

©1993

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ $V_xMn_{1-x}S$

*Г.А.Петраковский, С.С.Аплеснин, Г.В.Лосева, Л.И.Рябкина,
К.И.Янушкевич, А.В.Баранов*

Проведены экспериментальные и теоретические исследования магнитных свойств в неупорядоченных системах твердых растворов $V_xMn_{1-x}S$. На основе полученных данных и расчетов методом Монте-Карло построена магнитная фазовая диаграмма. Найдены три типа антиферромагнитного упорядочения в ГЦК решетке и антиасперромагнитное состояние.

Установлено, что в неупорядоченных системах твердых растворов типа $Me_xMn_{1-x}S$ ($Me = Cr, Fe$) с ГЦК решеткой α -MnS, созданных на основе двух антиферромагнитных (АФМ) моносulfидов 3d-металлов, в области промежуточных составов наблюдаются магнитные свойства, отличные от исходных АФМ, и переход металл — диэлектрик (ПМД) по концентрации [1,2].

Так, например, в системе $Fe_xMn_{1-x}S$ в области составов с $x \simeq 0.3$ возникает спонтанный магнитный момент (переход антиферромагнетик — ферромагнетик), а в области $x \simeq 0.4$ происходит смена типа проводимости полупроводник—полуметалл (ПМД) [2]. Возможность изменения магнитных свойств на примере двухкомпонентных сплавов A_xB_{1-x} с неальтернативной ГЦК решеткой (которые можно рассматривать как аналог систем $Me_xMn_{1-x}S$) рассмотрена в [3].

Моносulfиды ряда MeS (Me -3d-металл), расположенные на границе ряда TiS, VS, CoS, NiS , являются парамагнитными металлами и полуметаллами, в то время как CrS, MnS, FeS , находящиеся в центре ряда, проявляют свойства антиферромагнитных полупроводников с локальным магнитным моментом (ЛММ).

В настоящей работе сообщаются результаты изучения магнитных и электрических свойств системы $V_xMn_{1-x}S$, созданной на основе двух моносulfидов: α -MnS (центр ряда MnS, АФМ полупроводник) и VS (край ряда, зонный АФМ с полуметаллической проводимостью).

1. Синтез и результаты измерений

Поликристаллические образцы системы $V_xMn_{1-x}S$ с $0 \leq x \leq 0.5$ получены в вакуумированных кварцевых ампулах по методике [1,2]. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, составы с $0 \leq x \leq 0.5$ являются твердыми растворами с ГЦК решеткой α -MnS с параметрами $a = [(5.219 \div 5.228) \pm 0.002]$ Å. Параметр решетки состава $x \simeq 0.5$ ливейно

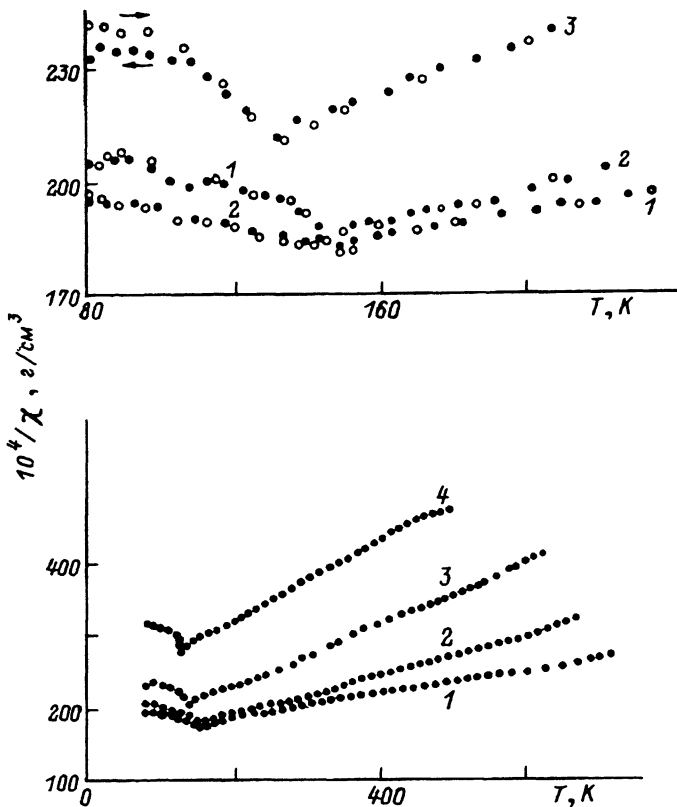


Рис. 1. Температурные зависимости обратной восприимчивости образцов системы $V_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ для $x = 0.05$ (1), 0.1 (2), 0.25 (3), 0.5 (4).

увеличивается от $5.212 \pm 0.003 \text{ \AA}$ при 87.5 К до $5.244 \pm 0.002 \text{ \AA}$ при 505 К. Рентгенограммы этого образца получены при 87.5, 152, 295, 345, 445, 480, 496 и 505 К. На ДТА-кривых, снятых в вакуумированных кварцевых ампулах, у состава $x \approx 0.5$ обнаружен обратимый эндоэффект в области $\sim 1000 \text{ К}$.

Измерения магнитной восприимчивости образцов $V_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ проведены в интервале 80–750 К в поле 4.5 кЭ в вакуумированных ампулах на магнитных весах. Из рис. 1 видно, что температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости $1/\chi(T)$ для всех исследуемых составов подчиняется закону Кюри–Вейсса. При этом кривые $1/\chi(T)$, снятые при нагреве и охлаждении, совпадают для составов с $x < 0.25$. Для $x \geq 0.25$ ниже температуры Нееля наблюдается гистерезис восприимчивости, т.е. при обратном ходе величина восприимчивости превышает величину восприимчивости образца, охлажденного в нулевом поле. Температурные зависимости восприимчивости образцов с $x = 0.1$ и 0.15 совпадают. С возрастанием концентрации ванадия (x) в образцах от 0.05 до 0.5 величина $1/\chi$ увеличивается в ~ 1.8 раза, величина парамагнитной температуры Кюри Θ изменяется от -970 до -304 К , а температура Нееля T_N уменьшается от 150 до 125 К.

Измерения электросопротивления образцов $V_xMn_{1-x}S$ в области 77–300 К показали, что составы с $0.05 \leq x \leq 0.15$ при 77 К являются диэлектриками с величиной удельного электросопротивления $\rho_{77} \sim 10^{12}$ Ом · см. При повышении температуры от 77 до 300 К ρ этих составов падает на 8 порядков до величины удельного электросопротивления полупроводников $\rho_{300\text{К}} \sim 10^4$ Ом · см. Составы с $0.15 < x < 0.5$ имеют полупроводниковый характер проводимости в интервале $77\text{ К} < T < 300\text{ К}$ ($\rho_{77\text{К}} \sim 10^6$, $\rho_{300\text{К}} \sim 10^2$ Ом · см).

2. Обсуждение результатов

Магнитные свойства системы $V_xMn_{1-x}S$ исследуем в классической модели Гейзенберга с обменными взаимодействиями в первой и второй координационных сферах. Гамильтониан в модели случайных узлов имеет вид

$$H = - \sum_{\alpha, \beta=A, B} I_{\alpha\beta} \sum_{\mathbf{i}, \mathbf{h}} P_{\alpha}(\mathbf{i}) P_{\beta}(\mathbf{i}+\mathbf{h}) S_{\alpha} S_{\beta}(\mathbf{i}+\mathbf{h}) - \sum_{\alpha, \beta=A, B} K_{\alpha, \beta} \sum_{\mathbf{i}, \delta} P_{\alpha}(\mathbf{i}) P_{\beta}(\mathbf{i}+\delta) \times \\ \times S_{\alpha}(\mathbf{i}) S_{\beta}(\mathbf{i}+\delta) - \sum_{\alpha=A, B} D_{\alpha} \sum_{\mathbf{i}} P_{\alpha}(\mathbf{i}) [S_{\alpha}^z(\mathbf{i})]^2 - \sum_{\alpha=A, B} S_{\alpha}^z(\mathbf{i}) H^z(\mathbf{i}),$$

где $I_{\alpha\beta}$ и $K_{\alpha\beta}$ — константы обменного взаимодействия между ближайшими и следующими за ближайшими соседями; $d_{\alpha} = D_{\alpha}/I_{AA}$ — случайная константа одноионной анизотропии типа «легкая ось» $d = 1/2$ для атомов Mn [2] и $d = 0.01$ для атомов V; H^z — внешнее магнитное поле. Оператор проектирования $P_{\alpha}(\mathbf{i})$ равен единице на узле, занятом спином S_{α} , и нулю при прочих случаях.

В вычислениях используется метод Монте-Карло [4] с периодическими граничными условиями для ГПК решетки размером $N = 2048$ узлов. Определены энергия, теплоемкость, квадрат среднего значения спина (параметр Эдвардса-Андерсона)

$$q^{\alpha} = (1/N) \sum_{\mathbf{i}} \langle S_{\mathbf{i}}^{\alpha} \rangle^2, \quad (\alpha = x, y, z),$$

спин-спиновые корреляционные функции по ребрам куба и диагоналям плоскостей $\langle S^{\alpha}(0) S^{\alpha}(\mathbf{r}) \rangle$ (\mathbf{r} — расстояние между спинами, нормированное на постоянную решетки $\mathbf{r} = \mathbf{r}/a$), магнитная восприимчивость

$$\chi^z = \tilde{\chi}^z N / I_{AA} = m^z / H^z,$$

где m^z — намагниченность по полю H^z .

При вычислении четырех обменных интегралов I_{MnV} , K_{MnV} , I_{VV} , K_{VV} будем использовать концентрационные зависимости температуры Неелы и температурные зависимости магнитной восприимчивости для разных x . Теоретические расчеты [3] и качественный анализ механизма обменных взаимодействий [5] определяют знаки обменов: $I_{MnV} < 0$, $I_{VV} < 0$, $K_{VV} < 0$ и $K_{MnV} > 0$.

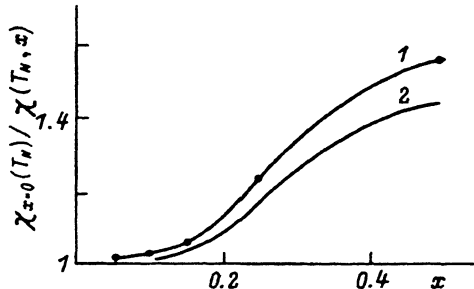


Рис. 2. Нормированная величина восприимчивости при температуре Нееля от концентрации.

1 — эксперимент, 2 — расчеты методом Монте-Карло.

Между ионами Mn и V образуется положительная обменная связь во второй и сильная АФМ связь в первой координационных сферах. Поэтому парамагнитная температура Кюри уменьшается по абсолютной величине, а обратная величина восприимчивости растет при фиксированной температуре с ростом концентрации атомов ванадия, так как в среднем по образцу величина АФМ обмена уменьшается. Вычисленное концентрационное поведение $1/\chi(T_N)$ согласуется с экспериментальным (рис. 2).

В температурном поведении восприимчивости АФМ с $x = 0.05$ наблюдаются две аномалии при $T_1 \sim 104$ и $T_2 = T_N = 148$ К. Первый локальный максимум восприимчивости вызван разрушением ближнего порядка в окрестности атомов ванадия. Второй максимум связан с разрушением дальнего АФМ порядка 2-го типа при $T = T_N$. При более высокой концентрации ванадия $0.05 < x < 0.2$ локализованные состояния исчезают, функция распределения локальных полей сильно уширяется, так как появляются локальные поля, обусловленные слабыми обменными взаимодействиями между атомами ванадия. Это приводит к монотонному температурному поведению восприимчивости при $T < T_N$.

При $x > 0.2$ образуется антиасперромагнитное состояние [6], т.е. спины ионов ванадия, имеющие малую анизотропию, образуют неколлинеарную структуру из-за образования в системе фрустрированных связей. По продольным компонентам спина сохраняется дальний порядок 2-го

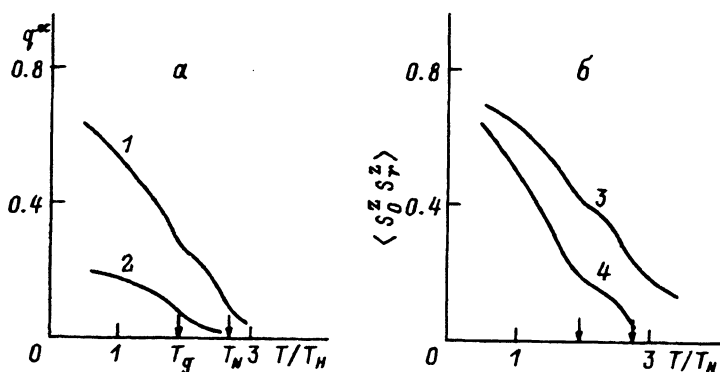


Рис. 3. а) Параметр Эдвардса-Андерсона по продольным компонентам спина q^α , $\alpha = z$ (1), поперечным $\alpha = y$ (2). б) Спин-спиновые корреляционные функции $\langle S^z(0)S^z(r) \rangle$ на расстоянии $r=1$ (3), 4 (4) в АФМ с $x=0.5$ от нормированной температуры T/T_N ($T_N = k_B I_{MnMn} S_{Mn}^2$).

Рис. 4. Параметр Эдвардса-Андерсона $q^{x,y}$ (1), спин-спиновые корреляционные функции по ребрам куба на расстоянии $r = 1$ (2), 4 (3) от концентрации x .

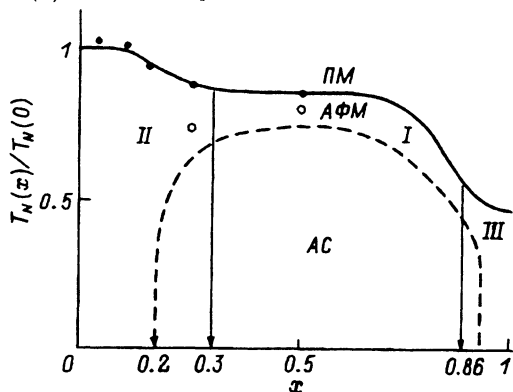
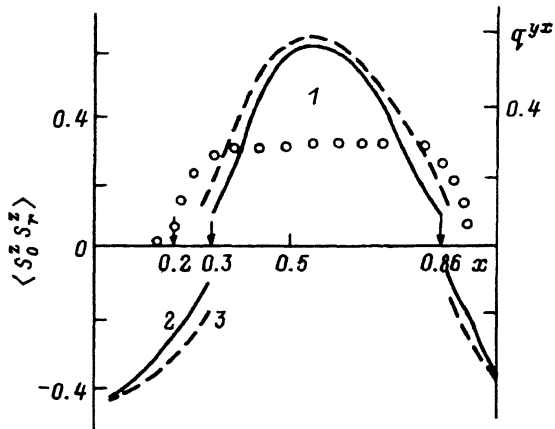


Рис. 5. Магнитная фазовая диаграмма на плоскости температура Нееля-концентрация, состоящая из АФМ с первым, вторым и третьим типом упорядочения, антиперромагнетика (АС) (штриховая линия), парамагнетика (ПМ).

типа, когда каждый атом имеет во второй координационной сфере шесть соседей с антипараллельными моментами, но при этом он не коррелирует со своими ближайшими соседями. Характерной чертой этого упорядочения является то, что имеется система плоскостей, перпендикулярных некоторой диагонали куба, упорядоченных ферромагнитно, но так, что спины соседних плоскостей антипараллельны. Здесь также существуют кластеры, имеющие первый тип упорядочения, что согласуется с нейтроннографическими измерениями (15% для состава с $x = 0.25$ [7]). Антиферромагнитное упорядочение первого рода имеет максимальное число пар ближайших соседей в кристалле с антипараллельными моментами, которые образуют ферромагнитные слои атомов в плоскостях, перпендикулярных одной из кубических осей, причем направления спинов в соседних плоскостях противоположны. Поперечные компоненты спинов хаотически заморожены и образуют состояние спинового стекла. При нагревании замороженное состояние спинов исчезает, $q^{x,y} \rightarrow 0$ при температуре $T = T_g$ (рис. 3,а). Изменяется также ближний порядок спинов по продольным компонентам, что обуславливает перегибы в $q^z(T)$ и в температурном поведении спиновых корреляционных функций (рис. 3,б). В зависимости $\chi^z(T)$ наблюдается локальный максимум при $T = T_g$. При $T < T_g$ возможна неэргодичность (прямой и обратный ход восприимчивости по температуре в поле не совпадает; рис. 1).

С ростом концентрации атомов V в $V_xMn_{1-x}S$ выше критического значения $x > x_c = 0.3$ происходит смена типа магнитного порядка от второго к первому АФМ. При этой концентрации спин-спиновые корреляционные функции по всем направлениям ребер куба меняют знак (рис. 4). Смена знака $\langle S(0)S(\mathbf{r}) \rangle$ по двум направлениям ребер куба происходит также при $x \geq 0.86$, когда образуется АФМ с третьим типом упорядочения. Этот порядок получается из упорядочения 1-го рода при движении вдоль ребра куба и обращения направлений спинов в каждой второй паре плоскостей, перпендикулярных этому направлению. Расположение ближайших соседей остается неизменным, но дает четыре параллельных и два антипараллельных вторых по близости соседей.

На рис. 5 представлена магнитная фазовая диаграмма на плоскости нормирования температура Нееля–концентрация (x), определенная из экспериментальных данных и теоретических расчетов. Для $x > 0.5$ твердый раствор $V_xMn_{1-x}S$ претерпевает структурный фазовый переход из ГЦК в NiAs решетку, поэтому для приведенных выше концентраций указаны только теоретические результаты. Штриховой линией на диаграмме изображена область антиасперромагнетизма (замороженных поперечных компонент спина). При $x > 0.15$ существуют кластеры с первым типом АФМ упорядочения. Значения обменных интегралов, вычисленных из совпадения концентрационной зависимости $T_N(x)$ и максимума восприимчивости в $T = T_N$, имеют следующие значения:

$$I_{VMn} = -3.5S_{Mn}/S_V, \quad K_{VMn} = 2.2S_{Mn}/S_V,$$

$$I_{VV} = -0.6S_{Mn}/S_V, \quad K_{VV} = -0.4S_{Mn}/S_V,$$

где S_{Mn} и S_V — величины спина соответственно для ионов Mn и V; обмены нормированы на I_{MnMn} .

Итак, теоретические расчеты показали, что в системе $V_xMn_{1-x}S$ имеет место смена типа АФМ порядка от второго к первому при $x = 0.3$ и в интервале концентраций $0.2 < x < 0.92$ существует антиасперромагнетик, проявляющийся в необратимом температурном поведении восприимчивости, что подтверждается экспериментальными данными. Методом Монте-Карло определены значения четырех обменных интегралов между атомами Mn–V и V–V в первой и второй координационных сферах.

Список литературы

- [1] Петраковский Г.А., Аплеснин С.С., Лосева Г.В., Рябинкина Л.И. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 4. С. 172–176.
- [2] Петраковский Г.А., Аплеснин С.С., Лосева Г.В., Рябинкина Л.И., Янушкевич К.И. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 2. С. 406–416.
- [3] Петраковский Г.А., Аплеснин С.С. // ФММ. 1990. № 7. С. 197–199.
- [4] Биндер К. Методы Монте-Карло в статистической физике. М., 1982. 396 с.
- [5] Ovchinnikov S.G. // J. Phys. C: Sol. St. Phys. 1987. V. 20. P. 933–940.
- [6] Медведев М.В., Заборов А.В. // ФММ. 1981. Т. 52. № 5. С. 942–950.
- [7] Burlet P. // Le titre de docteur'es — sciences physiques. Universite de Grenoble, 1968. P. 94.

Институт физики им. Л.В.Киренского
СО РАН
Красноярск

Поступило в Редакцию
26 января 1993 г.
В окончательной редакции
5 апреля 1993 г.