

УДК 537.638.214

© 1991

## ОСОБЕННОСТИ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ И ОБМЕННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В НЕУПОРЯДОЧЕННОЙ СИСТЕМЕ $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$

Г. А. Петраковский, С. С. Аплеснин, Г. В. Лосев,  
Л. И. Рябинкин, К. И. Янушкевич

Проведены комплексные экспериментальные и теоретические исследования магнитных свойств в неупорядоченной системе твердых растворов  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  с переходом металл—диэлектрик. На основе полученных данных и расчетов методом Монте-Карло построена магнитная фазовая диаграмма системы  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  с гранецентрированной кубической (ГЦК) решеткой  $\alpha\text{-MnS}$ . Для объяснения особенностей магнитных свойств рассмотрена модель случайных узлов с конкурирующими анизотропиями.

Неупорядоченные твердые растворы, созданные на основе двух антиферромагнитных (АФМ) моносльфидов  $3d$ -металлов [1], в области промежуточных составов могут проявлять переход металл—диэлектрик (ПМД) по концентрации и магнитные свойства, отличные от исходных АФМ [2-4]. В системе твердых растворов  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  ( $0 < x < 0.7$ ) с решеткой  $\alpha\text{-MnS}$  установлен концентрационный переход металл—диэлектрик типа Андерсона при  $x_c \approx 0.4$  [5]. В то же время информация о магнитных свойствах этой системы в литературе отсутствует.

Аналогом рассмотренных выше неупорядоченных твердых растворов могут быть магнитные двухкомпонентные сплавы  $\text{A}_x\text{B}_{1-x}$  с неальтернативной ГЦК решеткой. Эти сплавы, в основном с обменными взаимодействиями между ближайшими соседями, исследовались теоретически [6]. Однако в кристаллах с ГЦК решеткой необходимо учитывать обменные взаимодействия между атомами, расположенными во 2-й координационной сфере, так как обмен во 2-й сфере снимает вырождение в спиновой системе и формирует несколько типов магнитного порядка [4]. При смешивании двух АФМ со II и I типом упорядочения в зависимости от соотношения констант обмена между атомами А и В возможно кардинальное изменение магнитного порядка в промежуточной области концентраций, например возникновение ферромагнетизма или спинового стекла [7]. Наличие фрустрированных связей и вырождения в магнитной системе не позволяет с высокой точностью использовать аналитические методы и приводит к необходимости численного моделирования температурного и концентрационного поведения термодинамических характеристик.

В настоящей работе сообщаются результаты комплексного экспериментального и теоретического исследования магнитной восприимчивости, намагниченности, спонтанного магнитного момента в зависимости от концентрации, температуры, магнитного поля и проводится расчет методом Монте-Карло обменных взаимодействий, спин-спиновых корреляционных функций для системы  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  ( $0 < x < 0.7$ ), созданной на основе АФМ моносльфидов  $3d$ -металлов. Исследования проводятся с целью изучения особенностей магнитных свойств и построения магнитной фазовой диаграммы этой системы. Магнитные свойства анализируются в рамках модели случайных узлов с конкурирующими анизотропиями.

Образцы синтезировались по керамической технологии в вакуумированных кварцевых ампулах нагреванием соответствующих количеств порошков электролитического марганца, восстановленного железа и серы чистоты 99.999 % в вертикальной печи с программным управлением. Образцы разогревались до 900 °С со скоростью  $\sim 40^\circ/\text{ч}$ , выдерживались при этой температуре в течение недели и затем охлаждались со скоростью  $\sim 20^\circ/\text{ч}$ .

Рентгеноструктурный анализ образцов при 300 К проведен на установке ДРОН-2.0 в монохроматизированном излучении  $\text{CoK}_\alpha$ . Для высокотемпературных рентгеноструктурных исследований (300—1000 К) использовалась вакуумная приставка ГПВТ-1500.

Результаты дифференциально-термического анализа (ДТА) получены на дериватографе фирмы «МОМ» в откачанных кварцевых ампулах специальной формы со скоростями 2.5, 6 и  $10^\circ/\text{мин}$  до 1400 К.

Измерения магнитной восприимчивости составов с  $0 < x \leq 0.3$  проведены методом Фарадея в магнитном поле  $H=5$  кЭ в области 77—700 К. Намагниченность этих образцов в интервале температур 1.5—300 К измерена на автоматизированном вибрационном магнитометре со сверхпроводящим соленоидом в поле  $H=700$  Э с чувствительностью по магнитному моменту  $2 \cdot 10^{-5}$  Гс  $\cdot$  см $^{-3}$ . Намагниченность образцов для составов с  $0.3 \leq x < 0.7$  измерена методом Фарадея в интервале температур 77—300 К в полях до 12 кЭ и на баллистической установке в поле  $H=700$  Э в интервале температур 300—800 К. Измерения магнитной восприимчивости и намагниченности при  $T > 300$  К проведены в вакуумированных кварцевых ампулах.

Для всех исследованных образцов были сняты петли гистерезиса при 300 К на вибрационном магнитометре в поле  $H=0 \div 20$  кЭ. Для измерений порошки образцов помещались в медные капсулы и заливались парафином. Калибровка образцов производилась по никелю.

## 2. Экспериментальные результаты

Рентгеноструктурные исследования, проведенные при 300 К, показали, что в системе  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  для  $0 < x < 0.7$  формируются твердые растворы с ГЦК решеткой  $\alpha$ -MnS типа NaCl. Катионное замещение марганца железом приводит к сжатию решетки, при этом по мере возрастания концентрации железа  $x$  параметр элементарной ячейки  $a=5.222$  Å ( $x=0$ ) линейно уменьшается на  $\sim 1.9$  % для  $x \approx 0.7$ . Существование твердых растворов со структурой  $\alpha$ -MnS и линейной зависимостью  $a(x)$ , отсутствие дополнительных фаз в исследованной нами области концентраций  $x$  согласуются с данными фазовой диаграммы, разработанной на основе рентгеноструктурных и нейтронографических исследований [8]. ЯГР-спектры при 300 К исследуемых образцов подтвердили существование твердых растворов с кубической симметрией окружения ионов железа.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, при  $x > 0.7$ , кроме твердого раствора со структурой  $\alpha$ -MnS, возникает моносulfид железа FeS, что подтверждается данными ДТА. Температурная зависимость  $a(T)$  для  $0.3 \leq x \leq 0.5$  в области обратимой эндотермической аномалии  $\sim 600$ —700 К имеет отклонение от линейной зависимости без изменения симметрии решетки.

На рис. 1 представлены температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости  $(1/\chi)(T)$  для твердых растворов  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  ( $0 < x \leq 0.2$ ) в области 77—700 К в поле  $H=5$  кЭ. Для всех образцов сохраняются величина и температурный ход магнитной восприимчивости, характерные для антиферромагнетиков. По мере увеличения концентрации железа в твердом растворе от  $x=0$  до  $x=0.2$  магнитная восприимчивость возрастает в  $\sim 3$  раза. Для образцов этих составов в температурном поведении  $(1/\chi)(T)$  наблюдается размытый максимум восприимчивости, соответствующий

щий  $T_N$ , температура которого возрастает с увеличением  $x$  от 148 К ( $x=0$ ) до 210 К ( $x=0.2$ ). В области высоких температур  $\sim 600$  К (парамагнитная область) для всех составов с  $0.05 \leq x \leq 0.2$  обнаружен еще один максимум восприимчивости, где при  $T > 600$  К парамагнитная температура Кюри имеет положительный знак ( $\Theta = +600$  К для  $x=0.2$ ). Для  $\alpha\text{-MnS}$  ( $x=0$ )  $\Theta = -515$  К.

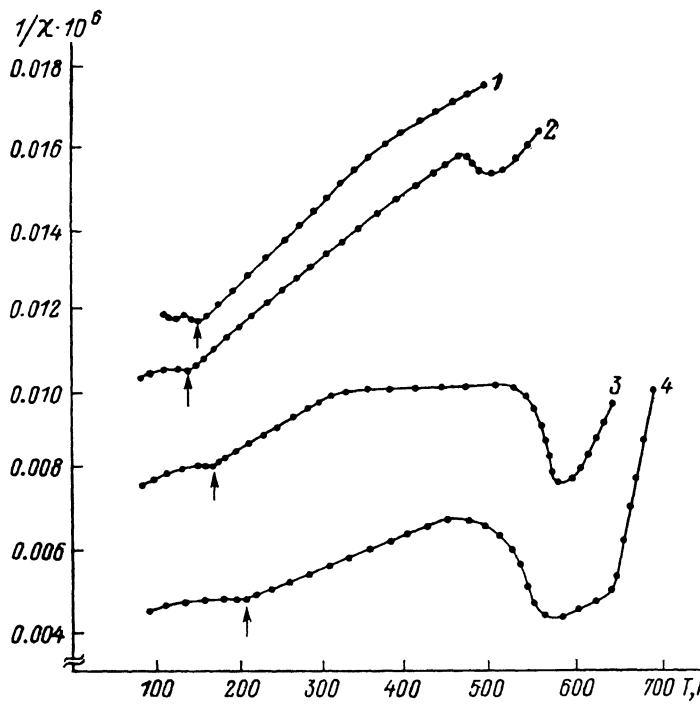


Рис. 1. Температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  для  $x=0.00$  (1), 0.05 (2), 0.15 (3), 0.2 (4).

На рис. 2 представлена температурная зависимость намагниченности для образца с  $x=0.05$  в поле  $H=0.7$  кЭ в области низких температур (1.5—300 К). На кривой  $\sigma(T)$  выявлены два максимума: резкий максимум при 35 К и размытый при 162 К. Низкотемпературный максимум наблюдается для всех составов с  $0.05 \leq x \leq 0.2$  в интервале 35—37 К. Следует отметить, что для  $x=0.3$  низкотемпературный максимум намагниченности

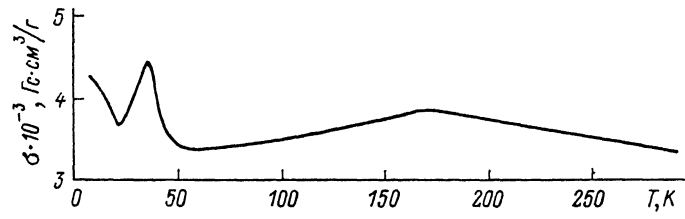


Рис. 2. Температурная зависимость намагниченности  $\text{Fe}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{S}$  в поле  $H=0.7$  кЭ.

при  $\sim 35$  К исчезает, однако наблюдается резкое изменение наклона кривой  $\sigma(T)$  ниже 35 К. При  $T > 35$  К в кривой  $\sigma(T)$  имеется незначительный излом в области  $\sim 150$  К.

Кривые намагниченности  $\sigma$ , снятые в зависимости от приложенного магнитного поля  $H$  до 20 кЭ, для составов с  $0 < x \leq 0.2$  не имеют гистерезиса. В области полей  $H=0 \div 5.0$  кЭ наблюдается отклонение от линейной зависимости  $\sigma(H)$ , характерной для  $\alpha\text{-MnS}$  ( $x=0$ ) (рис. 3).

Изменение магнитных свойств имеет место для составов с  $x > 0.2$ . В интервале концентраций  $0.3 \leq x \leq 0.6$  установлено возникновение спонтанной намагниченности. Величина намагниченности с возрастанием температуры от 77 до 300 К уменьшается незначительно, а в области 300–800 К в поле  $H=0.7$  кЭ (рис. 4) наблюдается резкое уменьшение ее величины с ростом температуры. Для всех образцов с  $x \geq 0.3$  в темпера-

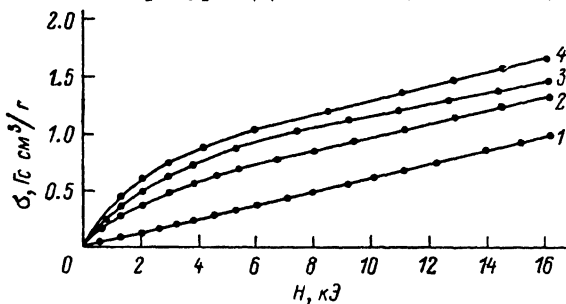


Рис. 3. Зависимости намагниченности от магнитного поля для  $x=0.00$ , (1), 0.05 (2), 0.15 (3), 0.2 (4).

турной зависимости намагниченности появляются перегибы в области  $T_c \approx 550 \div 650$  К. При этом температура Кюри для различных  $x$  составляет  $T_K \sim 750 \div 800$  К.

Спонтанный момент, обнаруженный для образцов с  $x \geq 0.3$ , во внешнем магнитном поле имеет петлю гистерезиса. Наличие коэрцитивной силы  $H_c \approx 150 \div 400$  Э у образцов с  $x \geq 0.3$  свидетельствует о появлении спонтанного момента. Концентрационная зависимость намагниченности

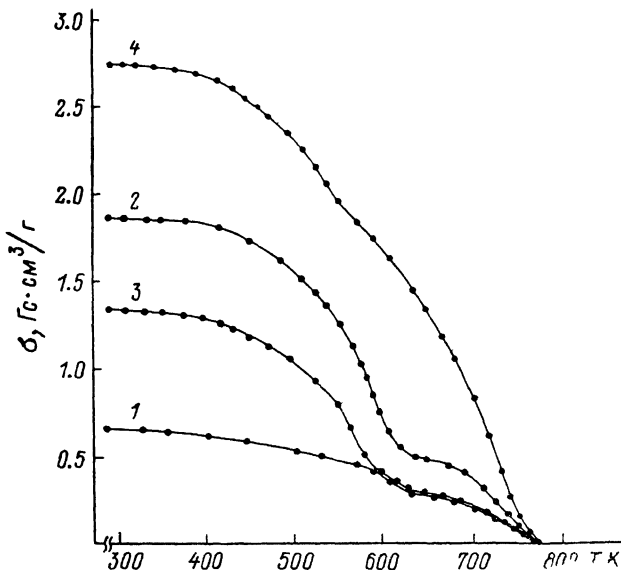


Рис. 4. Температурные зависимости намагниченности  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  в поле  $H=0.7$  кЭ для  $x=0.3$  (1), 0.4 (2), 0.5 (3), 0.6 (4).

$\sigma(x)$  при 300 К, измеренная баллистическим методом в поле  $H=0.7$  кЭ и на вибрационном магнитометре в поле насыщения  $H=6$  кЭ, имеет одинаковый характер (рис. 5). Крайние члены ряда  $\text{MnS}$  ( $x=0$ ) и  $\text{FeS}$  ( $x=1$ ) являются антиферромагнетиками, в то время как промежуточные составы с  $0.3 \leq x \leq 0.6$  характеризуются резким возрастанием магнитных свойств. Для  $x \sim 0.5$  обнаружен минимум в кривой  $\sigma(x)$ .

Анализ экспериментальных данных по магнитным свойствам системы  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  позволяет построить магнитную фазовую диаграмму этой си-

стемы на плоскости температура—концентрация (рис. 6). Для составов  $0 < x < 0.3$  можно выделить области антиферромагнитного (АФМ), суперпарамагнитного (СПМ) и парамагнитного (ПМ) состояний. Для составов с  $0.3 \leq x \leq 0.6$  экспериментально установлены магнитные переходы по

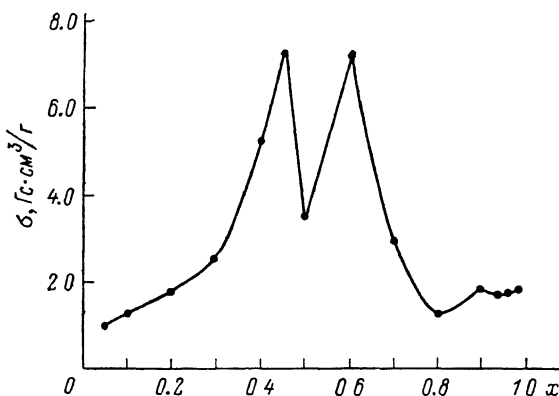


Рис. 5. Концентрационная зависимость намагниченности  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  при 300 К.

концентрации и температуре. Для  $x \approx 0.3$  реализуется переход АФМ—ФМ (антиферромагнетик—неупорядоченный ферромагнетик) по концентрации, а при  $T_K \approx 750\text{--}800$  К (линия ВД, рис. 6) эти составы претерпевают переход ФМ—ПМ по температуре.

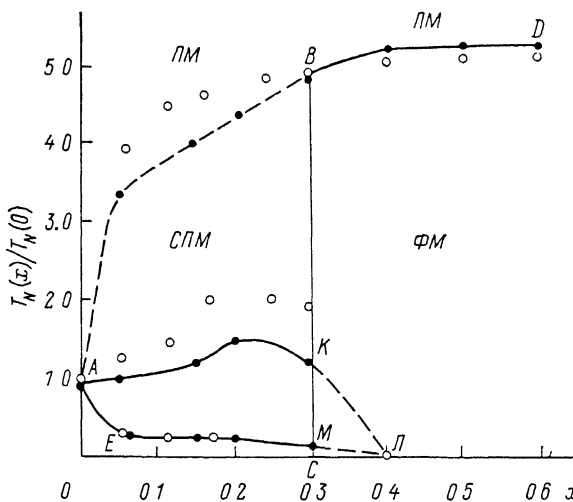


Рис. 6. Магнитная фазовая диаграмма системы  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ .

### 3. Обсуждение результатов

Для объяснения магнитных свойств системы  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  рассмотрим модель случайных узлов с обменными взаимодействиями в 1-й и 2-й координационных сферах и конкурирующими анизотропиями. Гамильтониан в модели случайных узлов можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned}
 H = & - \sum_{\alpha, \beta=A, B} I_{\alpha\beta} \sum_h P_{\alpha}(i) P_{\beta}(i+h) S_{\alpha}(i) S_{\beta}(i+h) - \\
 & - \sum_{\alpha, \beta=A, B} K_{\alpha\beta} \sum_{\Delta} P_{\alpha}(i) P_{\beta}(i+\Delta) S_{\alpha}(i) S_{\beta}(i+\Delta) - \\
 & - \sum_{\alpha} D_{\alpha} \sum_i P_{\alpha}(i) [S_{\alpha}^z(i)]^2 - \sum_i H \sum_i P_{\alpha}(i) S_{\alpha}^z(i),
 \end{aligned} \quad (1)$$

где  $I_{\alpha\beta}$ ,  $K_{\alpha\beta}$  — константы обменного взаимодействия между ближайшими и следующими за ближайшими соседями;  $S = \tilde{S} / \sqrt{S_0(S_0 + 1)}$  — нормированный классический спин, локализованный в узле решетки;  $d_{\alpha} = D_{\alpha} / I_{AA}$  — случайная константа одноионной анизотропии типа «легкая ось»  $d_{\parallel}$  для атомов сорта А и типа «легкая плоскость»  $d_{\perp}$  для атомов сорта В;  $H$  — внешнее магнитное поле. Оператор проектирования  $P_{\alpha}(i)$  равен единице на узле, занятом спином  $S_{\alpha}$ , и нулю в прочих случаях.

В вычислениях был использован метод Монте-Карло (МК) [9] с периодическими граничными условиями для ГЦК решетки размером  $N = 2048$  узлов. Определены концентрационные зависимости намагниченности, параметра Эдвардса—Андерсона

$$q^{\gamma} = (1/N) \sum_i \langle S_i^{\gamma} \rangle^2 \quad (\gamma = x, y, z),$$

спин-спиновые корреляционные функции по ребрам куба и диагоналям плоскостей. Вычислен волновой вектор структуры  $Q$ , соответствующий максимальной компоненте Фурье-преобразования спинов в решетке

$$S(Q) = (1/N) \sum_r e^{-iQr} S(r).$$

Запись одноионной анизотропии в квадратичном по спину виде для  $Fe_xMn_{1-x}S$  справедлива, так как нейтронографические измерения  $\alpha$ -MnS дают слабое ромбоэдрическое искажение вдоль пространственной диагонали куба [10]. Различие обменных взаимодействий в плоскости и перпендикулярно ей невелико по сравнению с величиной анизотропии и не является принципиальным. Температурное поведение подрешеточной намагниченности, исследованное ЯМР [11], имеет изинговский характер. Дипольная анизотропия составляет 1.8 К [12] и сравнима по величине с обменными взаимодействиями в  $\alpha$ -MnS, определенными нами ранее [4]:  $I_{MnMn} = -3.5$  К,  $K_{MnMn} = -6.3$  К.

При варьировании четырех обменных интегралов  $I_{MnFe}$ ,  $K_{MnFe}$ ,  $I_{FeFe}$ ,  $K_{FeFe}$  будем использовать вышеописанные экспериментальные данные и теоретические расчеты [13–16], которые сужают область выбора данных параметров. Так, в твердом растворе  $Fe_xMn_{1-x}S$  в интервале  $0.05 < x \leq 0.2$  парамагнитная температура Кюри (рис. 4) имеет положительный знак, что свидетельствует о появлении сильных ферромагнитных связей между атомами марганца и железа. Большая величина положительной связи между атомами Fe и Fe исключается, так как это привело бы к монотонному росту температуры фазового перехода от концентрации для составов с  $x \geq 0.3$ , что не наблюдается в эксперименте (линия  $BD$ , рис. 6). При выборе параметров  $I_{MnFe}$  и  $K_{MnFe}$  используем следующие факты. В промежуточной области концентраций ( $x \geq 0.3$ ) появляется слабый магнитный момент. Если  $I_{MnFe} \geq 4 |I_{MnMn}|$ , то спонтанный момент порядка единицы, а температура фазового перехода увеличивается в три раза, согласно численным расчетам МК. Значительный рост температуры Кюри твердого раствора при  $x \geq 0.3$  возможен, если  $K_{MnFe} \gg |K_{MnMn}|$ . Когда  $I_{MnFe} \approx |I_{MnMn}|$ , появляется слабый момент при  $x > x_{c1}$  ( $x_{c1} \sim 0.3$ ). Независимость температуры Кюри от концентрации в интервале  $0.3 \leq x \leq 0.6$  и температурный ход намагниченности  $\sigma(T)$  этих составов определяют знаки и порядок величины обменных взаимодействий  $I_{FeFe}$  и  $K_{FeFe}$ .

Типичное поведение термодинамических характеристик и восприимчивости в поле  $H/I_{AA} = 0.25$ , вычисленное методом Монте-Карло в данной модели в интервале концентраций  $0 < x \leq 0.2$ , изображено на рис. 7. В температурном поведении восприимчивости этих составов наблюдается несколько аномалий. Первый низкотемпературный максимум восприимчивости, соответствующий  $T_{N1} = 35 \div 37$  К, вызван разрушением АФМ упорядочения II типа (рис. 7, а). При  $T > T_{N1}$  магнитная структура представляет собой неупорядоченный АФМ с тремя типами упорядочения

в ГЦК решетке, расположенных хаотически. Максимальное значение компоненты Фурье-образа спинов  $S(\mathbf{Q})$  стремится к нулю, хотя термодинамическое среднее спина на узле  $q^z \gg 0$ . Спин-спиновая корреляционная функция  $\langle S_0^z S_r^z \rangle$  по диагоналям плоскостей куба [011], [110] при  $T > T_N$  имеет точку перегиба в температурной зависимости (рис. 7, б). Спин-спиновые корреляционные функции по ребрам куба [001] имеют осциллирующий вид (рис. 7, в), и их величины на четных расстояниях, нормированных на постоянную решетки, больше, чем на нечетных. По диагоналям плоскостей [110] (рис. 7, г) спин-спиновые корреляции на нечетных расстояниях,

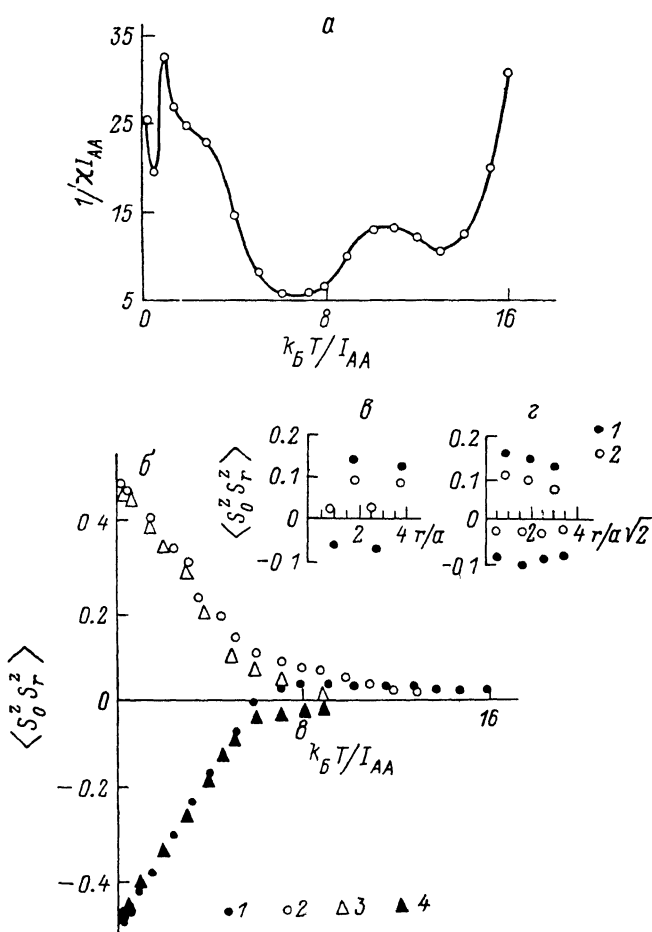


Рис. 7.

a — обратная величина восприимчивости  $(1/\chi)I_{AA}$  в поле  $H/I_{AA} = 0.25$ ; б — спин-спиновая корреляционная функция по продольным компонентам  $\langle S_0^z S_r^z \rangle$  от нормированной температуры на расстоянии  $r/a = 1$  (1), 2 (2) по направлению [001] и  $r/(\sqrt{2}a) = 7/2$  по направлению [011] (3) и [110] (4); в, г — зависимости  $\langle S_0^z S_r^z \rangle$  от расстояния по ребру куба [001] и диагонали плоскости [110] соответственно для  $k_B T / I_{AA} = 5$  (1), 7 (2) неупорядоченного АФМ с концентрацией  $x = 0.15$  и обменами, нормированными на  $I_{AA}$  ( $I_{BB} = 1$ ,  $I_{AB} = -1.5$ ,  $K_{BB} = -4$ ,  $K_{AB} = -18$ ,  $d^A = -1$ ,  $d^B = 3$ ).

нормированных на  $r/(\sqrt{2}a)$ , отличны от нуля при  $T < T_N$  и стремятся к нулю при  $T > T_N$ . При  $T > T_N \approx 150-180$  К дальний антиферромагнитный порядок исчезает, изменяется тип ближнего порядка (антиферромагнитный на ферромагнитный с большим радиусом корреляции). При  $T = T_N$  наблюдается минимум в температурном поведении обратной восприимчивости (рис. 7, а). Спин-спиновая корреляционная функция  $\langle S_0^z S_r^z \rangle$  на расстоянии  $r/(\sqrt{2}a) = 1$  становится положительной при  $T > T_N$ , а на расстоянии  $r/(\sqrt{2}a) = 7/2$  стремится к нулю (рис. 7, б). Новая фаза аналогична суперантиферромагнитной фазе, вычисленной нами ранее

модели связей с сильной примесной антиферромагнитной связью [13] обнаруженной экспериментально в [14]. Существование развитого ближнего порядка, имеющего разный радиус корреляции, обуславливает нелинейное поведение зависимости намагниченности от внешнего поля (рис. 3) дополнительный высокотемпературный максимум восприимчивости при 50—650 К для  $x \leq 0.2$  (рис. 1). При этой температуре спин-спиновая корреляционная функция по всем направлениям на расстоянии  $r/a=2$  обращается в нуль (рис. 7, б).

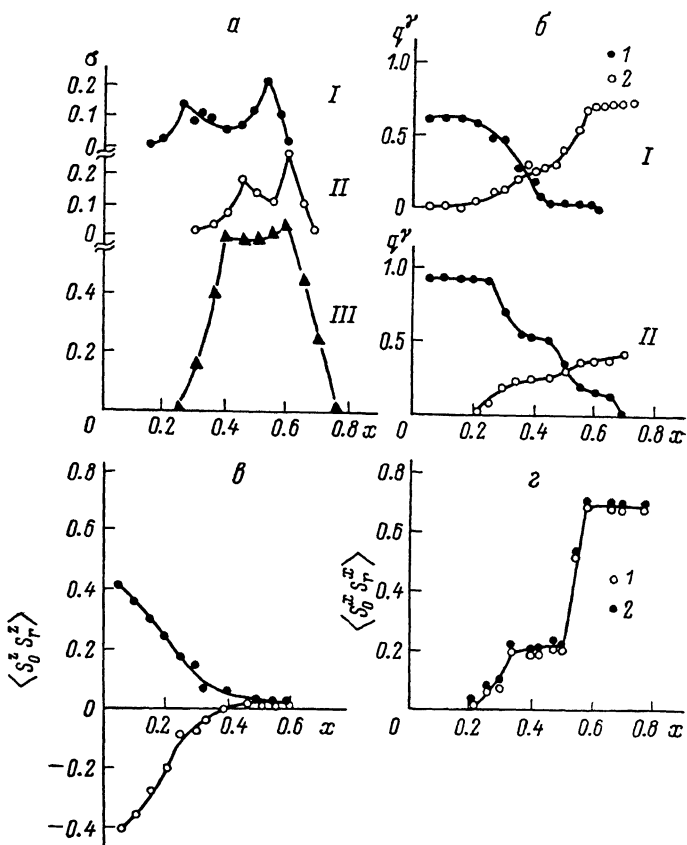


Рис. 8. Концентрационная зависимость спонтанного момента (а); квадрата термодинамического среднего значения продольной  $\gamma=z$  (1) и поперечной  $\gamma=x$  (2) компоненты спина на узле  $q^i$  (б); спин-спиновых корреляционных функций по продольным  $\langle S_0^z S_r^z \rangle$  (в) и поперечным  $\langle S_0^x S_r^x \rangle$  (г) компонентам спина на расстоянии  $r/a=1$  (1), 2 (2) в неупорядоченном АФМ с разными нормированными параметрами обмена и анизотропии.

$I - I_{\text{ВВ}} = -I_{\text{АВ}} = 1, K_{\text{АВ}} = -10, K_{\text{ВВ}} = -6, d^{\text{А}} = -2, d^{\text{В}} = 6; II - I_{\text{ВВ}} = -I_{\text{АВ}} = 1, K_{\text{АВ}} = -10, K_{\text{ВВ}} = -2, d^{\text{А}} = -d^{\text{В}} = -2; III - I_{\text{ВВ}} = 1, I_{\text{АВ}} = -1.5, K_{\text{ВВ}} = -4, K_{\text{АВ}} = -18, d^{\text{А}} = -1, d^{\text{В}} = 3.$

С ростом концентрации атомов железа в  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  выше критического значения  $x \geq x_c$ , ( $x_c \approx 0.3$ ) происходит смена типа магнитного порядка антиферромагнетик—неупорядоченный ферромагнетик. Изменяя величину констант анизотропии и обменов в гамильтониане (1), получим разные величины спонтанного момента в промежуточном интервале концентраций, смещение провала в зависимости  $\sigma(x)$  и сдвиг критических концентраций (рис. 8, а). В области концентраций  $x_{c_1} < x < x_{c_2}$  реализуется угловая фаза. Согласно расчетам МК,  $x_{c_1} = 0.6, 0.7$  и  $0.75$  для параметров рис. 8. Квадрат термодинамического среднего значения спина на узле  $q^i$  отличен от нуля для каждой компоненты спина (рис. 8, б). По продольным спиновым компонентам существует ферромагнитное упорядочение с малым спон-



таным моментом,  $\langle S_0^z S_r^z \rangle$  в области промежуточных концентраций ( $x_c, < x < x_{c2}$ ) принимает положительное значение по всем направлениям в кристалле (рис. 8, в). Поперечные компоненты спина ( $X, Y$ ) упорядочены АФМ по I типу, спин-спиновая корреляционная функция по ребрам куба положительна, а по диагоналям куба имеет знакопеременный характер (рис. 8, г).

В окрестности критической концентрации  $x \approx x_c$ , волновой вектор ближнего и дальнего порядка не совпадает, спин-спиновая корреляционная функция по диагоналям плоскостей куба на расстоянии  $r/(\sqrt{2}a) = 7/2$  положительна, а на расстоянии  $r/(\sqrt{2}a) = 1/2$  отрицательна. Смена ближнего АФМ порядка на ферромагнитный с ростом температуры приводит к изменению наклона кривой  $\sigma(T)$  для  $x \approx 0.3$  при  $T \sim 35$  и  $\sim 150$  К.

Из-за конкуренции анизотропий в промежуточной области концентраций происходит сокращение модуля спина на узле и веерообразное расположение спинов, как уже отмечалось ранее в работах [15, 16]. Это приводит к уменьшению спонтанного момента и провалу в зависимости намагниченности от концентрации для  $x = 0.5$  (рис. 5). Спонтанный момент достигает большей величины при  $x = 0.6$ , чем при  $x = 0.4$  за счет увеличения среднего значения положительного обменного взаимодействия во 2-й

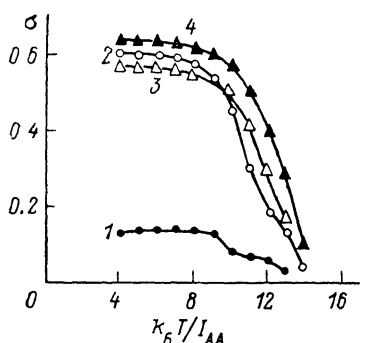


Рис. 9 Зависимость намагниченности от температуры неупорядоченного ферромагнетика для  $x = 0.3$  (1), 0.4 (2), 0.5 (3), 0.6 (4) с обменными параметрами (рис. 7).

координационной сфере. Для больших концентраций  $x \geq x_c$ , спонтанный момент исчезает и реализуется АФМ упорядочение I типа с анизотропией «легкая плоскость».

Фрустрированные связи в 1-й и 2-й координационных сферах обуславливают неоднородное распределение локальных полей в ферромагнетике [17]. Вследствие этого температурное поведение намагниченности для  $x \geq 0.3$  имеет точки перегиба (рис. 9), наблюдавшиеся экспериментально при 550—650 К (рис. 4). Величина перегиба зависит от отношения средних значений обменов  $I_{cp}/K_{cp}$ . Чем больше оно, тем ярче проявляются ступеньки в  $\sigma(T)$  для твердого раствора  $Fe_x Mn_{1-x} S$ .

На основании вычисленных вышеуказанных характеристик на плоскости температура—концентрация построена магнитная фазовая диаграмма системы (рис. 6). Сплошными линиями указаны фазовые переходы, связанные с изменением типа дальнего порядка, штриховыми линиями — изменение или разрушение ближнего порядка. Линия АЕМС разделяет две антиферромагнитные фазы: ниже АЕМС — упорядочение II типа, выше АЕМС — стохастическая суперпозиция трех типов АФМ порядка, существующих в пределах нескольких координационных сфер. На линии АК происходит разрушение дальнего порядка и смена типа ближнего порядка с антиферромагнитного на ферромагнитный. Штриховой линией АВ обозначена область разрушения развитого ближнего ФМ порядка или суперпарамагнетика. Линия СВД ограничивает ферромагнитную фазу, внутри которой в окрестности точки  $x_{c1}$  происходит смена типа ближнего порядка АФМ—ФМ (штриховая кривая КЛМ). Теоретически вычисленная фазовая диаграмма (рис. 6, светлые кружки) качественно согласуется с экспериментальной (темные кружки).

Из сравнения теоретических и экспериментальных результатов по концентрационному и температурному поведению намагниченности, магнитным фазовым диаграммам были определены следующие параметры: обменные взаимодействия между атомами Mn и Fe в 1-й сфере  $I_{MnFe}/I_{MnMn} =$

$= 1.5$ , во 2-й сфере  $K_{\text{MnFe}}/K_{\text{MnMn}} = 18$ ; между атомами Fe и Fe в 1-й сфере  $I_{\text{FeFe}}/I_{\text{MnMn}} = -1$ , во 2-й сфере  $K_{\text{FeFe}}/I_{\text{MnMn}} = 4$ . Ионы марганца имеют анизотропию типа «легкая ось» с  $d_{\parallel} = 1$ , а ионы железа — типа «легкая плоскость» с  $d_{\perp} = -3$ .

Итак, особенности магнитных свойств и разнообразие магнитных структур в системе  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  обусловлены конкуренцией обменных взаимодействий и анизотропий типа «легкая ось» и «легкая плоскость». Образование сильной положительной связи между атомами железа и марганца во 2-й координационной сфере и слабой в 1-й при  $x < x_c$ , в промежуточном интервале температур (35—150 К) образует неупорядоченную АФМ фазу, состоящую из суперпозиции I, II и III типов упорядочения в ГЦК решетке. При  $T > 150$  К существует суперпарамагнетик с развитым ближним ферромагнитным порядком. В окрестности критической концентрации  $x_c \approx 0.3$  реализуется ферромагнитное состояние с АФМ кластерами при низких температурах. В ферромагнитном соединении  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  уменьшение спонтанного момента при  $x = 0.5$  вызвано конкурирующими анизотропиями ионов железа и марганца. Из сравнения теоретических и экспериментальных термодинамических характеристик определены обменные взаимодействия и величины анизотропий в  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ .

Авторы выражают благодарность А. Д. Балаеву и В. К. Королеву за помощь в проведении эксперимента.

### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Воган Д., Крейг Дж. Химия сульфидных минералов. М.: Мир, 1981. 576 с.
- [2] Лосева Г. В., Овчинников С. Г., Петраковский Г. А. Переход металл—диэлектрик в сульфидах 3d-металлов. М., 1983. 144 с.
- [3] Лосева Г. В., Рябинкина Л. И., Овчинников С. Г. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 3. С. 45—49.
- [4] Петраковский Г. А., Аплеснин С. С., Лосева Г. В., Рябинкина Л. И. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 4. С. 172—176.
- [5] Лосева Г. В., Рябинкина Л. И., Овчинников С. Г., Баюков О. А. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 12. С. 3717—3719.
- [6] Медведев М. В., Заборов А. В. // ФММ 1981. Т. 52. № 3 С. 942—950.
- [7] Петраковский Г. А., Аплеснин С. С. // Тез. докл. Всес. симпозиума по физике аморфных магнетиков. Красноярск, 1989. С. 25.
- [8] Bulet P. // Le titre de docteur es — sciences physiques. De L'Université de Grenoble, 1968. P. 94.
- [9] Петраковский Г. А., Аплеснин С. С. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 4. С. 1167—1171.
- [10] Heikens H. H., Wieggers G. A., van Bruggen C. F. // Sol. St. Comm. 1977. V. 24. N 3. P. 205—209.
- [11] Morosin B. // Phys. Rev. B. 1970. V. 1. N 1. P. 236—243.
- [12] Keffer F., O'Sullivan W. // Phys. Rev. 1957. V. 108. N 2. P. 637—642.
- [13] Петраковский Г. А., Кузьмин Е. В., Аплеснин С. С. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 11. С. 3298—3304.
- [14] Меньшиков А. З., Дорофеев Ю. А. // Письма в ЖЭТФ. 1984. Т. 40. № 2. С. 59—60.
- [15] Aplesnin S. S. // Phys. St. Sol. (b). 1988. V. 149. N 1. P. 267—273.
- [16] Aplesnin S. S. // Phys. St. Sol. (b). 1989. V. 153. N 1. P. K79—K84.
- [17] Аплеснин С. С. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 5. С. 1542—1544.

Институт физики им. Л. В. Киренского  
СО АН СССР  
Красноярск

Поступило в Редакцию  
22 июня 1990 г.