

МАГНІТНА СПРИЙНЯТЛИВІСТЬ КРИСТАЛІВ $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$

Магнітна сприйнятливість кристалів $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ досліджена в інтервалі температур $T=77\div 300$ К при $H=4$ кЕ методом Фарадея до і після термообробки зразків у парах компонент. Встановлено, що особливості магнітної сприйнятливості зумовлені наявністю в кристалах кластерів типу Mn-S-Mn-S різних розмірів, в яких між атомами Mn через атоми халькогена здійснюється непряма обмінна взаємодія антиферомагнітного характеру. Термообробка зразків у парах компонент приводить до зміни розмірів, існуючих у кристалі кластерів, і навіть до "розсмоктування" включень другої фази, тобто до зменшення їх розмірів і перетворення включень другої фази MnS у кластери Mn-S - Mn-S.

Magnetic susceptibility of (χ) crystals $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ is investigated at the interval of temperatures $T=77 - 300$ K at $H=4$ kOe by the method of Faraday before and after the heat treatment of samples in vapour components. It is established, that features χ are caused by the presence in crystals of such clusters as Mn-S-Mn-S, of different size, in which the indirect exchange interaction of antiferromagnetic character between the Mn atoms through the atoms of chalcogenide is carried out. Heat treatment of samples in vapour components results in the change of the size of existing crystal clusters and even to the "dissolving" of the second phase inclusions, that is to the reduction of their size and transformations of the inclusions of the second phase MnS in clusters Mn-S - Mn-S.

Вступ

Тверді розчини $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ наперед визначені як напівпровідники зі змінною в залежності від складу шириною забороненої зони E_g і належать до напівмагнітних напівпровідників. Наявність у кристалах атомів Mn з некомпенсованим магнітним моментом надає можливість контролювати склад (x) та наявність у зразках включень другої фази магнітними методами, зокрема за допомогою вимірювань магнітної сприйнятливості кристалів.

Напівмагнітні напівпровідникові тверді розчини $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$, область існування яких ($0 < x \leq 0,375$) [1], одержані нами методом Бріджмена і володіють провідністю n -типу (концентрація електронів $n \sim 10^{18} \text{cm}^{-3}$).

Результати досліджень та їх обговорення

Дослідження магнітної сприйнятливості зразків $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ здійснено методом Фарадея в інтервалі $T=77\text{--}300$ К і $H=0,25\text{--}4$ кЕ. Встановлено, що залежності $\chi_{\text{Mn}}^{-1}=f(T)$ складаються з прямолинійних ділянок (рис. 1), які описуються законом Кюрі або Кюрі-Вейсса:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}, \quad (1)$$

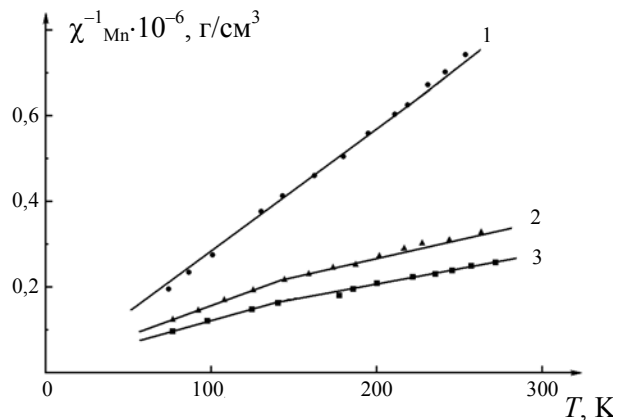


Рис. 1. Температурна залежність χ_{Mn}^{-1} для $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$. $x_{\text{Mn}}=0,017$ (1), $0,046$ (2), $0,069$ (3)

де C – постійна Кюрі:

$$C = \frac{xN_0 g^2 S(S+1) \mu_B^2}{3k_B M_0}. \quad (2)$$

Від'ємні значення парамагнітної температури Кюрі ($\theta < 0$) вказують на те, що в $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ між атомами Mn виникає обмінна взаємодія антиферомагнітного характеру. Розглянемо можливі типи виділень другої фази і кластерів, які подібні цим фазам за характером обмінної взаємодії, але на відміну від фаз не мають власної кристалічної структури, а утворюються в межах кри-

талічної структури кристала, в якому вони існують. До таких фаз, які могли б утворитися в досліджуваних кристалах, належать MnS_2 ($T_N=60$ К, $\theta=-592$ К), MnS ($T_N=155$ К, $\theta=-982$ К), Mn ($T_N=100$ К) (фаза MnO при $T_N=120$ К, або відповідні їй кластери менш ймовірні, ніж розглянуті). Усі ці фази є антиферомагнітними, і якщо вони були присутні в $Hg_{1-x}Mn_xS$, то це привело б до особливостей на температурній залежності магнітної сприйнятливості при вказаних температурах Нееля (T_N). У кластерах, які відповідають цим фазам, обмінна взаємодія антиферомагнітного характеру (антиферомагнітне впорядкування) проявляється слабше або сильніше у залежності від розмірів кластерів і температури. Зі збільшенням розмірів кластерів парамагнітна температура Кюрі θ і температура зламу T_C на залежності $\chi_{Mn}^{-1}=f(T)$, які їх характеризують, будуть зростати, наближаючись до відповідних параметрів, якими володіють відповідні цим кластерам фази: MnS_2 , MnS , Mn , а при виділенні цих фаз параметри збігаються. Так, особливість на залежностях $\chi=f(T)$ та $\chi_{Mn}^{-1}=f(T)$ (рис. 2, залежність 1) знаходиться при $T\sim 155$ К, що може свідчити про наявність включення другої фази (MnS) у кристалі $Hg_{1-x}Mn_xS$.

Враховуючи вищесказане, можна допустити, що найбільш ймовірними в $Hg_{1-x}Mn_xS$ є кластери типу $Mn-S-Mn-S$, які за характером обмінної взаємодії подібні фазі MnS , оскільки вони утворюються в кристалах $Hg_{1-x}Mn_xS$ в результаті ізовалентного заміщення атомами Mn атомів ртуті.

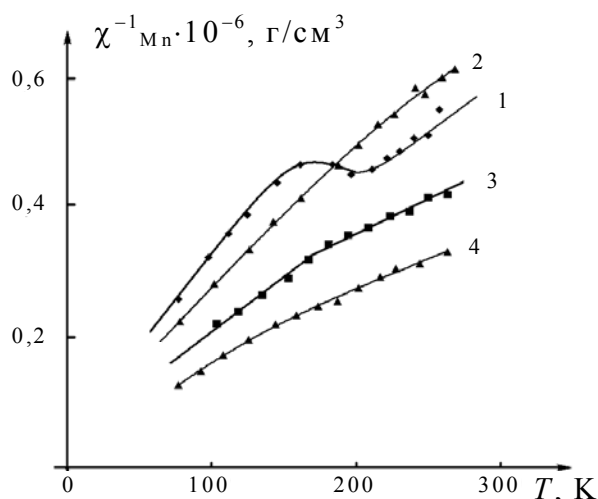


Рис. 2. Температурна залежність χ_{Mn}^{-1} для $Hg_{1-x}Mn_xS$. $x_M=0,025$ до відпаду (1), $0,025$ після відпаду в парах ртуті (2), $0,046$ до відпаду (3), $0,046$ після відпаду в парах сірки (4)

Таблиця 1. Магнітні параметри зразків $Hg_{1-x}Mn_xS$

x_{mag}	θ , К	$\mu_{ef}(\mu_B)$	T_C , К
0,017	0	5,92	–
0,046	-12	5,05	125
	-63	6,05	
0,069	-15	4,81	135
	-85	5,90	

Отже, наявність зламів на залежностях $\chi_{Mn}^{-1}=f(T)$ ($T=T_C$) зумовлена переходом у парамагнітний стан при підвищенні температури кластерів типу $Mn-S-Mn-S$ (різного розміру), в яких між атомами Mn через атоми сірки здійснюється непряма обмінна взаємодія антиферомагнітного характеру (як у $Hg_{1-x}Mn_xSe$ [2; 3]). Збільшення ефективного магнітного моменту μ_{ef} атомів Mn при підвищенні температури, підтверджує те, що при $T=T_C$ кластери переходять із "антиферомагнітного" в парамагнітний стан (таблиця 1).

Екстраполяція до нуля усереднених в області високих температур залежностей $\chi_{Mn}^{-1}=f(T)$, які описуються законом Кюрі-Вейсса, дає значення θ для зразка зі складом " x_M ", одержаним на основі залежностей $\chi_{Mn}^{-1}=f(T)$ і формул (1), (2).

Автори праці [4] в рамках високотемпературного наближення ($k_B T \gg \epsilon_A$, де ϵ_A – енергія обмінної взаємодії між атомами, які володіють власними магнітними моментами) одержали такий вираз для величини парамагнітної температури Кюрі

$$\theta(x) = -\frac{2}{3} xS(S+1) \sum_p J_p \frac{Z_p}{k_B} = \theta_0 x, \quad (3)$$

де J_p – інтеграл обмінної взаємодії для пари сусідів, Z_p – кількість катіонних станів у p -координатній сфері. Константа θ_0 відповідає граничній величині $\theta(x)$ для гіпотетичного магнітного напівпровідника з $x=1$ і структурою напівпровідників типу A^2B^6 .

Вираз (3) дозволяє визначити величину обмінного інтеграла J_1 пари сусідів у першій координатній сфері ($Z=12$)

$$2 \cdot \frac{J_1}{k_B} = 3 \cdot \frac{\theta_0}{Z \cdot S \cdot (S+1)}. \quad (4)$$

Експериментальна залежність $\theta(x)$, яка одержана для $Hg_{1-x}Mn_xS$, є прямою лінією. Екстраполяція цієї залежності до $x=1$ дає $\theta_0=-990$ К. Одержане значення θ_0 дозволяє визначити величину обмінного інтеграла для пар $Mn-S-Mn$, яка $J_1/k_B=-14,1$ К.

Таблиця 2. Магнітні параметри зразків $Hg_{1-x}Mn_xS$

x_M	$n, \text{см}^{-3} (T=300 \text{ K})$		Θ, K		$\mu_{\text{эф}}, \mu_B (\text{на атом Mn})$	
	до відпалу	після відпалу	до відпалу	після відпалу	до відпалу	після відпалу
0,025	до і після відпалу в парах ртуті					
	8,6·10 ¹⁷	1,2·10 ¹⁸	-15 -29	-18 -54	5,08 5,75	5,41 6,03
0,046	до і після відпалу в парах сірки					
	8,7·10 ¹⁷	3,1·10 ¹⁷	-12 -63	-30 -146	4,96 5,95	5,01 6,31

У таблиці 1 наведені параметри, які визначені на основі одержаних $\chi_{Mn}^{-1}=f(T)$ для зразків $Hg_{1-x}Mn_xS$, а саме: вміст магнітної компоненти x_M , одержаний на основі "усереднених" високотемпературних ділянок $\chi_{Mn}^{-1}=f(T)$ при $T \sim 300 \text{ K}$, парамагнітна температура Кюрі, температура зламу T_C , значення ефективного магнітного моменту атомів марганцю $\mu_{\text{эф}}$. Для даного x_M нижній рядок параметрів належить до більш високотемпературної ділянки залежності $\chi_{Mn}^{-1}=f(T)$.

При термообробці кристалів $Hg_{1-x}Mn_xS$, які володіють досить вираженою як дефектною, так і кластерною підсистемами, створюються можливості для дифузії у кристал атомів парів компонент (при відпалі) і виривання з вузлів і міграції атомів по кристалу і заняття ними різних місць у кристалічній ґратці: вакансій, міжвузлів, вузлів.

Дефектна система в цьому випадку може сприяти як зменшенню, так і збільшенню розмірів кластерів та утворенню нових кластерів, що виявляється як у зміні кінетичних коефіцієнтів кристалів (дефекти електрично активні), так і у зміні магнітних параметрів зразків (парамагнітної температури Кюрі ефективного магнітного моменту атомів марганцю, таблиця 2), а значить, і залежностей $\chi_{Mn}^{-1}=f(T)$ (рис. 2), на основі яких вони визначаються.

Отже, термообробка зразків у парах компонент приводить до зміни розмірів існуючих у кристалі кластерів (розміри кластерів пропорційні величині θ) і навіть до "розсмоктування" включень другої фази, тобто до зменшення їх розмірів і перетворення включень другої фази MnS у кластери $Mn-S-Mn-S$ (рис. 2, залежності 1, 2).

Висновки

Наявність зламів на залежностях $\chi_{Mn}^{-1}=f(T)$ ($T=T_C$) зумовлена переходом в парамагнітний стан при підвищенні температури кластерів типу $Mn-S-Mn-S$ (різного розміру), в яких між атомами Mn через атоми сірки здійснюється непряма обмінна взаємодія антиферомагнітного характеру.

Збільшення ефективного магнітного моменту атомів Mn при підвищенні температури підтверджує те, що при $T=T_C$ кластери переходять із "антиферомагнітного" в парамагнітний стан.

Експериментальна залежність $\theta(x)$, одержана для $Hg_{1-x}Mn_xS$, є прямою лінією, екстраполяцією якої до $x=1$ одержали $\theta_0 = -990 \text{ K}$, що дозволило встановити величину обмінного інтеграла $J_1/k_B = -14,1 \text{ K}$ для пар $Mn-S-Mn$.

Термообробка зразків у парах компонент приводить до зміни розмірів існуючих у кристалі кластерів і навіть до "розсмоктування" включень другої фази.

Робота виконана при підтримці Державного фонду фундаментальних досліджень, проект Ф25.4/075.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Томашик В.Н., Грыцив В.И. Диаграммы состояния систем на основе полупроводниковых содинений $A^{IV}B^{VI}$. – Киев: Наук. думка, 1982.
2. Мар'янчук П.Д. О природе кластеров в кристаллах $Mn_xHg_{1-x}Se_y$ // Изв. вузов. СССР. Физика. – 1984. – 27, №1. – С.122–124.
3. Мар'янчук П.Д., Гавалешко Н.П., Неупорядоченные твердые растворы $Mn_xHg_{1-x}Se_y$ // Изв. АН СССР. Неорган. матер. – 1987. – 23, №8. – С.1271–1274.
4. Spalek J., Lewicki F., Tarnawski Z., Furdyna J.K., Galazka R.R., Obuszco Z. Magnetic susceptibility of semimagnetic semiconductors: the high-temperature regime and role of superexchange // Phys. Rev B. – 1986. – 33, No.5. – P.3407-3418.