

## МАГНИТНАЯ ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА АНТИФЕРРОМАГНИТНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ $\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$

Г. А. Петраковский, С. С. Аплеснин, Г. В. Лосева, Л. И. Рябинкина

На основе экспериментальных исследований магнитной восприимчивости, электропроводности и расчетов методом Монте-Карло обменных взаимодействий, спин-спиновых корреляционных функций предлагается магнитная фазовая диаграмма системы антиферромагнитных полупроводников  $\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  ( $0 < x < 0.7$ ) с границированной кубической (ГЦК) решеткой  $\alpha\text{-MnS}$ .

В системах магнитных полупроводников  $\text{Me}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  (Me—3d-металл), созданных на основе  $\alpha\text{-MnS}$  (антиферромагнитный полупроводник с ГЦК решеткой), реализуется концентрационный переход металл—диэлектрик типа Андерсона [1].

В настоящей работе экспериментально исследуются температурные зависимости магнитной восприимчивости, электропроводности и проводится расчет методом Монте-Карло обменных взаимодействий, спин-спиновых корреляционных функций системы  $\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  с целью изучения корреляции изменения магнитного порядка и типа проводимости в этой системе антиферромагнитных полупроводников, претерпевающих переход металл—диэлектрик.

### 1. Экспериментальные результаты

Рентгеноструктурные исследования образцов  $\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ , полученных по керамической технологии из чистых элементов в вакуумированных кварцевых ампулах, показали, что исследуемые образцы составов  $0 < x < 0.7$  представляют собой твердые растворы со структурой  $\alpha\text{-MnS}$ , параметр элементарной ячейки которой ( $a=5.222 \text{ \AA}$  для  $x=0$ ) линейно уменьшается на 1.3 % при 300 К с возрастанием  $x$  до 0.67. Для  $x > 0.7$  образцы представляют собой систему из сульфидов марганца и хрома. Особенностью ГЦК решетки  $\alpha\text{-MnS}$  (структура NaCl) является наличие беспорядочно расположенных катионных вакансий и возможность создавать непрерывные ряды твердых растворов типа NaCl—NiAs со структурой NaCl, например  $\text{MnS—CrS}$ ,  $\text{MnS—FeS}$  [2, 3]. Из нейтронографических исследований [4] установлено, что решетка  $\alpha\text{-MnS}$  сохраняется в твердых растворах  $\text{MnS}\cdot 2\text{CrS}$ ,  $2\text{MnS}\cdot \text{CrS}$ , т. е. решетка  $\alpha\text{-MnS}$  может растворить значительное количество внедренных катионов.

Температурные измерения магнитной восприимчивости, проведенные методом Фарадея в поле 1930 Э в откачанных кварцевых ампулах в области температур 77—500 К, показали, что исследуемые твердые растворы  $\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  являются антиферромагнетиками (АФМ) с величиной  $\chi_{300 \text{ K}} \sim (60 \div 70) \cdot 10^{-6}$  СГСМ/г, температура Нееля  $T_N$  которых возрастает от 148 К для  $\alpha\text{-MnS}$  до 240 К для  $\text{Cr}_{0.67}\text{Mn}_{0.33}\text{S}$ . На рис. 1 представлен температурный ход  $\chi (T/T_N)$  для составов с  $x=0$  (а) и 0.5 (б), с пиками в кривых, соответствующими  $T_N$  при 148 и 180 К, и с изломами в парамагнитной области при 350—360 К. Для состава  $\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{S}$ , кроме того, уста-

новлен дополнительный излом ниже  $T_N$  (рис. 1, б). Величины  $T_N$  для различных  $x$  системы  $\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ , полученные из магнитной восприимчивости, согласуются с определением  $T_N$  из нейтронографических исследований, а также с данными температурных измерений удельного электросопротивления  $\rho(T)$ . Измерения  $\rho(T)$  выполнены в вакуумированных кварцевых ампулах четырехзондовым потенциометрическим методом в интервале температур 77—1000 К. При замещении марганца хромом в  $\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  ( $0 < x < 0.5$ ) экспоненциальный характер кривой  $\lg \rho(T)$  в магнитоупорядоченной области изменяется от типично полупроводникового для  $x=0$ , 0.33 до вырожденного полупроводника для  $x=0.5$ . Проводимость твердого раствора  $\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{S}$  возрастает на 2 порядка при 300 К относи-

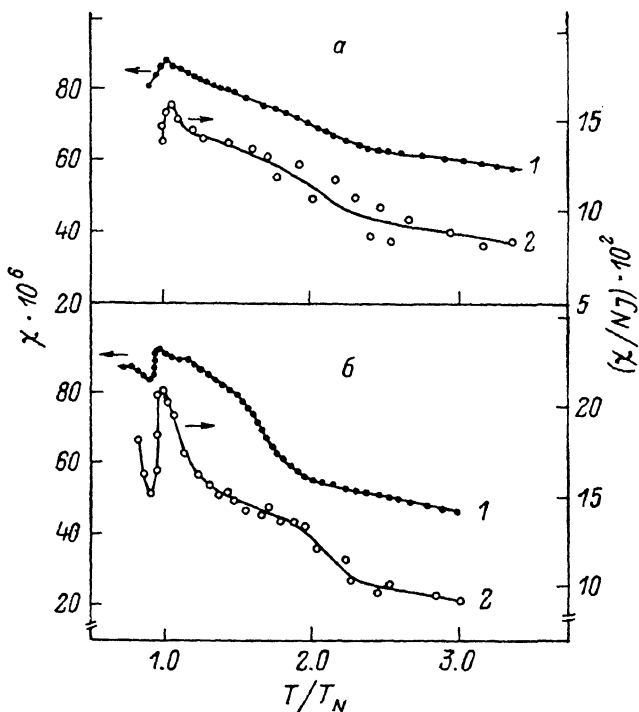


Рис. 1. Температурная зависимость магнитной восприимчивости  $\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ .  
1 — эксперимент, 2 — расчет.

тельно  $\alpha\text{-MnS}$ , а в области 77—300 К увеличивается на 7 порядков. Для состава с  $x=0.67$  величина удельного электросопротивления в области антиферромагнитного упорядочения уменьшается на 8 порядков относительно  $\alpha\text{-MnS}$  ( $x=0$ ). При этом зависимость  $\lg \rho(T)$  для  $x=0.67$  имеет безактивационный характер. Концентрационный ход кривых  $\lg \rho(T)$  в системе антиферромагнитных полупроводников  $\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  типичен для неупорядоченных систем с переходом металл—диэлектрик типа Андерсона [5]. Критическая концентрация  $x_c \approx 0.67$ .

Из нейтронографических исследований  $\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  ( $0 \leq x < 0.7$ ) обнаружено, что с ростом концентрации хрома изменяется магнитный порядок [4]. В результате антиферромагнитная структура II типа в  $\alpha\text{-MnS}$  (аналогичная  $\text{MnO}$ ), где ферромагнитные плоскости (111) упорядочены антиферромагнитно, исчезает для  $\text{Cr}_{0.67}\text{Mn}_{0.33}\text{S}$  и формируется антиферромагнитное упорядочение I типа, где ферромагнитными плоскостями являются плоскости (001) с чередованием моментов в направлении [001].

Перестройка антиферромагнитного упорядочения от II к I типу и величины обменных взаимодействий в этой системе были изучены в настоящей работе с помощью численного моделирования методом Монте-Карло.

## 2. Обсуждение результатов

Для определения обменных взаимодействий в твердых растворах  $\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  используем экспериментальные значения нормированной температуры Нееля и критическую концентрацию образования антиферромагнитного дальнего порядка I типа ( $x_c=0.67$ ) в ГЦК решетке, найденную из нейтронографических измерений [4]. Магнитные свойства  $\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  исследуем в модели Изинга с гамильтонианом

$$H = - \sum_{\alpha, \beta=A, B} J_{\alpha\beta} \sum_{i,h} P_{\alpha}(i) P_{\beta}(i+h) \sigma_{\alpha}(i) \sigma_{\beta}(i+h) - \sum_{\alpha, \beta=A, B} K_{\alpha\beta} \sum_{i,\Delta} P_{\alpha}(i) P_{\beta}(i+\Delta) \sigma_{\alpha}(i) \sigma_{\beta}(i+\Delta), \quad (1)$$

где  $J_{\alpha, \beta}$  и  $K_{\alpha, \beta}$  — обменные взаимодействия в 1-й и 2-й координационных сферах. Оператор проектирования  $P_{\alpha}(i)$  равен единице на узле, занятом спином  $S_{\alpha}$ , и нулю в прочих случаях. При концентрации атомов Cr  $\overline{P_{\text{Cr}}(i)} \equiv x$  концентрация атомов Mn  $\overline{P_{\text{Mn}}(i)} \equiv 1 - x$ .

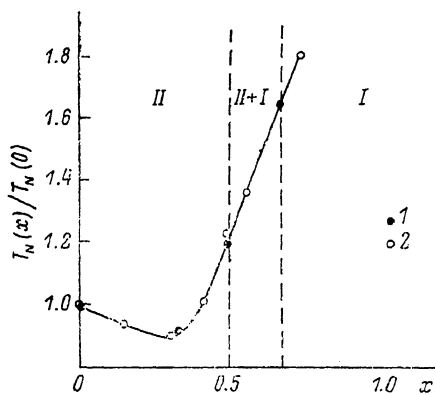


Рис. 2. Зависимость нормированной температуры Нееля  $T_N(x)/T_N(0)$  от концентрации атомов хрома  $x$  в системе  $\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ .

1 — эксперимент, 2 — расчет. Штриховыми линиями обозначены границы фаз магнитного упорядочения I и II типа в ГЦК решетке.

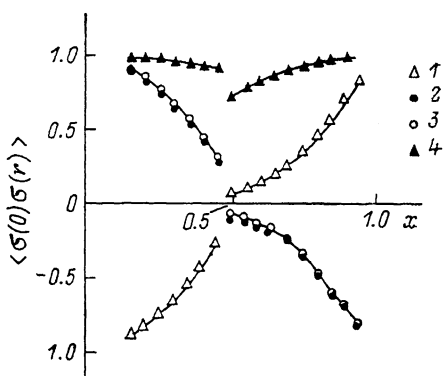


Рис. 3. Зависимость спин-спиновых корреляционных функций  $\langle \sigma(0) \sigma(r) \rangle$ , вычисленных в ГЦК решетке для системы  $\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  от концентрации атомов хрома  $x$ .

1 — вдоль ребер куба [010] и [001], 2 — по диагонали [011] для  $r=1$ , 3 — по диагонали [011] для  $r=7$ , 4 — параметр Эдвардса—Андерсона  $q$ .

Обменные взаимодействия  $J_{\text{MnMn}}$  и  $K_{\text{MnMn}}$  в  $\alpha\text{-MnS}$  определены из измерения магнитной восприимчивости и нейтронографических данных. Остальные обмены между атомами Mn—Cr и Cr—Cr найдем путем численного моделирования методом Монте-Карло [6] для ГЦК решетки с числом спинов  $N=4000$  с периодическими граничными условиями. Для определения температуры Нееля и магнитной структуры вычислим квадрат среднего значения спина (параметр Эдвардса—Андерсона)  $q = \langle \langle \sigma \rangle^2 \rangle$ , магнитную восприимчивость  $\chi$ , спин-спиновые корреляционные функции  $\langle \sigma(0) \sigma(r) \rangle$  ( $r$  — расстояние между спинами, нормированное на постоянную решетки  $r = \bar{r}/a$ ) по трем направлениям [010], [001] и [011]. Кроме того, вычислим функции распределения локальных полей согласно [7].

На рис. 1 приведены вычисленные значения магнитной восприимчивости для составов с  $x=0$  и 0.5. В обоих случаях наблюдается качественное согласие теории и эксперимента.

Наличие фрустрированных связей в ГЦК решетке (АФМ II типа имеет концентрацию фрустрированных связей  $c_f=0.5$ ) приводит к большим флуктуациям параметра порядка, уменьшает его стабильность при повы-

шении температуры. Так, АФМ типа  $\alpha$ -MnS имеет энергию на один спин  $E/NJ = -10.8$ , что значительно больше энергии АФМ с простой кубической решеткой (ПК)  $E/NJ = -6$ . Однако нормированная температура Нееля для  $\alpha$ -MnS  $T_N^{\text{ПК}}/k_B J = 3.8$  ( $k_B$  — постоянная Больцмана) меньше  $T_N^{\text{ПК}}/k_B J = 4.55$  [7]. Разрушение дальнего порядка приводит к локальным неоднородностям в системе и появлению локальных полей, не содержащих фрустрированных связей с сильным ближним порядком. Случайное распределение замещенных атомов хрома в решетке усиливает этот эффект, приводит к еще большему уширению спектра локальных полей. Так, ближний порядок спинов, расположенных в сильных полях, разрушается при более высокой температуре  $T > T_N$ , что приводит к изломам в кривых  $\chi(T)$  в парамагнитной области (рис. 1). Ближний порядок спинов, слабо связанных с матрицей, разрушается при  $T < T_N$ . Вследствие этого образуется дополнительный излом в температурном поведении восприимчивости ниже  $T_N$  (рис. 1, б).

Знаки и величины обменов  $J_{\text{MnCr}}$ ,  $K_{\text{MnCr}}$ ,  $J_{\text{CrCr}}$  и  $K_{\text{CrCr}}$  определим путем варьирования этих значений до совмещения теоретически вычисленной концентрации зависимости температуры Нееля с экспериментальной. Выбор параметров сужается для атомов Cr—Cr, так как  $J_{\text{CrCr}} < 0$ ,  $K_{\text{CrCr}} > 0$ . Только при этих знаках обменных взаимодействий реализуется АФМ структура I типа. Критическая концентрация образования магнитной структуры I типа ( $x_c = 0.67$ ), определенная из нейтронографических данных, обеспечивает однозначность определения параметров, так как небольшое изменение любого из четырех типов обмена смещает критическую концентрацию. Вычисленные значения обменных интегралов в 1-й (J) и 2-й (K) координационных сферах приведены в таблице.

Обменные интегралы, определенные методом Монте-Карло для  $\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$

	Mn—Mn	Cr—Cr	Mn—Cr
J	-3.5	-9	-1.1
K	-6.3	+11	-5.3

На рис. 2 изображена магнитная фазовая диаграмма на плоскости нормированная температура Нееля—концентрация, определенная из экспериментальных данных и теоретических расчетов. Магнитная структура I типа появляется при концентрации  $x = 0.5$  и с возрастанием  $x$  до 0.67 сосуществует с АФМ структурой II типа. При  $x = 0.67$  ГЦК решетка имеет магнитную структуру I типа. Спин-спиновые корреляционные функции, вычисленные по трем направлениям, меняют знак при  $x = 0.5$  (рис. 3). Корреляционные функции в направлении ребер куба [010] и [001] совпадают. Согласно расчетам корреляционных функций, в интервале  $0.5 \leq x \leq 0.67$  на фоне появившегося дальнего порядка I типа существуют кластеры антиферромагнетика с упорядочением II типа, которые определяются из функции распределения локальных полей. Величина возникшего дальнего порядка I типа составляет 5—15%. При  $x > 0.67$  протекание связей  $K_{\text{MnMn}}$  исчезает, количество связей  $K_{\text{MnCr}}$  уменьшается и только связи  $K_{\text{CrCr}}$  образуют бесконечную сеть, что приводит к резкому увеличению спин-спиновых корреляционных функций, характеризующих структуру I типа.

Таким образом, экспериментальные исследования и теоретические расчеты показали, что с возрастанием  $x$  в исследованной системе твердых растворов происходит изменение как электронного (переход металл—диэлектрик), так и магнитного (от II к I типу) упорядочения при  $x_c = 0.67$ .

Найдены значения четырех обменных интегралов между атомами Mn—Cr и Cr—Cr в 1-й и 2-й координационных сферах. На плоскости температура—концентрация определены антиферромагнитные состояния с I и II типом магнитного упорядочения, область смешанных состояний.

## Список литературы

- [1] Лосева Г. В., Рябинкина Л. И., Овчинников С. Г., Баюков О. А. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 12. С. 3717—3719.
- [2] Воган Д., Крейт Дж. Химия сульфидных минералов. М.: Мир, 1981. 575 с.
- [3] Лосева Г. В., Рябинкина Л. И., Емельянова Л. С., Баранов А. В. // ФТТ. 1980. Т. 22. № 12. С. 3698—3700.
- [4] Burlet P., Vertaut E. F. // C. R. Acad. Sc. Paris. 1967. V. B264. N 4. P. 323—326.
- [5] Мотт Н. Ф. Переходы металл—изолятор. М.: Наука, 1979. 344 с.
- [6] Биндер К. Методы Монте-Карло в статической физике. М.: Мир, 1982. 400 с.
- [7] Петраковский Г. А., Кузьмин Е. В., Аплеснин С. С. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 11. С. 3298—3304.

Институт физики

им. Л. В. Киренского СО АН СССР  
Красноярск

Поступило в Редакцию

1 июля 1988 г.

В окончательной редакции  
23 ноября 1988 г.

---