавшейся у состава с $x = 0.5$ зависимостью низкотемпературной намагниченности от условий охлаждения (в слабом поле или без поля), а также смещением петли гистерезиса охлажденного в поле образца.

В данной работе изучены магнитные и гальваномагнитные свойства системы $x\text{CoCr}_2\text{S}_4-(1-x)\text{CuCr}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_4$, представляющей твердый раствор двух полупроводниковых соединений со структурой шпинели: $\text{CuCr}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_4$ (недавно открытого минерала флоренсовита) [1] и ферримагнетика (ФИМ) CoCr_2S_4 . Составы с $x = 0$ и 0.25 обладают магнитными свойствами, характерными для антиферромагнетиков (АФМ): линейной зависимостью намагниченности σ от магнитного поля H (рис. 1) и максимумом восприимчивости при температуре Нееля, равной для первого состава 23.7 и для второго — 32 К. Как видно из рис. 1, где представлены зависимости $\sigma(H)$ при 4.2 К изученных составов, для состава с $x = 0.5$ кривые $\sigma(H)$ представляют суперпозицию линейной части, характерной для АФМ, и небольшой спонтанной части σ_s , равной $0.27 \mu_B$ на химическую формулу. Величина $T_N = 48.3$ К найдена как температура максимума на кривой температурной зависимости восприимчивости, определенной по линейной части кривой $\sigma(H)$.

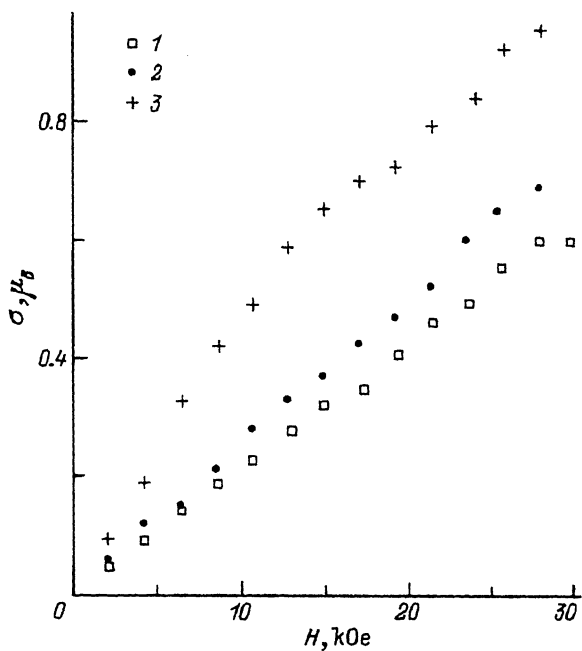


Рис. 1. Зависимость намагниченности σ от магнитного поля H при температуре 4.2 К составов системы $x\text{CoCr}_2\text{S}_4-(1-x)\text{CuCr}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_4$.
 x : 1 — 0, 2 — 0.25, 3 — 0.50.

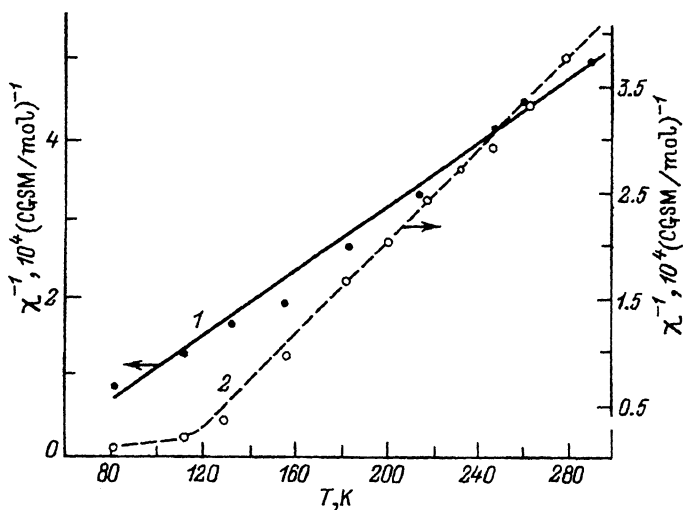


Рис. 2. Температурная зависимость обратной парамагнитной восприимчивости $1/\chi(T)$ составов системы $x\text{CoCr}_2\text{S}_4-(1-x)\text{CuCr}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_4$.
 x : 1 — 0.25, 2 — 0.5.

Температурная зависимость парамагнитной восприимчивости $\chi(T)$ флоренсовита и составов с Со подчиняется закону Кюри-Вейсса. На рис. 2 приводится зависимость $1/\chi(T)$ составов с $x = 0.25$ и 0.5 . Видно, что точки удовлетворительно ложатся на прямые линии. Оказалось, что в составах с Со парамагнитная точка Кюри θ сильно повышена по сравнению с величиной $\theta = -156$ К у $\text{CuCr}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_4$, а именно $\theta = 45$ К для состава с $x = 0.25$ и $\theta = 109$ К с $x = 0.5$. Известно, что величина θ определяется суммой обменных взаимодействий, имеющих место в кристалле. Поскольку в $\text{CuCr}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_4$ парамагнитная точка Кюри большая по абсолютной величине и отрицательная, этот материал, возможно, обладает АФМ структурой, близкой к шахматной. Не исключено, что в этом соединении имеет место более сложная магнитная структура, в которой преобладают АФМ взаимодействия. Резкое повышение величины θ в составах с Со свидетельствует о существенном вкладе в θ ферромагнитного обмена, возможно, происходящем от микрообластей со слоистой АФМ структурой около ионов Co^{2+} .

В обоих составах с кобальтом обнаружено гигантское отрицательное магнитосопротивление (МС). В составе с $x = 0.25$ ранее нами наблюдался резкий максимум модуля МС при температуре 25 К, занимающей промежуточное положение между T_N флоренсовита (23.7 К) и T_N состава с $x = 0.25$ (32 К) [2]. В максимуме МС достигало 16% в поле 27 кОе. Как видно из рис. 3, на котором представлена температурная зависимость МС $\Delta\rho/\rho$ состава с $x = 0.5$, для этого состава наблюдается еще большая величина МС, а именно 24% ($H = 30$ кОе) в максимуме, имеющем место при температуре 7 К, которая значительно ниже $T_N = 48.9$ К. Следует заметить, что в поле 30 кОе — максимальном поле, в котором производились измерения — изотермы МС еще далеки от насыщения (рис. 4). В то же время, по нашим измерениям, в $\text{CuCr}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_4$ и CoCr_2S_4 МС практически отсутствует в пределах точности измерений $\sim 0.01\%$.

Указанное резкое повышение θ и гигантское отрицательное МС в составах с Со можно объяснить существованием в них афмонов [3].

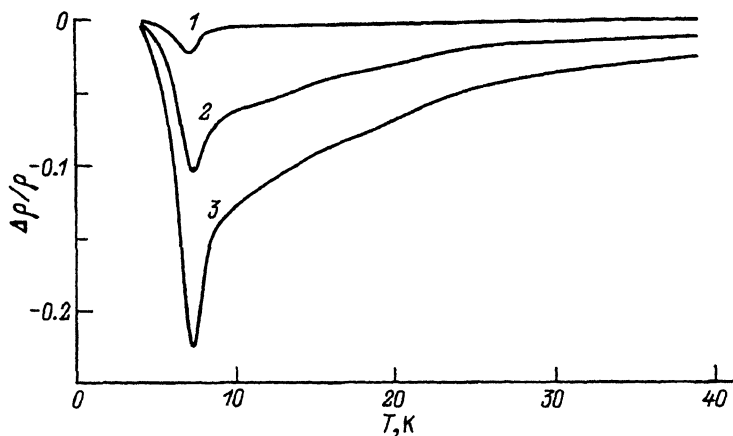


Рис. 3. Температурная зависимость МС $\Delta\rho/\rho$ состава $0.5\text{CoCr}_2\text{S}_4-0.5\text{CuCr}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_4$ в различных магнитных полях. H (кОе): 1 — 3, 2 — 15, 3 — 30.

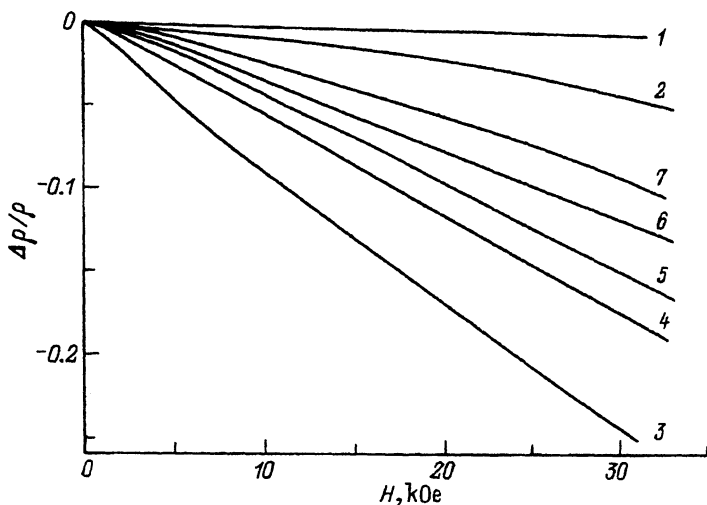


Рис. 4. Изотермы МС $\Delta\rho/\rho$ состава $0.5\text{CoCr}_2\text{S}_4-0.5\text{CuCr}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_4$ при различных температурах.

T (К): 1 — 4.2, 2 — 6.17, 3 — 7.01, 4 — 8.03, 5 — 8.61, 6 — 12.21, 7 — 15.75.

Афмон — это новый тип автолокализованного состояния носителя заряда в АФМ полупроводнике. Его идея основана на том факте, что потенциальной ямой для носителя заряда может быть не только ферромагнитная, но и какая-то другая фаза, например АФМ, но другого типа, чем нормально реализующаяся в кристалле. При этом энергия носителя заряда в этой другой фазе должна быть ниже, чем в основной АФМ. В качестве примера автор [3] рассматривает АФМ полупроводник с шахматной АФМ структурой, в котором имеются микрообласти со слоистой АФМ структурой. Известно, что энергия носителя заряда в слоистой АФМ фазе ниже, чем в шахматной АФМ фазе, и их разность может достигать нескольких десятых электрон-вольта. Поэтому в АФМ с шахматным упорядочением носитель заряда может автолокализоваться в микрообласти со слоистым АФМ упорядочением.

Существование афмонов возможно лишь в материалах с достаточно высокими T_N , где свободные ферроны невозможны. Энергия такой квазичастицы (афмона) может быть еще понижена, если моменты подрешеток в ней будут скошены, вследствие чего у афмона появится магнитный момент. Однако большие скосы моментов подрешеток исключены условием энергетической невыгодности ферронов.

В ФИМ CoCr_2S_4 моменты ионов Cr^{3+} , занимающих октаэдрические позиции, упорядочены ферромагнитно. Они образуют подрешетку, момент которой упорядочен АФМ по отношению к моменту тетраэдрической подрешетки ионов Cr^{2+} . Вероятно, добавки CoCr_2S_4 в соединение $\text{CuCr}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_4$, обладающее сильными отрицательными обменными взаимодействиями, создают благоприятные условия для образования в последнем около ионов Co^{2+} микрообластей со слоистой АФМ структурой. Локализация носителей заряда в этих микрообластях будет способствовать их стабилизации, если энергия носителей заряда ниже в указанной слоистой структуре, чем в основной АФМ.

Нами определена ширина запрещенной зоны в этих соединениях из измерений спектров коэффициента диффузного отражения. Оказалось, что в CoCr_2S_4 ширина запрещенной зоны — 0.9 eV, а в $\text{CuCr}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_4$ — 1.45 eV [2], т.е. в первом соединении энергия носителей заряда ниже, чем во втором. Следовательно, носителям заряда в рассматриваемых составах с кобальтом энергетически выгодно автолокализоваться в микрообластях со слоистой АФМ структурой вблизи ионов Co^{2+} , создавая афмоны. Наличие афмонов в них и вызывает описанное выше повышение θ . Включение внешнего магнитного поля приводит к разрушению афмонов и делокализации носителей заряда, находившихся в афмонах, т.е. к гигантскому отрицательному МС, которое и наблюдалось в рассматриваемых составах.

Следует заметить, что возникновение свободных ферронов невозможно в данных соединениях, так как их величины T_N выше предельного значения $T_N = 15 \text{ K}$ для существования свободных ферронов в АФМ [4]. Как говорилось выше, у состава с $x = 0.5$ имеется небольшой спонтанный магнитный момент $\sigma_s = 0.27 \mu_B$; у состава с $x = 0.25$ спонтанный магнитный момент отсутствует. Небольшой спонтанный момент у состава с $x = 0.5$ можно отнести за счет неполной компенсации магнитных моментов слоев в микрообластях со слоистой АФМ структурой, происходящей из-за нечетного числа слоев, их различной площади или обоих факторов вместе. Возможен и небольшой скос магнитных моментов подрешеток. В то же время величина σ_s слишком мала, чтобы ее можно было объяснить намагниченностью кластеров, состоящих из CoCr_2S_4 . Действительно, в этом случае величина спонтанной намагниченности должна быть много больше экспериментально наблюдаемой, а именно для состава с $x = 0.5$ величина σ_s должна была бы быть $\sim 1.25 \mu_B$, а для состава с $x = 0.25$ — $0.62 \mu_B$. Здесь мы учли то, что спонтанная намагниченность соединения CoCr_2S_4 равна $\sim 2.5 \mu_B$ [5].

Следует заметить, что наличие кластеров из CoCr_2S_4 должно было бы внести определенный вклад в парамагнитную восприимчивость этих составов. Иными словами, кривая $1/\chi(T)$ должна была представлять суперпозицию трех частей: линейной части, соответствующей закону Кюри–Вейсса для состава $\text{CuCr}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_4$, линейной части, соответствующей закону Кюри–Вейсса для невзаимодействующих кластеров из CoCr_2S_4 , и нелинейной части, соответствующей закону Нееля для CoCr_2S_4 (при температурах выше точки Кюри этого соединения, равной 240 K [5]). Кроме того, если бы в указанных твердых растворах имелись взаимодействующие кластеры, то при температуре, выше которой их взаимная ориентация, вызванная этим взаимодействием, нарушалась, на кривой $1/\chi(T)$ при данной температуре должна быть особенность. Как видно из рис. 2, парамагнитная восприимчивость обоих составов с Со подчиняется закону Кюри–Вейсса и на кривых $1/\chi(T)$ нет особенностей. Постоянная Кюри C , вычисленная с помощью этих кривых, занижена по сравнению с величиной C флоренсовита, тогда как при наличии кластеров она, наоборот, должна быть завышена. Данные опытные факты говорят не в пользу существования кластеров из CoCr_2S_4 в составах с Со.

В то же время наличие таких магнитных кластеров (афмонов) должно сказываться на низкотемпературных магнитных свойствах. Например, возможна зависимость намагниченности от термомагнитной исто-

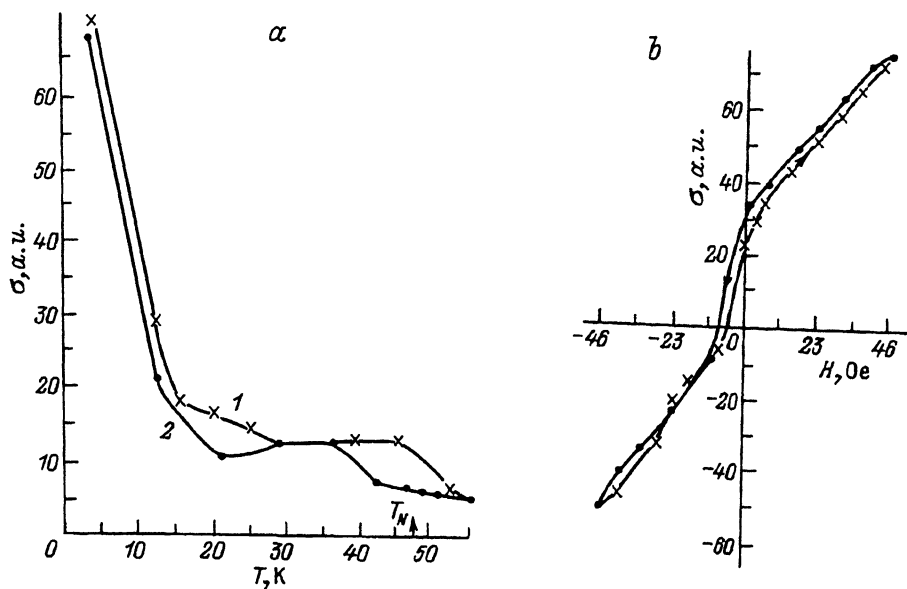


Рис. 5. а) Температурная зависимость намагниченности образца $0.5\text{CoCr}_2\text{S}_4-0.5\text{CuCr}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_4$, полученная при охлаждении образца в поле 46 Ое (1) и без поля (2). б) Петля гистерезиса образца того же состава, охлажденного в поле 46 Ое.

рии образца, подобно тому как это имеет место у суперпарамагнетиков и спиновых стекол. Как видно из рис. 5,а, есть разница между намагниченностью образца (состав $x = 0.5$), охлажденного в слабом магнитном поле и без поля, а для образца, охлажденного в поле, наблюдается смещенная петля гистерезиса (рис. 5,б).

Нами также изучены магнитные и гальваномагнитные свойства твердых растворов $x\text{ZnCr}_2\text{S}_4-(1-x)\text{CuCr}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_4$ при $0.25 \leq x \leq 0.75$. Известно, что ZnCr_2S_4 обладает сложной магнитной структурой. На основе данных нейтронной дифракции [6,7] было установлено, что при низких температурах магнитная структура ZnCr_2S_4 представляет собой суперпозицию трех структур: АФМ геликоидальной с $T_N = 15.5\text{K}$ и двух коллинеарных модулированных, похожих на наблюдавшиеся в ZnCr_2S_4 [8,9], которые трансформируются в АФМ геликоидальную структуру вблизи 12 К. Парамагнитная точка Кюри ZnCr_2S_4 равна 18 К [5]. Составы $x\text{ZnCr}_2\text{S}_4-(1-x)\text{CuCr}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_4$ обнаруживают магнитные свойства, характерные для АФМ: линейную зависимость $\sigma(H)$ и максимум на кривой $\chi(T)$ при T_N , равной 13.9 ($x = 0.75$) и 15.1 К ($x = 0.5$). У состава с $x = 0.25$ максимума на кривой $\chi(T)$ не обнаружено при $T \geq 8\text{K}$ (минимальной температуре, при которой производились измерения). Парамагнитная восприимчивость подчиняется закону Кюри-Вейсса с отрицательной парамагнитной точкой Кюри. Величина θ для составов со следующими значениями x равна: -45 ($x = 0.25$), -26 (0.5) и -17 К (0.75). МС в области $4.2 \leq T \leq 300\text{K}$ в этих составах нами не обнаружено. Таким образом, разбавление соединения $\text{CuCr}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_4$ с преобладающими АФМ взаимодействиями соединением ZnCr_2S_4 со сложной АФМ геликоидальной структурой не

приводит к существенному повышению θ , т.е. в указанных твердых растворах АФМ обмен достаточно силен, чтобы препятствовать образованию микрообластей со слоистой АФМ структурой.

Таким образом, при добавлении CuCr_2S_4 в АФМ полупроводник $\text{CuCr}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_4$ мы наблюдали резкое повышение парамагнитной температуры Кюри и гигантское отрицательное МС при сохранении АФМ упорядочения у состава с $x = 0.25$. Для состава с $x = 0.5$ кривая намагниченности от поля представляет суперпозицию линейной части, характерной для АФМ, и небольшой спонтанной части. Эта спонтанная часть обусловлена моментами магнитных кластеров, поскольку низкотемпературная намагниченность зависит от термомагнитной истории образца. Указанные опытные факты свидетельствуют в пользу существования афмонов в этих соединениях. Оценка размеров афмоновых кластеров произведена в [10] для простой кубической решетки. К сожалению, подобные расчеты для такой сложной кристаллической решетки, как шпинельная, в настоящее время отсутствуют. Поэтому приведенные в данной работе опытные факты можно рассматривать лишь как экспериментальные свидетельства в пользу существования афмонов в данных соединениях.

Благодарим Я.А.Кеслера и Д.С.Филимонова за приготовление образцов и их анализ.

Список литературы

- [1] Кеслер Я.А., Королева Л.И., Михеев М.Г., Одинцов А.Г., Филимонов Д.С. // Неорганич. материалы. 1993. Т. 29. № 1. С. 115–116.
- [2] Королева Л.И., Одинцов А.Г., Машаев М.Х., Сайфуллаева Д.А. // Письма в ЖЭТФ. 1989. Т. 57. № 12. С. 793–796.
- [3] Нагаев Э.Л. // Письма в ЖЭТФ. 1992. Т. 55. № 11. С. 646–648.
- [4] Нагаев Э.Л. Физика магнитных полупроводников. М.: Наука, 1979. С. 431.
- [5] Белов К.П., Третьяков Ю.Д., Гордеев И.В., Королева Л.И., Кеслер Я.А. Магнитные полупроводники — халькогенидные шпинели. М.: Изд-во МГУ, 1981. С. 279.
- [6] Nogues M., Hamedoun M., Dormann J.L., Villers G. // Phys. Stat. Sol. (a). 1985. V. 21. N 2. P. 597–602.
- [7] Hamedoun M., Wiedenmann A., Dormann J.L., Nogues M., Rossat-Mignod J. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1986. V. 19. N 11. P. 1783–1811.
- [8] Plumier R., Sougi M. // C. R. Acad. Sci. 1962. V. 268. N 5. P. 365–367.
- [9] Oles A. // J. Physique. 1971. V. 32. P. C1-328–C1-330.
- [10] Нагаев Э.Л., Подельщиков А.И. // ЖЭТФ. 1993. Т. 104. № 5. С. 3643–3655.