

УДК 537.311.3

ПЕРЕХОД МЕТАЛЛ—ДИЭЛЕКТРИК И АНТИФЕРРОМАГНИТНЫЙ ПОРЯДОК В $\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$

Г. В. Лосева, Л. И. Рябинкина, С. Г. Овчинников

Исследованы электропроводность и магнитная восприимчивость системы антиферромагнитных полупроводников $\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($0 < x < 0.7$), созданных на основе $\alpha\text{-MnS}$ (структура NaCl) путем катионного замещения. Установлено, что с ростом концентрации хрома в системе твердых растворов $\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ происходит переход металл—диэлектрик (ПМД) по концентрации при $x_c = 0.67$. Для $0.5 < x < 0.7$ установлен ПМД по температуре в области T_N с формированием высокотемпературной ($T > T_N$) полупроводниковой фазы. В обоих случаях электронные переходы рассматриваются как переходы андерсоновского типа, связанные с изменением магнитного упорядочения.

В последние годы одним из основных объектов экспериментальных исследований перехода металл—диэлектрик (ПМД) являются атомно-неупорядоченные системы. Среди них — магнитные полупроводники, интеркалированные комплексы дихалькогенидов $3d$ -металлов, спиновые стекла, полимеры и сверхпроводящие металлооксидные керамики [1, 2]. В неупорядоченных системах может реализоваться одна из разновидностей ПМД — переход типа Андерсона, связанный с локализацией электронов на пороге подвижности. Экспериментально переход Андерсона наблюдается при критических значениях либо концентрации x_c , либо температуры T_c , либо давления P_c , либо магнитного поля H_c [3, 4].

Антиферромагнитный $\alpha\text{-MnS}$ ($T_N \approx 150$ К), изоструктурный (структура NaCl) с NiO, MnO, имеет физические свойства, характерные для мотт-халбардовских изоляторов, в которых появление металлического состояния возможно при изменении состава или под давлением [5]. Сильное взаимодействие между носителями тока и локализованными спинами в узкозонных полупроводниках, к которым можно отнести $\alpha\text{-MnS}$ (ширина d -зоны ~ 0.5 эВ), приводит к существенной зависимости ширины зоны проводимости от магнитного порядка [6, 7].

В настоящей работе на основе экспериментальных исследований электропроводности и магнитной восприимчивости и анализа электронной структуры в рамках модельных представлений изучается взаимное влияние магнитного упорядочения и перехода металл—диэлектрик в системе $\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($0 < x < 0.7$).

1. Экспериментальные результаты

Поликристаллические образцы $\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ получены по керамической технологии ампульным методом из чистых элементов. Рентгеноструктурный анализ образцов проведен на установке ДРОН-2.0. Измерения удельного электросопротивления ρ проведены на постоянном токе в интервале температур 77—1000 К. В области 300—1000 К измерения ρ проводились в вакуумированной камере термостата. Температура Нееля T_N определялась из измерений магнитной восприимчивости, проведенных методом Фарадея в поле 1930 Э в температурном интервале 77—500 К.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, исследуемые образцы $\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ представляют собой твердые растворы с гранецентрированной кубической (ГЦК) решеткой $\alpha\text{-MnS}$, которая при возрастании x сжимается.

Температурный ход $\rho(T)$ для $\alpha\text{-MnS}$ имеет две области [5, 8]: в области антиферромагнитного упорядочения (77—150 К) — это диэлектрик с величиной $\rho \geq 10^8$ Ом·см; в парафазе (150—300 К) зависимость $\rho(T)$ типична для полупроводников, при этом величина удельного электросопротивления уменьшается на 6 порядков, а энергия активации возрастает на порядок до ~ 0.3 эВ. Излом кривой $\rho(T)$ имеет место в области T_N .

На рис. 1 представлена температурная зависимость удельного электросопротивления твердых растворов $\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($0.33 \leq x \leq 0.67$). По мере возрастания x величина удельного электросопротивления ρ уменьшается в области антиферромагнитного упорядочения ($77 \text{ K} < T < T_N$) на 8 порядков для $x=0.67$. При этом энергия активации также уменьшается и для $x=0.67$ зависимость $\rho(T)$ имеет безактивационный характер. Излом в кривых $\rho(T)$, так же как и T_N в $\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$, смещается в область высоких температур с возрастанием x .

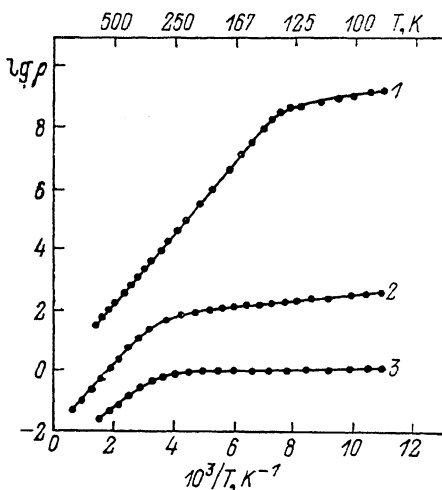


Рис. 1. Температурная зависимость удельного электросопротивления твердых растворов $\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$.

x : 1 — 0.33, 2 — 0.5, 3 — 0.67.

Температурный ход кривых $\rho(T)$ для различных x позволяет сделать вывод, что в системе твердых растворов $\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ с ГЦК решеткой $\alpha\text{-MnS}$ в магнитоупорядоченной области $77 \text{ K} < T < T_N$ имеет место переход металл—диэлектрик по концентрации при $x_c=0.67$. Концентрационный ход кривых $\rho(T)$ в $\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$, согласно [3], типичен для неупорядоченных систем с переходом металл—диэлектрик типа Андерсона.

Увеличение T_N с возрастанием x , найденное из измерений магнитной восприимчивости, согласуется с нейтронографическими данными [9]. При этом с ростом концентрации хрома от 0 до 0.67 в $\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ происходит постепенное изменение типа антиферромагнитного упорядочения от II ($x=0$) к I ($x=0.67$). Именно при $x_c=0.67$, где имеет место переход металл—диэлектрик, окончательно формируется антиферромагнитное упорядочение типа I.

Рассмотрим температурный ход удельного электросопротивления образцов системы $\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ в парафазе ($T_N < T < 1000 \text{ K}$). Из рис. 1 видно, что температурный ход $\rho(T)$ для образцов с $0.33 \leq x \leq 0.67$ в области $T > T_N$ типичен для полупроводников с незначительным уменьшением энергии активации при возрастании x . Как было отмечено выше, составы с $x > 0.5$ в антиферромагнитной области ($T < T_N$) имеют тип проводимости, характерный для полуметаллов или вырожденных полупроводников. Т. е. в системе $\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ для $0.5 < x < 0.7$ в области T_N имеет место ПМД по температуре. Причем низкотемпературная фаза $77 \text{ K} < T < T_N$ проявляет полуметаллические свойства, в то время как для высокотемпературной фазы $T_N < T < 1000 \text{ K}$ характерен полупроводниковый тип проводимости.

Аналогичная смена типа проводимости при температуре ПМД, совпадающей с температурой магнитного перехода ($T_c \approx 16 \text{ K}$), имеет место у изоструктурного EuS [10].

Таким образом, переходы металл—диэлектрик, установленные в системе $\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ и по температуре, и по концентрации, связаны с изменением магнитного порядка. Влияние магнитного порядка на перестройку электронного энергетического спектра в этой системе будет рассмотрено ниже.

2. Обсуждение результатов

Согласно многоэлектронной модели электронной структуры $\alpha\text{-MnS}$, на потолке валентной зоны имеется узкая гибризованная из d -состояний Mn и p -состояний S зона [5]. Можно предположить, что и в твердых растворах $\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ p — d гибризованная узкая зона формирует состояния на краю зоны. Замена каждого иона марганца на ион хрома приводит к появлению одной дырки в d -оболочке. Если бы эти дырки попадали в примесную зону, то при концентрации x порядка порога протекания x_c произошел бы переход в проводящее состояние. Тот факт, что при всех $0 < x < 0.7$ в парамагнитной фазе проводимость имеет полупроводниковый характер и андерсоновский переход по концентрации в этой фазе отсутствует, говорит о локализации дырок. Такая локализация возможна на атомоподобных d -состояниях хрома, на энергетических уровнях которых пиннигуется уровень Ферми ϵ_F . Действительно, локализация дырки на хrome приводит к энергетически выгодному состоянию Cr^{3+} . Если обозначить порог подвижности $\epsilon_c < \epsilon_F$ (рис. 2, а), то энергия активации в парамагнитной фазе $\epsilon_A \sim \epsilon_F - \epsilon_c$. Величина ϵ_A зависит от состава, уменьшаясь с ростом x , но для всех концентраций $\epsilon_A \sim 0.1$ эВ.

Обратимся теперь к антиферромагнитной фазе. Здесь с ростом x сопротивление уменьшается на 8 порядков и для $x \approx 0.67$ появляется безактивационная проводимость. Одновременно с ростом x , как уже отмечалось, меняется и магнитный порядок. Для выяснения связи изменений электрических и магнитных свойств рассмотрим влияние антиферромагнитного порядка на электронные спектры. Простейшее описание влияния магнитного порядка на электронную структуру в таких системах может быть сделано в рамках узкозонной s — d модели, предполагающей, что внутриатомный s — d обменный интеграл $A \gg W$ ширины зоны. В работе [6] показано, что при переходе из парамагнитной в антиферромагнитную фазу зона сужается из-за магнитополяронных эффектов, что приводит к синему сдвигу края оптического поглощения, который в случае $\alpha\text{-MnS}$ имеет величину ~ 0.3 эВ. Однако рассмотрение [6] ограничивалось простейшими альтернантными решетками типа простой кубической.

Для произвольного коллинеарного антиферромагнитного полупроводника расчет электронного спектра в узкозонной модели выполнен в работе [7], согласно которой для положительного s — d обменного интеграла $A > 0$ при $T=0$ закон дисперсии равен

$$E_{A\Phi}(\mathbf{k}) = E_0 + t_{\uparrow\uparrow}(\mathbf{k}) \frac{S+1}{2S+1} - \left[t_{\uparrow\uparrow}^2(\mathbf{k}) \left(\frac{S}{2S+1} \right)^2 + t_{\uparrow\downarrow}^2(\mathbf{k}) / (2S+1) \right]^{1/2}, \quad (1)$$

где $t_{\uparrow\uparrow}(\mathbf{k})$ и $t_{\uparrow\downarrow}(\mathbf{k})$ — Фурье-образцы интегралов перескока электронов между соседями с параллельными и антипараллельными спинами соответственно.

Для антиферромагнитного упорядочения II типа ($\alpha\text{-MnS}$) характерно, что 6 ближайших соседей упорядочены параллельно и 6 антипараллельно, $z_{\uparrow\uparrow}^{(1)} = z_{\uparrow\downarrow}^{(1)} = 6$. Все соседи из второй координационной сферы упорядочены антипараллельно, $z_{\uparrow\uparrow}^{(2)} = 0$, $z_{\uparrow\downarrow}^{(2)} = 6$. В силу эквивалентности соседей можно считать, что интегралы перескоков одинаковы для всех соседей данной координационной сферы, т. е. имеются всего два различных интеграла, $t_1 > 0$ и $t_2 > 0$. Тогда $t_{\uparrow\uparrow}(0) = -6t_1$, $t_{\uparrow\downarrow}(0) = -6t_1 - 6t_2$, что позволяет записать для дна зоны при упорядочении типа II

$$E_{A\Phi}^{(II)}(0) = E_0 - 6(t_1 + t_2) \frac{S+1}{2S+1} - 6 \left[(t_1 + t_2)^2 \left(\frac{S}{2S+1} \right)^2 + t_1^2 / (2S+1) \right]^{1/2}. \quad (2)$$

В парамагнитной фазе закон дисперсии [6, 7]

$$E_{\text{ПМ}}(k) = E_0 - t(k) \frac{S+1}{2S+1}, \quad t(k) = \sum_{\Delta} t(\Delta) \exp(ik\Delta) \quad (3)$$

определяется перескоками между ближайшими и следующими за ближайшими соседями. Для дна зоны в парафазе

$$E_{\text{ПМ}}(0) = E_0 - 6(2t_1 + t_2) \frac{S+1}{2S+1}. \quad (4)$$

Сравнивая (2) и (4), легко видеть, что $\Delta E = E_{\text{АФ}}(0) - E_{\text{ПМ}}(0) > 0$, так что при понижении температуры имеет место синий сдвиг края, так же как и в случае альтернативных решеток [6].

Однако для упорядочения типа I ситуация иная. В этом случае $z_{\uparrow\uparrow}^{(1)} = 4$, $z_{\uparrow\downarrow}^{(1)} = 8$, $z_{\uparrow\uparrow}^{(2)} = 6$, $z_{\uparrow\downarrow}^{(2)} = 0$. Во избежание путаницы с индексами обозначим теперь интегралы перескока b_1 и b_2 . Тогда для дна зоны при упорядочении типа I получаем

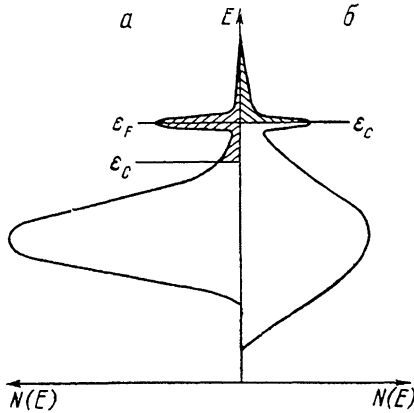


Рис. 2. Схема электронного энергетического спектра в системе $\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$. а — полупроводниковое состояние, б — полуметаллическое. Заштрихована область локализованных состояний.

$$E_{\text{АФ}}^{(I)}(0) = E_0 - 2(2b_1 + 3b_2) \frac{S+1}{2S+1} - \left[(2b_1 + 3b_2)^2 \left(\frac{2S}{2S+1} \right)^2 + 64b_1^2/2S+1 \right]^{1/2}. \quad (5)$$

При переходе парамагнетик—антиферромагнетик типа I сдвиг края

$$\Delta E = E_{\text{АФ}}(0) - E_{\text{ПМ}}(0) = 8b_1 \frac{S+1}{2S+1} - \left[(2b_1 + 3b_2)^2 \left(\frac{2S}{2S+1} \right)^2 + 64b_1^2/2S+1 \right]^{1/2}. \quad (6)$$

Используя связь интегралов перескока и косвенного обменного взаимодействия $\mathcal{J}_i \sim b_i^2/U$ и условие стабильности структуры типа I с $T_N = (S(S+1)/3)(6\mathcal{J}_2 - 4\mathcal{J}_1)$, легко показать, что $\Delta E < 0$ и сдвиг края синий. Формулы (2) и (5) позволяют также сравнить энергии дна зоны в антиферромагнитных фазах I и II типов. Если переход I \rightarrow II происходит без изменения интегралов перескока, то очевидно, что зона сужается. Однако в интересующем нас переходе от $\alpha\text{-MnS}$ к $\text{Cr}_{0.67}\text{Mn}_{0.33}\text{S}$ изменяется не только тип упорядочения, но и величины обменных параметров [9]. В частности, $\mathcal{J}_1(\text{Cr}-\text{Cr})/\mathcal{J}_1(\text{Mn}-\text{Mn}) \approx 3$, что позволяет оценить $b_1/t_1 = \sqrt{3}$. При таком соотношении интегралов перескока $E_{\text{АФ}}^{(I)}(0) < E_{\text{АФ}}^{(II)}(0)$, при переходе II тип \rightarrow I тип имеет место красный сдвиг.

На рис. 2, а изображена схема плотности состояний системы $\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ в парамагнитной фазе.

За счет структурного беспорядка имеется хвост локализованных состояний, уровень Ферми находится в области локализованных состояний. Подобная же схема плотности состояний имеет место и для антиферромагнитного состояния II типа. При концентрационном переходе от II к I типу упорядочения в системе $\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ в связи с уширением зоны край подвижности поднимается, причем смещение $\delta\varepsilon_c$ порядка красного сдвига края поглощения. Об этом свидетельствует сопоставление результатов расчета

сдвига края [7] и порога подвижности [11]. Уровень Ферми, как следует из данных по проводимости в парафазе, от концентрации слабо зависит. Его сдвиг, как и сдвиг локализованного d -уровня при магнитном упорядочении, $\delta\varepsilon_F \sim T_N$. Для рассматриваемых магнитных полупроводников характерны большие (по сравнению с T_N) сдвиги края поглощения, поэтому $\delta\varepsilon_c \gg \delta\varepsilon_F$ и движением ε_F можно пренебречь. Тогда уменьшение энергии активации с ростом x и обращение ее в нуль при $x_c \simeq 0.67$ является следствием андерсоновского перехода, обусловленного движением края зоны и ε_c при изменении магнитного порядка. Полагая, что показатель предэкспоненты ρ_0 в формуле $\rho(T) = \rho_0 \exp(\varepsilon_A/kT)$ слабо зависит от x , можно оценить отношение сопротивлений для антиферромагнетиков с разной магнитной структурой

$$\rho(x=0)/\rho(x=0.67) = \rho_{II}/\rho_I = \exp(\Delta\varepsilon/kT), \quad \Delta\varepsilon = \varepsilon_A^{II} - \varepsilon_A^I. \quad (7)$$

Разность энергий активации определяется сдвигом дна зоны, который можно рассчитать из формул (2), (5). Типичное значение этого сдвига, известное для α -MnS из оптических данных, $\Delta\varepsilon \approx 0.3$ эВ [12], поэтому при $kT = 0.02$ эВ (что соответствует $T \sim T_N$) из (7) следует отношение сопротивлений $3 \cdot 10^7$, близкое к наблюдаемому нами.

Так же можно объяснить зависимость $\rho(T)$ для $x_c = 0.67$. При переходе от парамагнитной фазы к антиферромагнитной типа I из-за красного сдвига края зоны происходит приближение ε_c к ε_F , так что ниже T_N энергия активации равна нулю (рис. 2, б). Действительно, типичное значение сдвига края спектра $\delta\varepsilon_c \sim 0.1$ эВ такого же порядка, что и энергия активации в парафазе.

Таким образом, электронные переходы с изменением проводимости и по температуре, и по составу — это переходы андерсоновского типа. Существенное отличие от обычных переходов Андерсона заключается в том, что в нашем случае движущей силой перехода является изменение магнитного упорядочения.

Л и т е р а т у р а

- [1] Phys. and Chem. of Electrons and Ions in Condensed Matter. Proc. of the NATO Adv. Study Inst. Cambridge, 1984. P. 790.
- [2] Габович А. М., Моисеев Д. П. // УФН. 1986. Т. 150. № 4. С. 599—623.
- [3] Мотт Н. Ф. Переходы металл-изолятор. М., 1979. 344 с.
- [4] Von Mólnar. // Magnetic semiconductors. Summer School «Magnetism in Solids». Brno, Czechoslovakia, 1986. P. 1—7.
- [5] Лосева Г. В., Овчинников С. Г., Рябинкина Л. И. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 7. С. 2048—2052.
- [6] Нагаев Э. Л. Физика магнитных полупроводников. М., 1979. 432 с.
- [7] Ovchinnikov S. G. // J. Phys. C.: Sol. St. Phys. 1987. V. 20. N 7. P. 933—940.
- [8] Керимов И. Г., Рустамов А. Г., Валиев Л. М. // Изв. АН АзербСССР, сер. физ., техн. и мат. наук. 1967. № 1. С. 69—72.
- [9] Bulet P., Bertaut E. F. C. R. // Acad. Sc. Paris. 1967. V. B264. N 4. P. 323—326.
- [10] Сб. «Редкоземельные полупроводники». Л., 1977. 205 с.
- [11] Коган Е. М., Ауслендер М. И. // Препринт № 87/1. Свердловск. 1987. 26 с.
- [12] Huffman D. R., Wild R. L. // Phys. Rev. 1967, V. 156. N 3. P. 989—997.

Институт физики

им. Л. В. Киренского СО АН СССР
Красноярск

Поступило в Редакцию
30 мая 1988 г.