

Модель фазовых переходов в медной шпинели при легировании сурьмой

Е.В. Кузьмин

Таврический национальный университет, пр. Вернадского, 4, г. Симферополь, 95007, Украина
E-mail: ekuz@crimea.edu

Статья поступила в редакцию 29 мая 2007 г., после переработки 10 сентября 2007 г.

Проведено теоретическое исследование свойств медной шпинели $\text{Cu}^{1+}[\text{Cr}_{1+x}^{3+}\text{Cr}_{1-2x}^{4+}\text{Sb}_x^{5+}]\text{S}_4^{2-}$ в рамках спинового гамильтониана. Рассмотрена только катионная подрешетка B , содержащая ионы Cr^{3+} ($S_3 = 3/2$), Cr^{4+} ($S_4 = 1$) и диамагнитные узлы Sb^{5+} ($S = 0$). Между ближайшими магнитоактивными ионами имеются эффективные обменные взаимодействия через промежуточный анион: $J_{34} > 0$ (двойной обмен), $J_{44} > 0$, $J_{33} < 0$ (суперобмен), причем $J_{34} \gg |J_{33}|, J_{44}$. При хаотическом распределении ионов общая физическая картина поведения системы в зависимости от концентрации легирования x такова. В области $x \leq x_{\text{cr}} \approx 0,3$ существует бесконечный ферромагнитный кластер из взаимосвязанных ионов $\text{Cr}^{3+} - \text{Cr}^{4+}$ (протекание по сильным ферромагнитным связям 3–4). При $x > x_{\text{cr}}$ возникают конечные ферромагнитные кластеры, ориентированные «вверх» и «вниз» и связанные посредством антиферромагнитных связей J_{33} . Полная намагниченность обращается в нуль, имеет место спиновое расслоение или состояние типа кластерного спинового стекла. При $x \rightarrow 0,5$ возникает протекание по антиферромагнитным связям J_{33} и в антиферромагнитной матрице остаются практически только простые изолированные ферромагнитные кластеры, ориентированные в равном количестве «вверх» и «вниз». Предельное соединение ($x = 0,5$) содержит $1/4$ «дырок» — диамагнитных узлов с оборванными связями и $3/4$ катионов Cr^{3+} с антиферромагнитными связями. Протекание по связям 3–4 приводит не только к ферромагнетизму, но одновременно и к металлическому состоянию за счет механизма двойного обмена (формирование ферромагнитного половинного металла). Отсутствие протекания по связям 3–4 приводит к диэлектризации системы. Таким образом, при легировании медной шпинели сурьмой ($0 \leq x \leq 0,5$) происходят концентрационные фазовые переходы: металлический ферромагнетик ($x < x_{\text{cr}}$) превращается в диэлектрик со спиновым расслоением ($x_{\text{cr}} \approx 0,3$), который в пределе $x = 0,5$ становится антиферромагнитным диэлектриком.

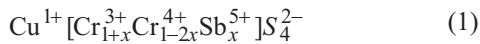
Проведено теоретичне дослідження властивостей мідної шпінелі $\text{Cu}^{1+}[\text{Cr}_{1+x}^{3+}\text{Cr}_{1-2x}^{4+}\text{Sb}_x^{5+}] \text{S}_4^{2-}$ в рамках спінового гамільтоніана. Розглянуто тільки катіонну підгратку B , яка містить іони Cr^{3+} ($S_3 = 3/2$), Cr^{4+} ($S_4 = 1$) і діамагнітні вузли Sb^{5+} ($S = 0$). Між найближчими магнітоактивними іонами є ефективні обмінні взаємодії через проміжний аніон: $J_{34} > 0$ (подвійний обмін), $J_{44} > 0$, $J_{33} < 0$ (суперобмін), причому $J_{34} \gg |J_{33}|, J_{44}$. При хаотичному розподілі іонів загальна фізична картина поведінки системи залежно від концентрації легування x така. В області $x \leq x_{\text{cr}} \approx 0,3$ існує нескінченний ферромагнітний кластер з взаємозв'язаних іонів $\text{Cr}^{3+} - \text{Cr}^{4+}$ (протікання по сильних ферромагнітних зв'язках 3–4). При $x > x_{\text{cr}}$ виникають кінцеві ферромагнітні кластери, які орієнтовані «вгору» і «вниз» і зв'язані за допомогою антиферромагнітних зв'язків J_{33} . Повна намагніченість дорівнює нулю, має місце спінове розшарування або стан типу кластерного спинового скла. При $x \rightarrow 0,5$ виникає протікання по антиферромагнітних зв'язках J_{33} і в антиферромагнітній матриці залишаються практично тільки прості ізольовані ферромагнітні кластери, які орієнтовані в рівній кількості «вгору» і «вниз». Гранична сполука ($x = 0,5$) містить $1/4$ «дірок» — діамагнітних вузлів з обірваними зв'язками і $3/4$ катіонів Cr^{3+} з антиферромагнітними зв'язками. Протікання по зв'язках 3–4 призводить не тільки до ферромагнетизму, але одночасно і до металевого стану за рахунок механізму подвійного обміну (формування половинного метала). Відсутність протікання по зв'язках 3–4 призводить до діелектризації системи. Таким чином, при легуванні мідної шпінелі сурьмою ($0 \leq x \leq 0,5$) відбуваються концентраційні фазові переходи: металевий ферромагнетик ($x < x_{\text{cr}}$) перетворюється на діелектрик зі спиновим розшаруванням ($x_{\text{cr}} \approx 0,3$), який в границі $x = 0,5$ стає антиферромагнітним діелектриком.

PACS: **64.70.-p** Конкретные фазовые переходы;
 75.30.Kz Границы магнитных фаз (включая магнитные переходы, метамагнетизм и т.д.);
 75.30.Et Обменное и суперобменное взаимодействие;
 71.70.Gm Обменное взаимодействие.

Ключевые слова: медная шпинель, легированная сурьмой; модель локализованных спинов; косвенный обмен; протекание по обменным связям; спиновое расслоение.

1. Введение

Медная шпинель, легированная сурьмой (концентрация легирования $0 \leq x \leq 0,5$), имеет формульную единицу



и обладает следующими свойствами: нелегированное соединение ($x = 0$) является ферромагнитным металлом с температурой Кюри $T_C \approx 420$ К [1,2], а предельное соединение ($x = 0,5$) — антиферромагнитный диэлектрик с температурой Нееля $T_N \approx 23,8$ К. Кроме того, при промежуточных концентрациях легирования $x \approx 0,3 - 0,4$ обнаружено состояние типа спинового стекла [3,4].

Для описания физических свойств и концентрационных фазовых переходов в указанной системе твердых растворов необходимо, в общем случае, рассматривать электронную энергетическую структуру и ее модификации при легировании. Мы полагаем, что главную роль играют обменные взаимодействия и электронные переходы в катионной подрешетке B с октаэдрическими позициями Cr^{3+} , Cr^{4+} и Sb^{5+} ; она выделена квадратными скобками в формульной единице (1). Подрешетка A с тетраэдрическими позициями диамагнитных ионов Cu^{1+} и подрешетка анионов серы с электронными конфигурациями p^6 в явном виде не рассматриваются (как состояния в заполненной валентной зоне и пустой высоколежащей зоне проводимости). Однако существенно, что в структуре шпинели катион Cr окружен шестью немагнитными анионами ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), между ближайшими Cr имеет место 90-градусное соседство $\text{Cr}-X-\text{Cr}$ и возникает косвенное обменное взаимодействие. Между катионами одинаковой валентности осуществляется сверхобмен (СО), а между катионами разной валентности возможен (опять-таки через промежуточный анион) ферромагнитный двойной обмен (ДО), сопровождающийся реальным переносом электрона. Таким образом, вместо реальной шпинельной структуры рассматривается модель: катионная подрешетка B с эффективными обменными взаимодействиями между ближайшими катионами хрома.

Ниже рассмотрим свойства системы в приближении локализованных спинов. Используя идеи теории протекания, проанализируем спиновые конфигурации системы в зависимости от концентрации легирования.

Покажем, что ферромагнитные и металлические свойства взаимосвязаны, а переход системы в состояние типа кластерного спинового стекла является переходом металл-диэлектрик.

2. Модель локализованных спинов

Распределение узлов

Катионную подрешетку B рассматриваем как простую кубическую (ПК) решетку с общим числом узлов N и числом ближайших соседей (БС) $z = 6$

$$N = N_3 + N_4 + N_0,$$

где N_3 — число узлов, занятых катионами Cr^{3+} со спином $S_3 = 3/2$ (далее они обозначаются как черные узлы), N_4 — число узлов, занятых катионами Cr^{4+} со спином $S_4 = 1$ (обозначаются как белые узлы) и N_0 — число дырок, т.е. диамагнитных узлов Sb^{5+} с нулевым спином $S_0 = 0$ (обозначаются крестиками). В соответствии с формульной единицей (1), отражающей условие электронейтральности системы, концентрации (объемные доли) этих узлов равны

$$x_3 = N_3 / N = \frac{1}{2}(1+x), \quad x_4 = N_4 / N = \frac{1}{2}(1-2x), \quad (2)$$

$$x_0 = \frac{x}{2}, \quad 0 \leq x \leq 0,5,$$

где x — концентрация легирования. Пространственное распределение этих узлов может быть самым разным и в общем случае зависит от характера межузельных взаимодействий (в том числе кулоновских).

Обменные связи

Совокупность локализованных спинов будем описывать гейзенберговским гамильтонианом. Рассмотрим эффективные обменные взаимодействия (связи) только между БС. Считаем, что

- обмен $\text{Cr}^{3+} - \text{Cr}^{4+}$ является ферромагнитным, описывается параметром $J_{34} > 0$, так что черно-белой паре узлов выгодно иметь параллельные спины;
- обмен $\text{Cr}^{3+} - \text{Cr}^{3+}$ является антиферромагнитным с параметром $J_{33} < 0$, так что паре черных узлов выгодно иметь антипараллельные спины;
- обмен $\text{Cr}^{4+} - \text{Cr}^{4+}$ ферромагнитен, $J_{44} > 0$, паре белых узлов выгодно иметь параллельные спины.

Для рассматриваемой модели существенны неравенства

$$J_{34} > (z-1)|J_{33}|, J_{34} > (z-1)J_{44}, \quad (3)$$

т.е. ферромагнитные связи J_{34} являются сильными. Это связано с тем, что между разновалентными катионами происходит двойной обмен, а катионы одинаковой валентности связаны значительно более слабым суперобменом.

Полное число связей между БС в решетке равно $N_b = zN/2$. При любом характере распределения узлов возникают межузельные связи

$$N_b = N_{34} + N_{33} + N_{44} + N_b^0, \quad (4)$$

где N_b^0 — число оборванных связей, связанное с наличием диамагнитных узлов. Введем концентрации связей $y_{ij} = N_{ij} / N_b$ и $y_0 = N_b^0 / N_b$, которые являются функциями концентрации легирования x и характера распределения узлов. Ниже будут рассмотрены два типа распределения узлов: хаотическое и «шахматное».

Если узлы распределены хаотически, то концентрации связей приближенно описываются соотношениями

$$y_{34}(x) = 2x_3x_4, y_{33} = x_3^2, y_{44} = x_4^2, y_0 = x(1-x/4). \quad (5)$$

Графики этих функций представлены на рис. 1.

В рассматриваемой ПК решетке гипотетически возможно «шахматное» распределение узлов. При $x=0$ белые узлы (спины S_4) занимают подрешетку F из $N/2$ узлов, а черные узлы (спины S_3) находятся в узлах эквивалентной подрешетки G ; такое распределение является зарядовым упорядочением катионов

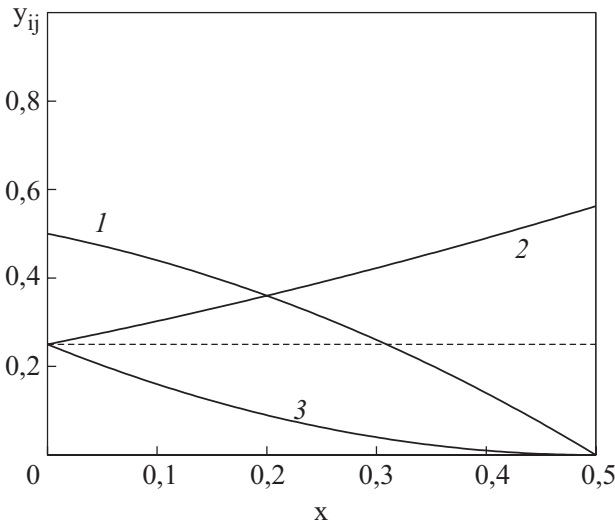


Рис. 1. Зависимость концентраций связей $y_{ij}(x)$ при хаотическом распределении узлов от легирования x : $y_{34}(x)$ (1), $y_{33}(x)$ (2), $y_{44}(x)$ (3). Пунктир — критическая концентрация протекания по связям в простой кубической решетке.

Cr^{4+} и Cr^{3+} . Очевидно, что концентрация сильных ферромагнитных связей максимальна, $y_{34}(0) = 1$. При легировании подрешетка черных узлов G не меняется, а все метаморфозы происходят в подрешетке F : доля белых узлов $x/2$ заменяется диамагнитными узлами, а другая доля белых узлов $x/2$ заменяется черными узлами. В этом случае

$$y_{34} = 1-2x, y_{33} = x, y_{44} = 0, y_0 = x. \quad (6)$$

3. Энергия основного состояния

Энергию основного состояния (ОС) будем вычислять по спиновому гамильтониану и волновой функции неелевского типа, когда некоторая совокупность спинов ориентирована «вверх» ($S_3^z = +3/2, S_4^z = +1$), а другая — «вниз» ($S_3^z = -3/2, S_4^z = -1$):

$$E = -J_{34} \sum_{\langle ij \rangle} S_{i3}^z S_{j4}^z + |J_{33}| \sum_{\langle ij \rangle} S_{i3}^z S_{j3}^z - J_{44} \sum_{\langle ij \rangle} S_{i4}^z S_{j4}^z = \\ = -J_{34} S_3 S_4 \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_{i3} \sigma_{j4} + |J_{33}| S_3^2 \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_{i3} \sigma_{j3} - J_{44} S_4^2 \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_{i4} \sigma_{j4}. \quad (7)$$

Здесь символ $\langle ij \rangle$ означает суммирование по парам БС соответствующего типа, которые могут быть ориентированы как параллельно, так и антипараллельно, и введены изинговские спины $\sigma_{i3} = S_{i3}^z / S_3 = \pm 1$, $\sigma_{i4} = S_{i4}^z / S_4 = \pm 1$. Мы имеем дело с неупорядоченной системой узлов и связей. Необходимо найти такую спиновую конфигурацию всей системы, чтобы энергия (7) была минимальной. Задача нетривиальна, ибо имеется конкуренция ферромагнитных и антиферромагнитных связей.

Очевидно, что первая сумма содержит N_{34} слагаемых, причем любое произведение $\sigma_{i3} \sigma_{j4} = +1$, так как благодаря сильным ферромагнитным J_{34} связям спины любой черно-белой пары ориентированы параллельно («вверх» или «вниз»). Вторая сумма содержит N_{33} слагаемых; среди них имеются энергетически выгодные (нормальные) связи с антипараллельной ориентацией спинов $(\sigma_{i3} \sigma_{j3})_n = -1$ и фрустрированные пары с параллельной ориентацией спинов $(\sigma_{i3} \sigma_{j3})_f = +1$. Третья сумма содержит N_{44} слагаемых, среди которых имеются пары как с нормальными связями $(\sigma_{i4} \sigma_{j4})_n = +1$, так и с фрустрированными связями $(\sigma_{i4} \sigma_{j4})_f = -1$. В общем случае при наличии конкурирующих обменов возникновение фрустрированных связей неизбежно. Введем доли (или процентное содержание) фрустрированных антиферромагнитных связей $f_{33} \equiv f$ и фрустрированных ферромагнитных связей $f_{44} = g$ соотношениями

$$N_{33} = (N_{33})_n + (N_{33})_f = [(1-f) + f]N_{33}, \\ N_{44} = (N_{44})_n + (N_{44})_f = [(1-g) + g]N_{44}. \quad (8)$$

Функции $f = f(x)$, $g = g(x)$, принимающие значения в интервале от нуля до единицы, априори неизвестны и должны быть найдены из анализа возможных спиновых конфигураций системы при заданном распределении узлов и связей.

Преобразуем выражение (7), разделив его на полное число связей N_b . С учетом фрустраций получаем энергию ОС системы на связь

$$\varepsilon(x) = -S_3 S_4 J_{34} \Phi(x, \alpha, \beta),$$

$$\Phi(x, \alpha, \beta) = y_{34}(x) + \alpha \frac{S_3}{S_4} [1 - 2f(x)] y_{33}(x) + \beta \frac{S_4}{S_3} (1 - 2g(x)) y_{44}(x). \quad (9)$$

Функция $\Phi(x)$ описывает модуль энергии ОС в относительных единицах при заданных концентрациях связей и спиновой конфигурации системы, причем $\alpha = |J_{33}|/J_{34} \ll 1$, $\beta = J_{44}/J_{34} \ll 1$.

Анализу спиновых конфигураций системы при хаотическом распределении узлов и связей (5) посвящен следующий раздел.

При «шахматном» распределении фрустраций нет. Как уже указывалось, на простой кубической решетке допустимо «шахматное» распределение катионов по эквивалентным подрешеткам F и G . В исходном соединении (при $x = 0$) имеем максимальную намагниченность (все спины направлены «вверх») и абсолютный минимум обменной энергии по сильным ферромагнитным связям $J_{34} > 0$

$$\varepsilon(x = 0) = -J_{34} S_3 S_4, \quad \Phi(x = 0) = 1. \quad (10)$$

В соответствии с формульной единицей при легировании «портится» только подрешетка F : $(x/2)N = N_0$ белых узлов заменяются диамагнитными узлами, $(x/2)N = N_{\downarrow}$ белых узлов заменяются черными узлами со спином «вниз». Состояние черных узлов в подрешетке G не меняется — все они сохраняют направление спина «вверх». Замена белого узла на черный приводит к возникновению нормальных антиферромагнитных связей с обменным параметром $J_{33} < 0$. Отметим, что при таком специфическом распределении связи (4–4) не возникают. Концентрации узлов при «шахматном» распределении

$$x_4^{\uparrow} = \frac{1}{2}(1 - 2x), \quad x_3^{\uparrow} = \frac{1}{2}x, \quad x_3^{\downarrow} = \frac{1}{2}x, \quad x_0 = \frac{1}{2}x, \quad (11)$$

а концентрации связей описываются формулами (6).

Намагниченность (на узел) при $S_4 = 1$, $S_3 = 3/2$ равна

$$S(x) = S_4 x_4^{\uparrow} + S_3 (x_3^{\uparrow} - x_3^{\downarrow}) = \frac{5}{4} (1 - \frac{7}{5}x). \quad (12)$$

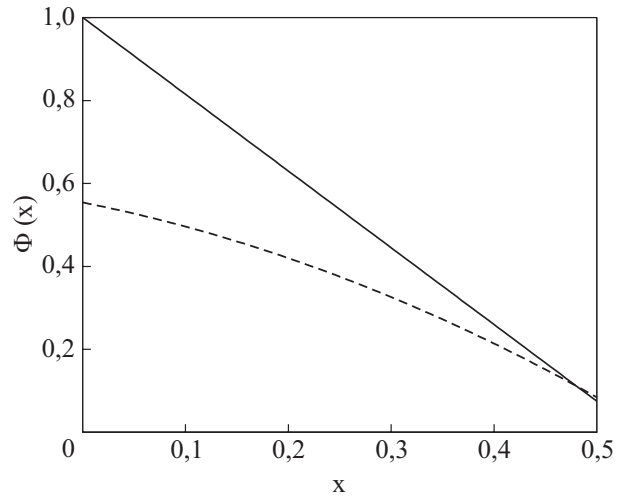


Рис. 2. Модуль энергии основного состояния системы (в относительных единицах) для «шахматного» распределения (верхняя линия) и хаотического распределения (нижняя кривая) в отсутствие фрустраций при $\alpha = \beta = 0$.

Обменная энергия системы (на связь) в основном состоянии описывается соотношением (9), где

$$\Phi(x, \alpha) = 1 - 2x + \alpha (S_3 / S_4) x. \quad (13)$$

Итак, при легировании «шахматного» распределения возникает неупорядоченное ферромагнитное состояние со спинами «вверх» и «вниз» и с результирующей намагниченностью $S(x) > 0$. Фрустрированных обменных связей нет. На рис. 2 представлена функция $\Phi(x)$ для «шахматного» и хаотического распределений.

4. Спиновые конфигурации системы при хаотическом распределении и теория протекания

Анализ спинового состояния системы проведем, используя идеи и терминологию теории протекания [5]. Теория протекания на идеальных решетках оперирует с узлами и связями (отрезками, соединяющими ближайшие соседние узлы). В простейшем варианте теории речь идет о протекании некоторой жидкости через узлы по связям. Узлы могут быть открытыми и перекрытыми (не пропускающими жидкость), связи — целыми (пропускающими жидкость) или разорванными. В зависимости от распределения узлов и связей устанавливаются критерии протекания жидкости через такую систему. Подчеркнем, что теория базируется на хаотическом распределении узлов или связей.

В рассматриваемой задаче имеем дело с черными узлами (спины S_3 с концентрацией $x_3 = (1 + x)/2$), белыми узлами (спины S_4 с концентрацией $x_4 = (1 - 2x)/2$) и дырками (узлы с нулевым спином и концентрацией x_0). Ближайшие соседние узлы (спи-

ны) связаны обменными взаимодействиями $J_{34} > 0$, $J_{33} < 0$, $J_{44} > 0$. Считаем, что в основном состоянии спины в узлах ориентированы либо «вверх», либо «вниз». Под протеканием будем подразумевать установление дальнего магнитного порядка по обменным связям. Существенно неравенство (3), согласно которому спины черно-белой пары всегда параллельны (оба «вверх» или оба «вниз»).

Обратимся к проблеме протекания по хаотически распределенным связям. Пусть y — доля (концентрация) целых связей, а все узлы пропускают жидкость. Протекание по связям возникает, если $y > y_c$, где y_c — пороговая концентрация. Для простой кубической решетки (ПКР) $y_c \approx 0,25$. Вероятность протекания или плотность бесконечного кластера описывается функцией $P_b(y) \equiv P(y)$, где индекс b указывает на то, что рассматривается задача связей. Графики этих функций для различных решеток приведены в [5]. Отметим, что в ПКР вероятность $P(y) \approx 1$ при $y \geq 0,5$.

Рассмотрим возможность протекания по черно-белым связям J_{34} , концентрация которых равна $y_{34}(x)$. Поскольку такие связи являются сильными и ферромагнитными, то они играют роль целых связей. При $y_{34} > y_c$ протекание по связям приводит к возникновению бесконечного черно-белого кластера со спинами «вверх», т.е. к дальнему ферромагнитному порядку. Другие связи (3–3 и 4–4) в силу неравенства $J_{34} \gg |J_{ii}|$ не влияют на формирование бесконечного ферромагнитного кластера, а внекластерные спины «подстраиваются» к глобальному ферромагнитному «каркасу».

Концентрации хаотически распределенных связей описываются соотношениями (5). Из уравнения $y_{34}(x) = y_c = 0,25$ находим критическую концентрацию легирования $x_{cr} \approx 0,31$, ниже которой существует бесконечный ферромагнитный кластер из чередующихся спинов S_3, S_4 с сильными связями J_{34} . Плотность такого бесконечного кластера описывается функцией $P(y_{34})$, которая имеет смысл вероятности реализации ферромагнитного состояния. Качественный вид этой функции в пересчете на концентрацию легирования x приведен на рис. 3

Общая структура бесконечного кластера (БК) описана в [5]. Следует отметить, что в рассматриваемом случае даже при $x \rightarrow 0$, когда $P(x) \rightarrow 1$, только половина всех связей ($y_{34} \rightarrow 1/2$) участвует в формировании БК. Что же происходит с остальными связями? По-видимому, белые узлы с ферромагнитными связями $J_{44} > 0$ присоединяются к БК, так что связи 4–4 являются нормальными ($g \rightarrow 0$). Концентрация $y_{33}(x) \geq 1/4$ при любых x , т.е. всегда выше перколяционного порога по связям. Однако дальний антиферромагнитный порядок по этим связям (и черным узлам) в области $x < x_{cr}$ не формируется, так как все черные

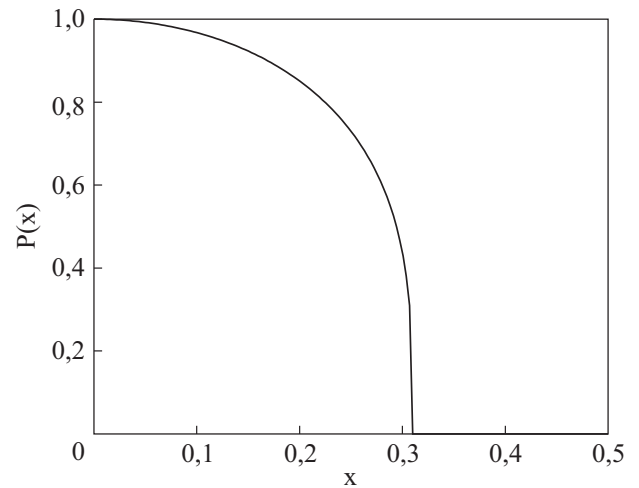


Рис. 3. Плотность бесконечного ферромагнитного кластера $P(x)$ по связям 3–4 в зависимости от концентрации легирования x ; такой кластер существует при $x < x_{cr} \approx 0,31$.

узлы, принадлежащие БК, имеют спины «вверх», и остальным черным узлам не всегда удается антиферромагнитно подстроиться к ним. Образуются конечные скопления (цепочки и кластеры) из антиферромагнитно-упорядоченных черных узлов, но некоторая доля связей 3–3 оказывается фрустрированной.

На качественном уровне возникает следующая картина спиновых конфигураций системы в зависимости от концентрации легирования x . Выделим три области:

- I. $0 \leq x \leq x_{cr}$, II. $x_{cr} < x < 0,5$, III. Окрестность $x \rightarrow 0,5$.

Область I — это концентрационная область ферромагнитного состояния. В ней существует бесконечный ферромагнитный кластер из сильных связей $J_{34} > 0$ между черными и белыми узлами и присоединенных к нему белых узлов со связями $J_{44} > 0$ (все эти спины ориентированы «вверх»). В порах этого кластера находятся черные узлы, которым энергетически выгодно ориентироваться антипараллельно относительно друг друга ($J_{33} < 0$), однако такое упорядочение имеет место только для конечных черных кластеров. С увеличением концентрации легирования ферромагнитный БК становится все более «рыхлым», намагниченность системы уменьшается пропорционально $P(x)$ и в критической точке x_{cr} исчезает.

Область II — это область кластерного спинового стекла. В области II существуют конечные многоцентровые ферромагнитные (Ф) кластеры, сформированные из черно-белых узлов с сильными связями J_{34} . Они «погружены» в подсистему из черных узлов, концентрация связей в которой выше порога протекания. Соседние Ф кластеры благодаря антиферромагнитным связям J_{33} преимущественно ориентируются антипараллельно. Тогда в среднем числа Ф кластеров

со спинами «вверх» и «вниз» одинаковы, равны в среднем и числа спинов «вверх» и «вниз» в этих кластерах. Общая намагниченность системы равна нулю. Таким образом, мы имеем дело со спиновым расслоением или с кластерным спиновым стеклом. С увеличением концентрации x размеры Φ кластеров уменьшаются, а связность подсистемы из черных узлов по антиферромагнитным (АФ) связям увеличивается. Фактически возникает протекание по АФ связям ($y_{33}(x) > y_c = 0,25$), что соответствует возникновению бесконечного АФ кластера или АФ матрицы.

В области III в АФ матрице остаются изолированные элементарные Φ кластеры (белый узел, окруженный БС из черных узлов со связями J_{34}). Спин белого узла в таких кластерах подстраивается к окружению, и по-прежнему число кластеров со спинами «вверх» и «вниз» одинаково. В пределе $x = 0,5$ имеем антиферромагнитное состояние, в котором 7/16 связей оборваны из-за наличия диамагнитных узлов.

5. Оценка температуры фазового перехода

Нами рассмотрено основное состояние системы ($T = 0$) в зависимости от концентрации легирования. Для любого типа распределения необходимо оценить ту критическую температуру $T_{cr}(x)$, выше которой система переходит в парамагнитную фазу, когда температурное среднее любого спина $\langle S_i^z \rangle = 0$. Для «шахматного» распределения эта температура является температурой Кюри, для хаотического распределения в области I ($0 \leq x < x_{cr}$) она также является температурой Кюри, в области III — температурой Нееля.

Оценку температуры фазового перехода проведем в приближении молекулярного поля. Температурная зависимость среднего значения z -компоненты спина на узле описывается функцией Бриллюэна

$$\langle S_i^z \rangle = S_i B_{S_i}(S_i H_i / \Theta),$$

где H_i — молекулярное поле в энергетических единицах для i -го сорта спинов, $\Theta = k_B T$. Проведем вычисления для хаотического и «шахматного» распределений.

5.1. Критическая температура при хаотическом распределении

Конфигурационное усреднение. Поскольку узлы и связи распределены хаотически, для вычисления средних молекулярных полей (МП) необходимо провести конфигурационное усреднение. Молекулярное поле формируется ближайшим окружением.

Рассмотрим одну из возможных реализаций распределения при фиксированной концентрации x . Любой узел имеет z БС. Некоторый черный узел (S_3) в общем случае имеет в своем ближайшем окружении

z_{33} черных узлов, z_{34} белых узлов и z_{30} дырок, причем всегда $z_{33} + z_{34} + z_{30} = z$. Проведем «сканирование» по всем черным узлам и в результате такого конфигурационного усреднения найдем средние значения \bar{z}_{33} , \bar{z}_{34} , \bar{z}_{30} , при этом $\bar{z}_{33}(x) + \bar{z}_{34}(x) + \bar{z}_{30}(x) = z$. Аналогично проводится сканирование по всем белым узлам (S_4), и в результате находим средние характеристики ближайшего окружения белого узла \bar{z}_{43} , \bar{z}_{44} , \bar{z}_{40} с тем же общим свойством $\bar{z}_{43} + \bar{z}_{44} + \bar{z}_{40} = z$.

Полное число связей $N_{34} = N_{43}$ можно вычислить разными способами. С одной стороны, $N_{34} = \bar{z}_{34} N_3$ при сканировании по черным узлам S_3 . Переходя в этом соотношении к концентрации связей, имеем $y_{34} = \bar{z}_{34} N_3 / N_b = 2(\bar{z}_{34} / z) x_3$. При хаотическом распределении связей $y_{34} = 2x_3 x_4$, поэтому $\bar{z}_{34} / z = x_4$, т.е. черный узел (3) «видит» белое окружение (4) через концентрацию x_4 . При сканировании по белым узлам $N_{34} = \bar{z}_{43} N_4$, $y_{34} = \bar{z}_{43} N_4 / N_b = 2(\bar{z}_{43} / z) x_4$ и, следовательно, $\bar{z}_{43} / z = x_3$, т.е. белый узел (4) «видит» черное окружение (3) через концентрацию x_3 . Таким образом, при хаотическом распределении получаем средние характеристики ближайшего окружения:

для белых узлов (4)

$$\bar{z}_{43} / z = x_3, \bar{z}_{44} / z = x_4, \bar{z}_{40} / z = x_0, \quad (14)$$

для черных узлов (3)

$$\bar{z}_{34} / z = x_4, \bar{z}_{33} / z = x_3, \bar{z}_{30} / z = x_0, \quad (15)$$

где концентрации определены соотношениями (2), причем $x_3 + x_4 + x_0 = 1$.

Средние молекулярные поля. Для двух типов спинов (узлов) введем средние МП (для спинов «вверх» эти поля положительны, для спинов «вниз» — отрицательны). Среднее МП для белого узла со спином S_4 «вверх»

$$\begin{aligned} \bar{H}_4^\uparrow &= \bar{z}_{43} J_{43} \langle S_3^z \rangle + \bar{z}_{44} J_{44} \langle S_4^z \rangle = \\ &= z J_{34} \left[\frac{\bar{z}_{43}}{z} m + \frac{\bar{z}_{44}}{z} \beta \sigma \right] \equiv z J_{34} h_4^\uparrow, \end{aligned} \quad (16)$$

где $\langle S_3^z \rangle = m \geq 0$, $\langle S_4^z \rangle = \sigma \geq 0$ означают направление спинов «вверх» и $\beta = J_{44} / J_{34}$. Черные узлы (S_3), контактирующие с белыми узлами со спином «вверх» посредством сильных связей J_{34} , также ориентируются «вверх», и их среднее МП равно

$$\begin{aligned} \bar{H}_3^\uparrow &= \bar{z}_{34} J_{34} \langle S_4^z \rangle + \bar{z}_{33} J_{33} \langle S_3^z \rangle = \bar{z}_{34} J_{34} \langle S_4^z \rangle + \\ &+ \bar{z}_{33} (-|J_{33}|)(-m) = z J_{34} \left[\frac{\bar{z}_{34}}{z} \sigma + \frac{\bar{z}_{33}}{z} \alpha m \right] \equiv z J_{34} h_3^\uparrow, \end{aligned} \quad (17)$$

где $(-m)$ означает направление спина «вниз» для черного узла и $\alpha = |J_{33}| / J_{34}$. Здесь предполагается, что

фрустрации в подсистеме черных спинов отсутствуют. В областях II и III подсистемы спинов «вверх» и «вниз» эквивалентны, поэтому $h_4^\uparrow = -h_4^\downarrow$, $h_3^\uparrow = -h_3^\downarrow$.

В приближении МП имеем температурное поведение средних значений z -компонент спинов

$$\begin{aligned} \langle S_4^z \rangle &\equiv \sigma = S_4 B_{S_4} (S_4 \bar{H}_4^\uparrow / \Theta) = S_4 B_{S_4} (S_4 h_4^\uparrow / \tau), \\ \langle S_3^z \rangle &\equiv m = S_3 B_{S_3} (S_3 \bar{H}_3^\uparrow / \Theta) = S_3 B_{S_3} (S_3 h_3^\uparrow / \tau), \end{aligned} \quad (18)$$

где введена безразмерная температура $\tau = \Theta / zJ_{34}$. Система уравнений (18) записана для спинов «вверх». Точно такая же система уравнений имеет место для спинов «вниз», и полная намагниченность равна нулю.

Критическая температура. В высокотемпературном пределе, когда аргументы функций Бриллюэна много меньше единицы, из (18) приближенно получаем

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{\tau_4}{\tau} h_4^\uparrow = \frac{\tau_4}{\tau} \left[\frac{\bar{z}_{43}}{z} m + \frac{\bar{z}_{44}}{z} \beta \sigma \right] = \frac{\tau_4}{\tau} [x_3 m + x_4 \beta \sigma], \\ m &= \frac{\tau_3}{\tau} h_3^\uparrow = \frac{\tau_3}{\tau} \left[\frac{\bar{z}_{34}}{z} \sigma + \frac{\bar{z}_{33}}{z} \alpha m \right] = \frac{\tau_3}{\tau} [x_4 \sigma + x_3 m], \\ \tau_4 &= \frac{S_4(S_4 + 1)}{3} = \frac{2}{3}, \quad \tau_3 = \frac{S_3(S_3 + 1)}{3} = \frac{5}{4}, \end{aligned} \quad (19)$$

где использованы соотношения (14) и (15). Эту систему уравнений запишем в стандартном виде

$$\begin{cases} (\tau - \tau_4 x_4 \beta) \sigma - \tau_4 x_3 m = 0, \\ -\tau_3 x_4 \sigma + (\tau - \tau_3 x_3 \alpha) m = 0. \end{cases} \quad (20)$$

При $\tau \rightarrow \tau_{cr}$ средние $\sigma(\tau) \rightarrow 0$, $m(\tau) \rightarrow 0$. Из равенства нулю детерминанта системы (20) находим

$$\tau_{cr}(x) = \frac{\Theta_{cr}(x)}{zJ_{34}} = \frac{1}{2} \left[A(x) + \sqrt{A^2(x) + 4\tau_3\tau_4 x_3 x_4 (1 - \alpha\beta)} \right], \quad (21)$$

$$A(x) = \tau_3 x_3 \alpha + \tau_4 x_4 \beta.$$

Обсудим предел $x = 1/2$, когда $x_4 = 0$, $x_3 = 3/4$. Тогда $\tau_{cr}(1/2) = \alpha\tau_3 x_3$ или $\Theta_{cr}(1/2) = \tau_3 |J_{33}| (3/4)z$. Это состояние является антиферромагнетиком с «дырками», и критическая температура есть температура Нееля. Действительно, в идеальном АФ (ПК решетка, $z = 6$) с обменными связями $J_{33} < 0$ между ближайшими соседними спинами величины S_3 температура Нееля в приближении молекулярного поля равна $\Theta_N = k_B T_N = \tau_3 z |J_{33}|$. В предельном состоянии рассматриваемой системы ($x = 1/2$) концентрация черных узлов со спином $S_3 = 3/2$ равна $x_3 = 3/4$, а концентрация дырок $x_0 = 1/4$. Дырки распределены хаотически и равновероятно попадают в каждую подрешетку. Каждая дырка окружена z разорванными связями. Концентрация целых связей $y_{33} = 9/16$. Среднее число эффективных связей для каждого спи-

на $\bar{z}_{33} = z x_3 = (3/4)z = 9/2$. Таким образом, температура Нееля равна

$$\begin{aligned} \Theta_N(x = 1/2) &= \tau_3 \bar{z}_{33} |J_{33}| = \tau_3 (3/4)z |J_{33}|, \\ \tau_3 &= \frac{1}{3} S_3 (S_3 + 1), \end{aligned} \quad (22)$$

что совпадает с пределом $\Theta_{cr}(1/2)$.

Как описать критическую температуру в ферромагнитной области I с преимущественным направлением спинов «вверх»? Необходимо отметить, что используемое приближение МП обладает целым рядом недостатков: оно не «чувствует» ни размерности системы, ни пространственных корреляций. Оно отражает только среднее ближайшее окружение спина. В этом плане МП спина, принадлежащего бесконечному ферромагнитному кластеру, и МП спина в конечном кластере в среднем будут одинаковыми при фиксированной концентрации x и процедуре конфигурационного усреднения. Молекулярные поля для спинов «вверх» и «вниз» в среднем равны по абсолютной величине. Вследствие этого результат (21) можно распространить на всю концентрационную область. Тогда в ферромагнитной области критическая температура является температурой Кюри.

5.2. Критическая температура при «шахматном» распределении узлов

Показано, что при «шахматном» распределении система представляет собой эффективный ферромагнетик и критическая температура есть температура Кюри.

В системе имеется три группы спинов: белые узлы с концентрацией x_4 со спином «вверх» $\langle S_4^z \rangle = \sigma \geq 0$, черные узлы с концентрацией x_3^\uparrow со спином «вверх» $\langle S_3^z \rangle^\uparrow = m^\uparrow \geq 0$ и черные узлы с концентрацией x_3^\downarrow и спином «вниз» $\langle S_3^z \rangle^\downarrow = -m^\downarrow$ ($m^\downarrow \geq 0$). Проведем конфигурационное усреднение по этим группам. В соответствии со спецификой распределения белый узел всегда окружен черными узлами со спинами «вверх» и находится в молекулярном поле

$$H_4^\uparrow = zJ_{34} m^\uparrow \equiv zJ_{34} h_4^\uparrow; \quad (23)$$

черные узлы со спином «вниз» всегда окружены черными узлами со спином «вверх» и находятся в молекулярном поле

$$H_3^\downarrow = -z|J_{33}| m^\uparrow = -zJ_{34} h_3^\downarrow, \quad h_3^\downarrow = \alpha m^\uparrow; \quad (24)$$

черные узлы со спином «вверх» находятся в молекулярном поле

$$\begin{aligned} \bar{H}_3^\uparrow &= \bar{z}_{34} J_{34} \sigma + \bar{z}_{33} |J_{33}| m^\downarrow = zJ_{34} h_3^\uparrow, \\ h_3^\uparrow &= W_{34} \sigma + \alpha W_{33} m^\downarrow, \end{aligned} \quad (25)$$

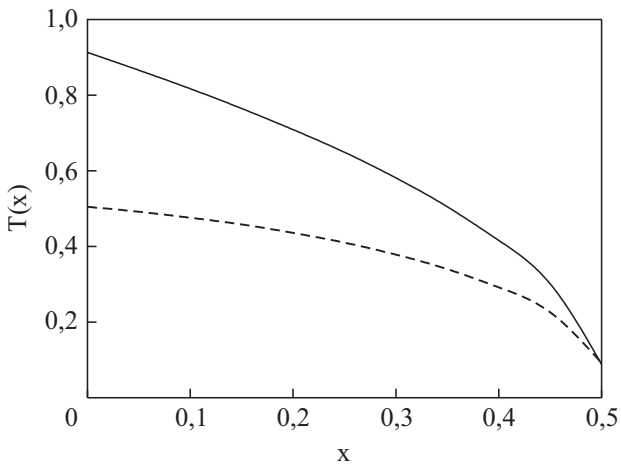


Рис. 4. Критическая температура перехода системы в парамагнитное состояние (в относительных единицах) в зависимости от концентрации легирования x при «шахматном» распределении (верхняя кривая) и при хаотическом распределении (нижняя кривая); $\alpha = \beta = 0,1$.

где $W_{34} = \bar{z}_{34} / z = 1 - 2x$, $W_{33} = \bar{z}_{33} / z = x$. Температурная зависимость средних σ , m_{\downarrow} , m_{\uparrow} описывается функциями Бриллюэна. В высокотемпературном пределе имеем систему уравнений (используются обозначения предыдущего раздела)

$$\begin{cases} \sigma = \frac{\tau_4}{\tau} h_4^{\uparrow} = \frac{\tau_4}{\tau} m_{\uparrow}, \\ m_{\downarrow} = \frac{\tau_3}{\tau} h_3^{\downarrow} = \frac{\tau_3}{\tau} \alpha m_{\uparrow}, \\ m_{\uparrow} = \frac{\tau_3}{\tau} h_3^{\uparrow} = \frac{\tau_3}{\tau} (W_{34}\sigma + W_{33}\alpha m_{\downarrow}). \end{cases} \quad (26)$$

Из равенства нулю детерминанта этой системы находим температуру Кюри τ_C :

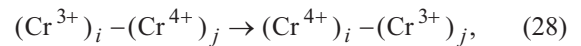
$$\begin{aligned} \tau_C(x) &= \sqrt{\tau_3 \tau_4 W_{34}(x) + \alpha^2 \tau_3^2 W_{33}(x)} = \\ &= \sqrt{\tau_3 \tau_4 (1 - 2x) + \alpha^2 \tau_3^2 x}. \end{aligned} \quad (27)$$

Концентрационная зависимость критической температуры при хаотическом и «шахматном» распределении узлов представлена на рис. 4. Можно сопоставить энергию основного состояния (рис. 2) и критическую температуру (рис. 4). В обоих случаях главную роль играют сильные ферромагнитные связи J_{34} и только при $x \rightarrow 1/2$, когда их концентрация стремится к нулю, вступают в игру слабые антиферромагнитные связи J_{33} . В использованном приближении МП концентрационный фазовый переход из ферромагнитного состояния в состояние со спиновым расслоением (при $x = x_{cr} \approx 0,3$) не отражается. Его особенности, по всей видимости, могут быть описаны в рамках более строгой теории.

6. Механизм проводимости

Выше была рассмотрена модель локализованных спинов. Из эксперимента известно, что система обладает металлической проводимостью при концентрациях $x < 0,3$. Ниже обсуждается механизм проводимости в неупорядоченной системе из черных (спины S_3) и белых (спины S_4) узлов.

Катион $Cr^{3+} (t_{2g}^3)$ со спином $S_3 = 3/2$ имеет «лишний» электрон по сравнению с катионом $Cr^{4+} (t_{2g}^2)$ со спином $S_4 = 1$. Этот электрон является носителем тока. Если имеется пара $Cr^{3+} - Cr^{4+}$, то через промежуточный анион осуществляется реакция перезарядки



в результате которой электрон перемещается из узла i в узел j . Реакция (28) возможна при параллельной ориентации обоих спинов и хорошо известна как механизм двойного обмена [1,6,7]. Фактически в ферромагнитной паре черный узел (S_3) и белый узел (S_4) поменялись местами.

Металлическое ферромагнитное состояние

Традиционное рассмотрение двойного обмена заключается в следующем. Пусть имеется цепочка (или решетка) из белых узлов. По ней беспрепятственно может распространяться «лишний» электрон со спином «вверх», если все спины белых узлов упорядочены ферромагнитно. Понижение энергии системы за счет такого движения стабилизирует ферромагнитное упорядочение спинов. Более того, если даже отсутствует «затравочное» J_{44} обменное взаимодействие между спинами, то ферромагнитное упорядочение системы возникает за счет кинетического эффекта. Реальный перенос электрона от узла к узлу должен приводить (при определенных условиях) к металлическим свойствам системы — формированию не полностью заполненной энергетической зоны. В принятой терминологии черный узел может распространяться (путем последовательных перескоков) по ферромагнитно-упорядоченной совокупности из белых узлов.

Для описания состояний и переходов между ними удобно использовать операторы Хаббарда X_i^{pq} , где q — начальное состояние на узле, p — конечное. Введем диагональные операторы, соответствующие возможным состояниям на произвольном узле i решетки: X_i^{00} — состояние узла со спином «вверх» без носителя (белый узел), X_i^{11} — состояние узла с носителем со спином «вверх» (черный узел). Перескоки носителей, обусловленные механизмом ДО, возможны только на соседние пустые (белые) узлы. Их совокупность описывается гамильтонианом

$$H_{\text{kin}} = -t \sum_{i,\Delta} X_i^{10} X_{i+\Delta}^{01}, \quad (29)$$

где t — интеграл перескока электрона, Δ — векторы, соединяющие z ближайших соседей. Оператор $X_i^{10} X_{i+\Delta}^{01}$ описывает перескок носителя с узла $(i + \Delta)$ на узел i . Такая система является дихотомической, ибо на узле возможны только два состояния; это обстоятельство отражается условием полноты: $X_i^{00} + X_i^{11} = 1$. В этом случае операторы переходов являются чисто фермиевскими $X_i^{10} = c_i^+$, $X_i^{01} = c_i$. Оператор числа носителей равен

$$\hat{N}_{el} = \sum_i X_i^{11} = \sum_i c_i^+ c_i. \quad (30)$$

Его среднее значение задает концентрацию носителей или концентрацию черных узлов $\langle \hat{N}_{el} \rangle / N \equiv n = x_3$.

В трансляционно-инвариантной системе (идеальная решетка с заданной концентрацией носителей) возможно фурье-преобразование операторов. В результате система описывается как идеальный газ фермионов с законом дисперсии

$$E(\mathbf{k}) = -W\gamma_{\mathbf{k}}, \quad W = zt, \quad \gamma_{\mathbf{k}} = (1/z) \sum_{\Delta} \exp(i\mathbf{k}\Delta), \quad (31)$$

где W — полуширина электронной энергетической зоны. Поскольку носителями являются электроны только со спином «вверх», то такая система называется ферромагнитным половинным металлом. Заполнение зоны, уровень Ферми и энергия носителей определяются через заданную концентрацию носителей (при $n = 1/2$ зона заполнена наполовину). Пусть $D(E)$ — плотность состояний для одного направления спина, соответствующая закону дисперсии $E(\mathbf{k})$. Тогда

$$n = \int_{-W}^{\mu} D(E) dE, \quad \varepsilon_{\text{kin}} = \int_{-W}^{\mu} E D(E) dE, \quad \int_{-W}^W D(E) dE = 1, \quad (32)$$

где μ — химический потенциал (уровень Ферми), ε_{kin} — кинетическая энергия на узел решетки. Для оценок можно воспользоваться моделью с прямоугольной плотностью состояний $D(E) = 1/2W$ и тогда

$$\varepsilon_{\text{kin}} = -Wn(1-n). \quad (33)$$

Обратимся теперь к рассматриваемой системе. При отсутствии легирования ($x = 0$) имеем описанную выше идеальную ситуацию, если все белые и черные узлы (носители) имеют спины «вверх». Отметим, что формирование металлического состояния не зависит от первоначального характера распределения узлов. В результате многочисленных перескоков состояния белых и черных узлов перемешиваются, так что в среднем конфигурация системы, скорее, является хаоти-

ческой (состояние носителя «размазывается» по всей решетке).

При легировании трансляционная инвариантность системы нарушается. С одной стороны, появляются диамагнитные узлы (дырки), с другой, — число белых узлов, на которые могут перескакивать носители, уменьшается. В результате эффективность перескоков уменьшается. Локально перенос носителя на соседний белый узел всегда возможен, если их спины параллельны. Однако, чтобы возникла проводимость, необходимо протекание носителей по всей решетке. Такие процессы фактически происходят только в пределах бесконечного ферромагнитного кластера. Его плотность $P(x)$ убывает с ростом легирования (см. рис. 3). Можно предположить, что эффективная полуширина электронной зоны

$$W_{\text{eff}}(x) = P(x)W \quad (34)$$

обращается в нуль при $x \geq x_{\text{cr}}$ и проводимость исчезает. Как было описано в разд. 4, в этой области возникает спиновое расслоение с образованием конечных ферромагнитных кластеров со спинами «вверх» и «вниз». Таким образом, в рамках данной модели ферромагнитное состояние является металлическим, а переход в состояние спинового расслоения (при $x \geq x_{\text{cr}} \approx 0,31$) одновременно является переходом в непроводящее (полупроводниковое или диэлектрическое) состояние.

Сопоставление описаний локализация–коллективизация

Исходным пунктом описания системы являлось приближение локализованных спинов (S_3, S_4), соответствующим образом распределенных по решетке с концентрациями x_3, x_4 . Были введены статические обменные параметры между БС: $J_{33} < 0, J_{44} > 0, J_{34} > 0$, причем постулировано, что $J_{34} \gg |J_{ii}|$. На этом пути проанализированы спиновые состояния системы и проведена (в приближении МП) оценка температуры перехода в парамагнитное состояние. Отметим, что в работе [8] обмен 3–4 описан чисто статически через соответствующий спиновый гамильтониан.

В действительности между ферромагнитно-упорядоченными спинами 3 и 4 (оба «вверх» или оба «вниз») может осуществляться двойной обмен с переносом электрона, в результате чего узлы (состояния) меняются местами. Происходит перемешивание состояний на таких черно-белых связях, и их распределение становится в среднем хаотическим, а состояние системы — металлическим. Можно предположить, что полная кинетическая энергия носителей равна

полной обменной энергии на связях 3–4, т.е. $E_{\text{kin}} \approx E_{\text{ex}}^{(34)}$ или

$$-NWn(1-n) \approx -\frac{1}{2} zNJ_{34}S_3S_4y_{34}. \quad (35)$$

При $x=0$ имеем $n=x_3=1/2$, $y_{34}=1/2$ и тогда из (35) следует $t \approx S_3S_4J_{34}$, т.е. введенный параметр обмена J_{34} имеет тот же порядок величины, что и интеграл переноса $t \sim 0,01$ эВ в механизме двойного обмена.

7. Заключение

Рассмотрена решеточная модель твердых растворов $\text{Cr}_{1+x}^{3+}\text{Cr}_{1-2x}^{4+}\text{Sb}_x^{5+}$ с магнитными катионами Cr^{3+} , Cr^{4+} и диамагнитной сурьмой Sb^{5+} , где концентрация легирования x может изменяться в пределах $0 \leq x \leq 0,5$. По сравнению с общей формульной единицей легированной шпинели (1) фактически рассмотрена только одна подрешетка. Постулировано, что между магнитоактивными катионами осуществляется косвенный обмен через промежуточные немагнитные анионы: двойной обмен с параметром $J_{34} > 0$ между парами $\text{Cr}^{3+} - \text{Cr}^{4+}$ и суперобмен между катионами одинаковой валентности $J_{44} > 0$, $J_{33} < 0$. Для предложенной модели существенно, что ферромагнитный двойной обмен является сильным, т.е. $J_{34} \gg J_{44}$, $J_{34} \gg |J_{33}|$.

При хаотическом распределении катионов для анализа спиновых конфигураций системы использованы идеи теории протекания. Под протеканием по обменным связям между ближайшими соседями мы подразумеваем установление дальнего магнитного порядка в системе. Ферромагнитный дальний порядок по связям J_{34} существует при $x \leq 0,3$. Следует подчеркнуть, что в геометрическом аспекте имеется протекание и по катионам Cr^{3+} (по узлам с концентрацией x_3), и по связям $\text{Cr}^{3+} - \text{Cr}^{3+}$ во всем диапазоне легирования. Однако протекание как установление дальнего антиферромагнитного порядка по относительно слабым связям $J_{33} < 0$ реализуется только после разрушения ферромагнетизма в области концентраций легирования $x \geq 0,4$. Существенно, что «слабые» связи $J_{33} < 0$ обеспечивают при $x > 0,3$ спиновое расслоение или состояние типа кластерного спинового стекла [4].

Металлические свойства ферромагнитного состояния мы связали с наличием двойного обмена в бесконечном кластере $\text{Cr}^{3+} - \text{Cr}^{4+}$. В пределе $x \ll 0,5$ система представляет собой половинный ферромагнитный металл. Требуется более детальная теоретическая разработка модели электропроводности в такой системе при всех допустимых концентрациях легирования.

1. Э.Л. Нагаев, *Физика магнитных полупроводников*, Наука, Москва (1979).
2. Л.И. Королева, *Магнитные полупроводники*, МГУ, Москва (2003).
3. К.П. Белов, Т.В. Вировец, Л.И. Королева, М.Х. Машаев, *Письма ЖЭТФ* **64**, 265 (1996).
4. V.M. Novotortsev, V.T. Kalinnikov, and T.G. Aminov, *Rus. J. Inorganic Chem.* **50**, Suppl. 1, 54 (2005).
5. Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос, *Электронные свойства легированных полупроводников*, Наука, Москва (1979).
6. В.М. Локтев, Ю.Г. Погорелов, *ФНТ* **26**, 231 (2000).
7. Ю.А. Изюмов, Ю.Н. Скрыбин, *УФН* **171**, 121 (2001).
8. J. Krok, J. Spalek, S. Juszczak, and J. Warczewski, *Phys. Rev.* **B28**, 6499 (1983).
9. Л.И. Королева, Р.В. Демин, Д. Варчевский, Д. Крок-Ковальский, Т. Мидларз, А. Гилевский, А. Пасина, *Письма ЖЭТФ* **72**, 813 (2000).

The model of phase transitions in copper spinel on Sb alloying

E.V. Kuzmin

The properties of copper spinel $\text{Cu}^{1+}[\text{Cr}_{1+x}^{3+}\text{Cr}_{1-2x}^{4+}\text{Sb}_x^{5+}]\text{S}_4^{2-}$ are studied theoretically within the framework of spin Hamiltonian. Only a cation sublattice B containing the ions of Cr^{3+} ($S_3=3/2$), Cr^{4+} ($S_4=1$) and diamagnetic sites Sb^{5+} ($S=0$) are considered. There are effective exchange interactions between the nearest magnetoactive neighbors across of the intermediate anion: $J_{34} > 0$ (double exchange), $J_{44} > 0$, $J_{33} < 0$ (superexchanges) with $J_{34} \gg |J_{33}|$, J_{44} . At a chaotic ion distribution, the overall physical picture of the system behavior as a function of doping concentration x is as follows. There is an infinite ferromagnetic cluster formed by coupled ions $\text{Cr}^{3+} - \text{Cr}^{4+}$ (percolation through strong ferromagnetic bonds 3–4) in the region $x \leq x_{\text{cr}} \approx 0,3$. At $x > x_{\text{cr}}$ there occurs finite ferromagnetic clusters oriented «up» and «down» and coupled by the antiferromagnetic bonds J_{33} . The total magnetization of the system reduces to zero, a spin separation or a spin-glass state is realized. The percolation through the antiferromagnetic bonds J_{33} appears at $x \rightarrow 0,5$, and practically only simple isolated ferromagnetic clusters persist in the antiferromagnetic matrix. The equal numbers of these clusters are oriented «up» and «down». The saturated compound ($x=0,5$) contains 1/4 holes (diamagnetic sites with broken bonds) and 3/4 Cr^{3+} cations with the antiferromagnetic bonds. The percolation through 3–4 bonds leads not only to a ferromagnetism, but to a metallic state too due to the mechanism of double exchange (the formation of a ferromagnetic half metal). The absence of percolation through 3–4 bonds results in dielectrization. Thus, the alloying of cop-

per spinel with antimony ($0 \leq x \leq 0,5$) causes the concentration phase transitions to occur: the metallic ferromagnet ($x < x_{cr}$) changes into a dielectric with a spin separation ($x_{cr} \approx 0,3$), which becomes an antiferromagnetic dielectric at $x = 0,5$.

PACS: **64.70.-p** Specific phase transitions;
75.30.Kz Magnetic phase boundaries (including magnetic transitions, metamagnetism, etc.);
75.30.Et Exchange and superexchange interactions ;
71.70.Gm Exchange interactions.

Keywords: Copper spinel doped with antimony; localized spin model; indirect exchange; flowing through exchange bonds; spin stratification.