

Низкотемпературные электронные и магнитные переходы в антиферромагнитном полупроводнике $\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{S}$

© Г.А. Петраковский, Л.И. Рябинкина, Д.А. Великанов, С.С. Аплеснин,
Г.М. Абрамова, Н.И. Киселев, А.Ф. Бовина

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук,
660036 Красноярск, Россия

E-mail: gap@cc/krascience/rssi.ru

(Поступила в Редакцию 17 ноября 1998 г.
В окончательной редакции 26 января 1999 г.)

Проведены экспериментально-теоретические исследования электрических и магнитных свойств антиферромагнитного полупроводника $\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{S}$ в области температур 4.2–300 К. Обнаружены магнитный переход антиферромагнетик–ферромагнетик и электронный переход полуметалл–полупроводник. На основе расчетов методом Монте-Карло предполагается, что смена типа магнитного порядка и проводимости обусловлены кооперативным эффектом Яна–Теллера, вызванным ионами Cr^{2+} .

В настоящее время интенсивно исследуются соединения со структурой перовскита типа $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnO}_3$ (Me–Ca, Ba, Sr и др.) [1]. Интерес к этим соединениям связан с обнаружением эффекта гигантского магнитосопротивления и формированием магнитно- и электронно-неоднородного состояний при сохранении кристаллографически однородной структуры. Поскольку механизм магнитной двухфазности и электронного расщепления до сих пор не ясен, представляет интерес исследование соединений, имеющих другой тип кристаллической решетки, но обладающих схожими физическими свойствами.

Соединение $\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{S}$ — это сильно легированный антиферромагнитный (AFM) полупроводник, относящийся к группе сульфидов $\text{Me}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ (Me–3d-металл), которые кристаллизуются в кубической решетке NaCl [2]. Как и в манганитах редкоземельных металлов, в сульфидах $\text{Me}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ с изменением концентрации 3d-металла наблюдается изменение типа проводимости и магнитного порядка. Так, для Me = Fe с ростом x происходит изменение антиферромагнитного порядка на ферромагнитный (FM), которое предшествует электронному переходу полупроводник–полуметалл ($x_c \sim 0.4$) [3]. В системе $\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{S}$ ($0 < x < 0.67$) кардинального изменения магнитного порядка в области концентрационного перехода полупроводник–полуметалл ($x_c \sim 0.67$) не обнаружено. Полуметаллические сульфиды сохраняют антиферромагнитный порядок с возрастанием температуры Нееля T_N до ~ 175 К для $x \approx 0.5$ ($T_N \sim 148$ К для $x = 0$) [4,5]. Увеличение температуры Нееля при одновременном уменьшении (по абсолютной величине) отрицательной парамагнитной температуры Кюри, выявленное из измерений магнитной восприимчивости [4], а также данные ЭПР [6] и нейтронографических измерений [7] не исключали возможности образования в сульфидах $\text{Me}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ магнитно-неоднородного состояния в области $T < T_N$ и перехода в ферромагнитное состояние при изменении температуры или магнитного поля.

В настоящей работе проведены экспериментально-теоретические исследования магнитных и электрических свойств антиферромагнитного полупроводника $\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{S}$ в области 4.2–300 К с целью изучения низкотемпературного ($T < 77$ К) электронного и магнитного состояний этого соединения.

1. Экспериментальные результаты

Поликристаллические образцы синтезированы из чистых элементов (электролитических Mn, Cr и S чистоты 99.999%) в вакуумированных кварцевых ампулах в течение недели. Температурные зависимости электросопротивления образцов измерены на постоянном токе потенциометрическим методом в области 4.2–300 К. Измерения намагниченности проведены в области 4.2–100 К на сверхпроводящем квантовом интерференционном магнитометре (SQUID) в полях до 8 Ое.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, образцы $\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{S}$ представляли собой твердые растворы с ГЦК решеткой NaCl, характерной для $\alpha\text{-MnS}$. Замещение ионов Mn на ионы Cr сопровождалось сжатием кубической элементарной ячейки и уменьшением параметра решетки от $a = 5.222$ ($\alpha\text{-MnS}$) до 5.165 Å при сохранении структуры NaCl. Добавочных фаз в твердом растворе $\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{S}$ не обнаружено.

На рис. 1, а представлена температурная зависимость удельного электросопротивления $\rho(T)$ для $\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{S}$. Поведение $\rho(T)$ в области 77–300 К согласуется с данными [5] и соответствует полуметаллическому типу проводимости или состоянию вырожденного полупроводника. В области ниже ~ 60 К обнаружены резкое (на порядок) возрастание электросопротивления и аномальное изменение температурного коэффициента сопротивления $d\rho/dT$ (рис. 1, b). При этом энергия активации проводимости E_a с понижением температуры скачком уменьшается от 0.04 до 0.01 eV в области T_N и затем непрерывно уменьшается до ~ 0.003 eV в области ниже ~ 60 К (рис. 1, c).

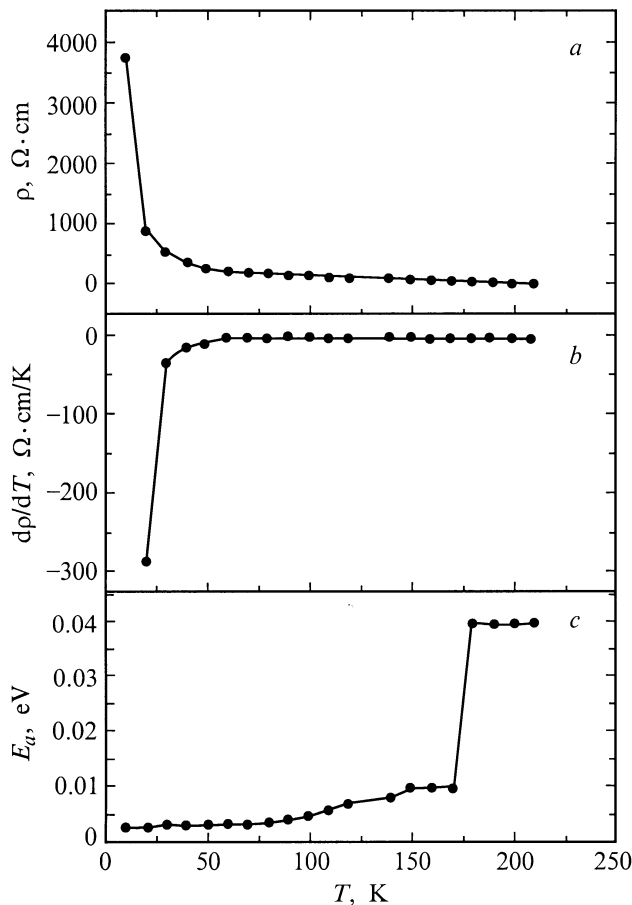


Рис. 1. Температурные зависимости удельного электросопротивления ρ (a), температурного коэффициента сопротивления $d\rho/dT$ (b), энергии активации проводимости E_a (c) для $\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{S}$.

На рис. 2 представлены температурные зависимости намагниченности $\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{S}$, измеренные в интервале 4.2–100 К при охлаждении образцов в нулевом магнитном поле (ZFC — кривая 1) и в поле $H = 8$ Ое (FC — кривая 2). Из рисунка видно, что при $T_c \approx 66$ К вещество переходит в состояние со спонтанной намагниченностью. Поведение ZFC-намагниченности типично для начальной восприимчивости ферромагнетика (эффект Гопкинсона) [8]. В области ~ 35 К на кривой ZFC-намагниченности наблюдается дополнительный слабо выраженный максимум. Ниже этой температуры FC-намагниченность уменьшается с понижением температуры.

2. Обсуждение результатов

Анализ магнитных свойств методом Монте-Карло (MC) показал, что поведение намагниченности $\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{S}$ в области от 4.2 до 300 К нельзя описать в рамках магнитополяронных механизмов с учетом

двух- и четырехспинового обменного взаимодействия, которые используются для описания свойств магнитно-неоднородного состояния [9,10]. Расчеты показали, что появление спонтанного момента в ГЦК решетке $\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{S}$ можно объяснить за счет кооперативного эффекта Яна–Теллера, вызванного ионами Cr^{2+} .

Основное состояние ионов Cr^{2+} в решетке с кубической симметрией характеризуется двухкратным орбитальным вырождением. При этом возможны два типа взаимодействия. Первый — взаимодействие вырожденных орбиталей с решеткой. В этом случае при описании орбитальных волновых функций e_g вводятся матрицы Паули для эффективного спина τ [11]. Упорядочение псевдоспинов (орбиталей) сопровождается структурным фазовым переходом. Второй — взаимодействие между орбиталями. Оно зависит от спинов и является функцией интеграла обмена от псевдоспинов $J_s = J_s^0 + J_m \langle \tau_g \tau_{g+r} \rangle$ [11]. Здесь J_s^0 — интеграл обменного взаимодействия между спинами, J_m — параметр взаимодействия между орбиталями. Если $J_s^0 < 0$ и $J_m < 0$, то возможно существование критической температуры, при которой знак обменного взаимодействия между спинами меняется с отрицательного на положительный.

Предположим, что корреляционная функция псевдоспинов изменяется с температурой аналогично спин-спиновой корреляционной функции в магнитоупорядоченной фазе, т.е. $|\langle \tau_g \tau_{g+r} \rangle| \sim (1 - T/T_N)^{2\beta}$, где β — критический индекс намагниченности, величина которого равна $\beta = 0.35$. В результате обменное взаимодействие между ближайшими соседями ионов хрома зависит от температуры как $J_{\text{Cr-Cr}} = J_{\text{Cr-Cr}}^0 + J_m(1 - T/T_N)^{2\beta}$, где J_m — подгоночный параметр, определяемый из условия инверсии знака обмена $J_{\text{Cr-Cr}}$ при некоторой критической температуре T_c . Температура T_c соответствует появлению ферромагнитного порядка. Как правило, температура упорядочения орбиталей совпадает с температурой структурного перехода и температурой Нееля T_N . Действительно, в твердом растворе $\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{S}$ при $T_N \approx 175$ К, согласно данным рентгеноструктурного анализа, имеет место искажение решетки, аналогичное наблюдаемому при T_N искажению в α -MnS [12]. В этой же области температур наблюдается скачок восприимчивости на 10% [4].

В MC вычислениях использовалась решеточная модель твердого раствора $\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{S}$ с шестью параметрами обменного взаимодействия между классическими спинами $S_{\text{Mn}} = 2.5\mu_B$ и $S_{\text{Cr}} = 2\mu_B$ (Mn–Mn, Cr–Cr и Mn–Cr в 1-й и 2-й координационных сферах). Часть параметров обменного взаимодействия определена ранее [4] из концентрационной зависимости температур Нееля для $\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($0 < x < 0.67$): $J_{\text{MnCr}}/J_{\text{MnMn}} = -0.4$, $K_{\text{Mn-Cr}}/J_{\text{MnMn}} = -1.9$, $K_{\text{MnMn}}/J_{\text{MnMn}} = -1.8$. Параметры обменного взаимодействия Cr–Cr в 1-й и 2-й координационных сферах определялись в настоящей работе.

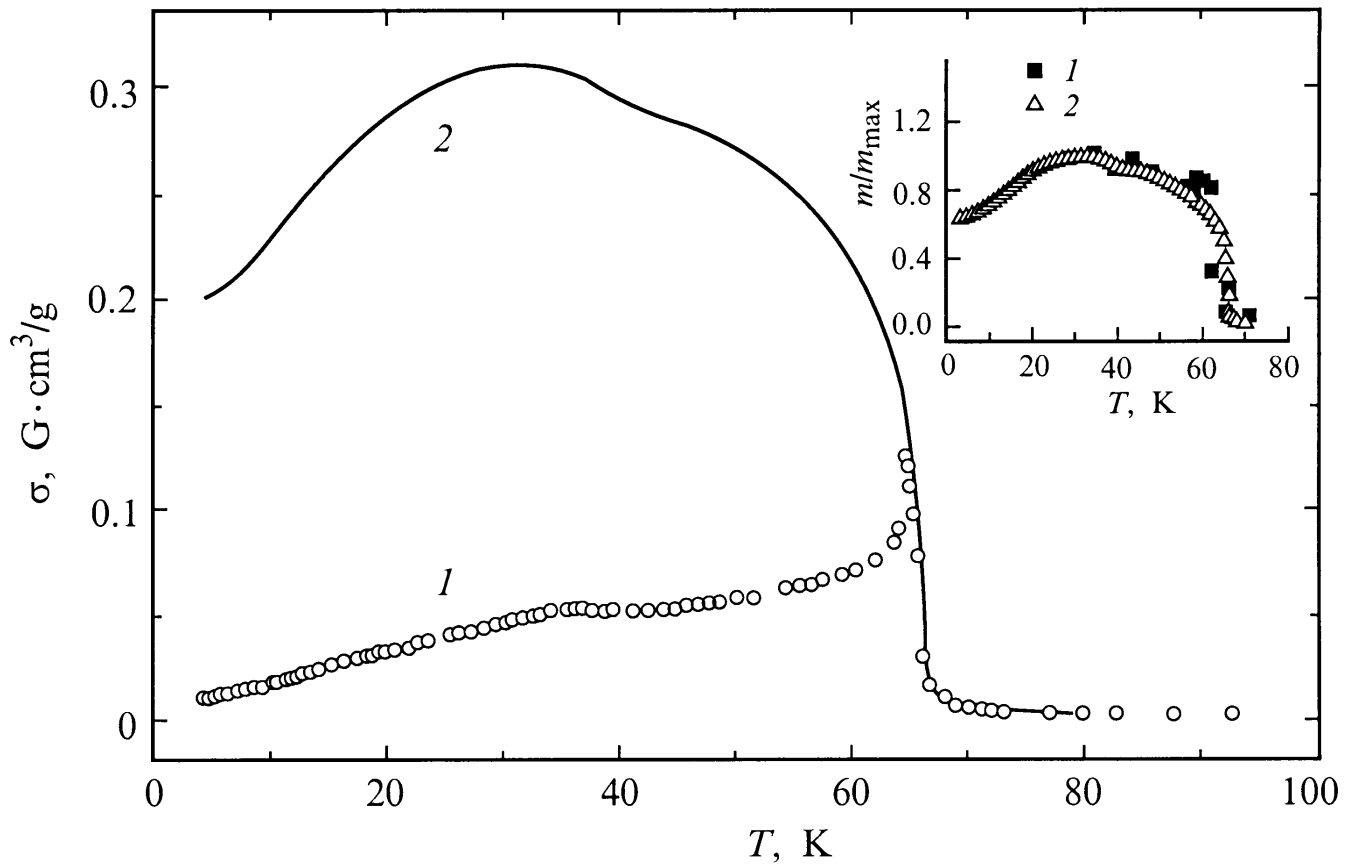


Рис. 2. Температурные зависимости намагниченности σ при охлаждении образцов в нулевом магнитном поле (ZFC — кривая 1) и в поле 8 Ое (FC — кривая 2) для $\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{S}$. На вставке — зависимость нормированной величины магнитного момента: 1 — расчеты методом МС; 2 — эксперимент.

Для ГЦК решетки размером $N = 4 \times 12^3$ узлов вычислены: намагниченность, восприимчивость, параметр Эдвардса–Андерсона $q_\alpha = (1/N) \sqrt{\sum_{i=1}^N \langle S_i^\alpha \rangle^2}$ ($\alpha = x, y, z$), магнитный статический структурный фактор по ребрам куба и диагоналям плоскостей. На основании этих характеристик определены температуры перехода от антиферромагнитного к ферромагнитному (FIM) состоянию со спонтанным моментом $m \approx (1/3)S_{\text{Cr}}\mu_B$ при $T \rightarrow 0$. Магнитный гамильтониан для твердого раствора $\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{S}$ можно записать в виде

$$\begin{aligned}
 H = & - \sum_{\alpha, \beta = \text{Cr, Mn}} I_{\alpha\beta} \sum_{i=1}^N \sum_{\Delta=1}^{Z_1} P_\alpha(i) P_\beta(i + \Delta) S_\alpha(i) S_\beta(i + \Delta) \\
 & - \sum_{\alpha, \beta} K_{\alpha\beta} \sum_{i=1}^N \sum_{h=1}^{Z_2} P_\alpha(i) P_\beta(i + h) S_\alpha(i) S_\beta(i + h) \\
 & - \sum_{\alpha} H \sum_i P_\alpha(i) S_\alpha^z(i),
 \end{aligned}$$

где $I_{\alpha\beta}$ и $K_{\alpha\beta}$ — интегралы обменного взаимодействия между ближайшими ($Z_1 = 6$) и следующими за ближай-

шими ($Z_2 = 12$) соседями, H — внешнее магнитное поле, оператор проектирования $P_\alpha(i)$ равен единице на узле, занятом спином S_α .

Согласно проведенным вычислениям, зависимость Фурье-спектра парной спиновой корреляционной функции от волнового вектора в антиферромагнитной области $(66 \pm 5) < T < (180 \pm 10)$ К обнаруживает два максимума: при $q = 0$ и π/a в направлении $[101]$, как изображено на вставке к рис. 3, а. Это указывает на то, что спины в четырех подрешетках, расположенные в вершинах тетраэдра, попарно антипараллельны (рис. 4, а). С понижением температуры сначала происходит протекание дальнего ферромагнитного порядка по спином ионов хрома. Ниже $T \leq 130$ К вклад в магнитный структурный фактор вносит упорядочение моментов ионов марганца, что приводит к значительному росту величины $S(q)$ и появлению модуляции величины вектора антиферромагнетизма в направлении $[101]$ с $q = \pi/12a$. Вычисленная методом МС зависимость $S(q)$ показывает сателлитный пик при температурах ниже ~ 140 К. При $T_c = (65 \pm 5)$ К интенсивность магнитного структурного фактора на $q = \pi/a$ (кривая 1 на рис. 3, а) стремится к нулю и образуется максимум $S(q)$ на $q = 0$

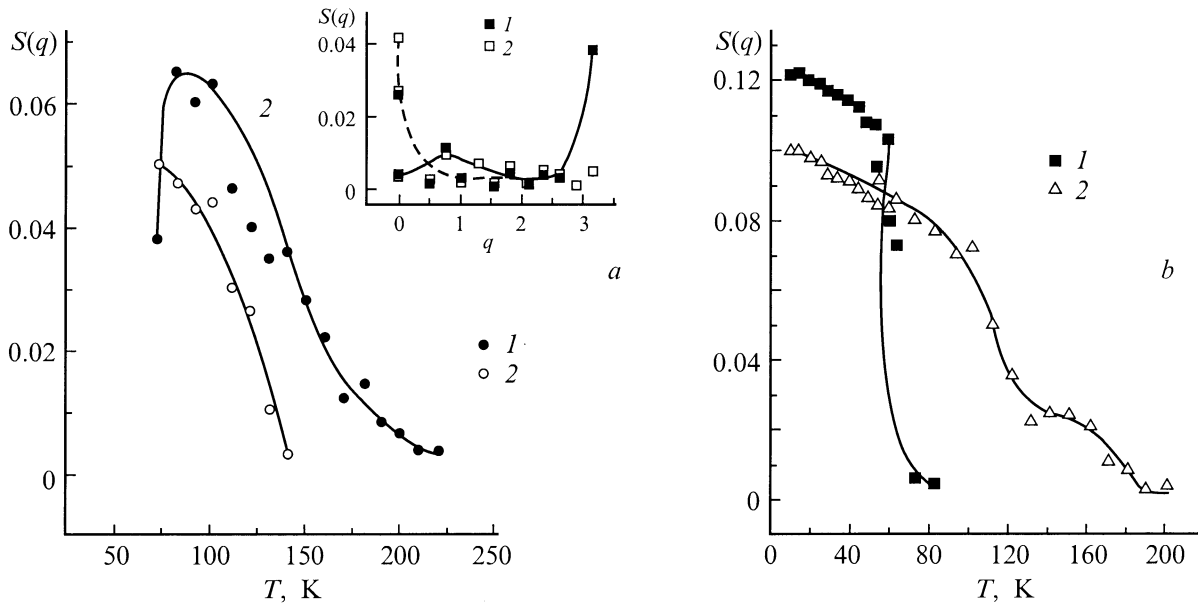


Рис. 3. Температурная зависимость магнитного структурного фактора $S(q)$. *a*: кривая 1 — $q = \pi/a$ в направлении [101]; кривая 2 — $q = \pi/12a$ в направлении [011]; *b*: кривая 1 — $q = 0$ в направлении [101]; кривая 2 — $q = 0$ в направлении [110]. На вставке — Фурье-спектр парной спиновой корреляционной функции для направлений [101] (1) и [110] (2) при температуре $T \approx 115$ К.

(кривая 1 на рис. 3, *b*), т. е. по двум направлениям плоскостей устанавливается ферромагнитное упорядочение (рис. 4, *b*), что приводит к образованию спонтанного момента. Температурное поведение магнитного момента, вычисленное методом МС (вставка на рис. 2), хорошо согласуется с экспериментальными результатами. При T_c из-за снятия орбитального вырождения происходит инверсия знака обменного взаимодействия между ионами хрома J_{Cr-Cr} с отрицательного на положительный. Сравнивая экспериментальные и теоретические значения T_c и T_N , можно определить величину обмена между ионами Cr–Cr: $J_{Cr-Cr}/J_{MnMn} = -2.7$, $K_{Cr-Cr}/J_{MnMn} = 6$ и $J_m/J_{MnMn} = -2.5$, где $J_{MnMn} = (7.8 \pm 0.3)$ К.

Из вычислений магнитного структурного фактора следует, что ионы хрома и марганца хаотически расположены в решетке и образуют два бесконечных кластера, содержащих соответственно хром и марганец. Параметр Эдвардса–Андерсона (рис. 5) в несколько раз превышает величину магнитного структурного фактора. Это указывает на то, что в веществе содержатся и несвязанные конечные кластеры, которые расположены неупорядоченно. Температуры фазовых переходов PM–AFM (T_N), AFM–FIM (T_c), определенные из температурной зависимости параметра Эдвардса–Андерсона (рис. 5), хорошо совпадают с данными, полученными из магнитного структурного фактора: $T_N \approx 180 \pm 10$ К, $T_c \approx 70 \pm 6$ К.

Уменьшение магнитного момента в области низких ($T < 30$ К) температур и температурный гистерезис магнитного момента образца, охлажденного в нулевом и конечном поле, по-видимому, вызваны образованием

доменной структуры в слабых магнитных полях. Известно также, что в исходном α -MnS обнаружен структурный переход при $T \approx 25$ К [13]. Возможно, этот переход сохраняется и в твердом растворе $Cr_{0.5}Mn_{0.5}S$, что приводит к изменению обменных констант между ионами Mn из-за деформации решетки и появлению негейзенберговских типов взаимодействия, например биквадратного и четырехспинового. Это вызывает сокращение модуля спина на узле и приводит к уменьшению неколлинеарности спинов. МС расчеты показывают, что возможное уменьшение обмена J_{MnMn} на 2 раза, вызванное структурным переходом, приведет к уменьшению намагниченности в пределах 15% при 4 К.

На основании предложенной модели можно предсказать два эффекта. В магнитном поле в окрестности температуры Нееля знак спин-спиновой корреляционной функции $\langle S_g S_{g+r} \rangle$ на расстоянии $r/a = 1$ изменится с отрицательного на положительный, и обменное взаимодействие между орбиталями $J_\tau = J_\tau^0 + J_m \langle S_g S_{g+r} \rangle$ будет возрастать, что приведет к увеличению температуры орбитального упорядочения. Это вызовет усиление орбитальных корреляций $\langle \tau_g \tau_{g+r} \rangle$ и уменьшение обменного взаимодействия между ионами хрома. Последнее приведет к уменьшению температуры Нееля и увеличению температуры Кюри для FIM с ростом поля. В результате в сильных магнитных полях должна существовать тетракритическая точка, где линии фазовых переходов T_c и T_N схлопываются. К аналогичному эффекту должно привести и одноосное давление вдоль главной диагонали куба.

Учитывая данные магнитных расчетов, поведение электросопротивления $\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{S}$ можно объяснить следующим образом. Согласно [5], температурное поведение удельного электросопротивления сульфидов $\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ определяется изменением энергии активации проводимости E_a за счет красного сдвига края подвижности E_c , которое обусловлено вкладом ферромагнитной компоненты обменного взаимодействия во второй координационной сфере NaCl решетки. При этом уровень Ферми E_F расположен в области d -атомоподобных состояний ионов хрома и потолка валентной $p-d$ гибридинизированной зоны. Сдвиг δE_c в $\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{S}$ при переходе в антиферромагнитную фазу составляет $E_{a\text{PM}} - E_{a\text{AFM}} \approx 0.05 \text{ eV}$, и энергия активации проводимости ниже температу-

ры Нееля достигает значений $\sim 0.01 \text{ eV}$. С понижением температуры, по-видимому, сдвиг δE_c возрастает за счет появления ферромагнитного вклада обменного взаимодействия в 1-й координационной сфере. Это приводит к еще большему понижению энергии активации проводимости. Однако вследствие ян-теллеровского перехода орбитальное вырождение d -уровня ионов хрома, расположенного вблизи валентной зоны, снимается, и расщепление между e_g -подуровнями увеличивается с ростом величины обменного поля в ферромагнитной фазе. В результате этого расщепления уровень Ферми может оказаться в области с меньшей плотностью состояний, и величина электросопротивления возрастет несмотря на то, что $E_c \sim E_F$.

Таким образом, в антиферромагнитном полупроводнике $\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{S}$ в области низких температур обнаружены магнитный переход антиферромагнетик \rightarrow ферри-магнетик и электронный переход из полуметаллического в полупроводниковое состояние. Механизмы переходов можно объяснить ян-теллеровским кооперативным эффектом, вызванным ионами Cr^{2+} .

Авторы выражают благодарность Е.В. Кузьмину за полезное обсуждение работы.

Список литературы

- [1] Э.Л. Нагаев. УФН **166**, 8, 833 (1996).
- [2] G.A. Petrakovskii, G.V. Loseva, L.I. Ryabinkina, S.S. Aplesnin. J. Magn. Magn. Mater. **140-144**, 147 (1995).
- [3] Г.А. Петраковский, С.С. Аплеснин, Г.В. Лосева, Л.И. Рябинкина, К.И. Янушкевич. ФТТ **33**, 2, 406 (1991).
- [4] Г.А. Петраковский, С.С. Аплеснин, Г.В. Лосева, Л.И. Рябинкина. ФТТ **31**, 4, 172 (1989).
- [5] Г.В. Лосева, Л.И. Рябинкина, С.Г. Овчинников. ФТТ **31**, 3, 45 (1989).
- [6] Г.В. Лосева, Л.И. Рябинкина, Л.С. Емельянова, А.В. Баранов. ФТТ **22**, 12, 3698 (1980).
- [7] P. Burlet, E.F. Bertaut. C.R. Acad. Sci. (Paris) **B264**, 323 (1967).
- [8] С.И. Вонсовский. Магнетизм. Наука, М. (1971). С. 831.
- [9] Э.Л. Нагаев. Физика магнитных полупроводников. Наука, М. (1979). 432 с.
- [10] Э.Л. Нагаев. Магнетики со сложными обменными взаимодействиями. Наука, М. (1988). 298 с.
- [11] К.И. Кугель, Д.И. Хомский. УФН **136**, 4, 621 (1982).
- [12] H.N. Heikens, G.A. Wieggers, C.F. van Bruggen. Solid Stat. Commun. **24**, 3, 205 (1977).
- [13] E.F. Bertaut, F. Sayetat, F. Tcheou, G. Bassi, R. Georges. C.R. Acad. Sci. (Paris) **270B**, 704 (1970).

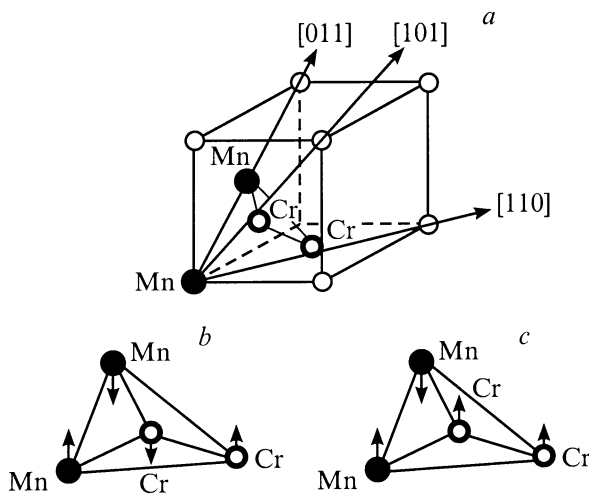


Рис. 4. Схема магнитного упорядочения в твердом растворе $\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{S}$: a — элементарная ячейка ГЦК решетки; b — антиферромагнетик ($T > T_c$); c — ферримагнетик ($T < T_c$).

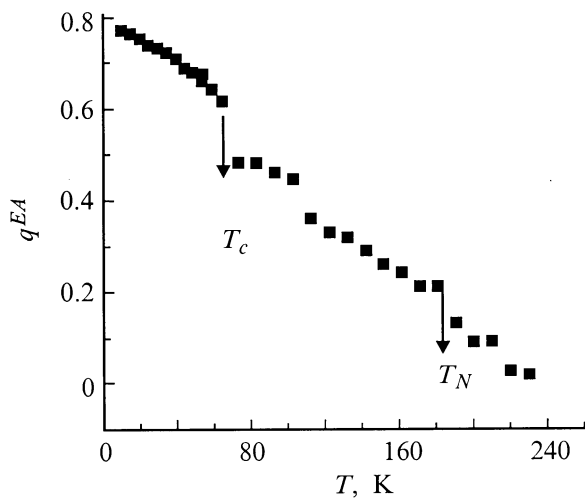


Рис. 5. Температурная зависимость параметра Эдвардса-Андерсона q^{EA} по продольным компонентам спина.