

Магнитные, резонансные и тепловые свойства кристаллов $\text{Fe}_{0.27}\text{Mn}_{0.73}\text{S}$

© Г.М. Абрамова^{*,**}, Г.А. Петраковский^{*,**}, М. Боем^{***}, А.М. Воротинов^{**}, А.В. Карташев^{**}, Д.А. Великанов^{**}, В.В. Соколов^{****}, А.Ю. Пичугин^{****}

* Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

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

*** Институт Лауэ Ланжевена, Гренобль, Франция

**** Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия

E-mail: agm@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 22 апреля 2008 г.)

Представлены результаты исследования монокристаллов $\text{Fe}_{0.27}\text{Mn}_{0.73}\text{S}$. Обнаружен магнитный переход в области 197 К, который сопровождается аномалиями тепловых, электрических и резонансных свойств.

Работа частично поддержана грантом SB RAS-INTAS № 06-1000013-9002.

PACS: 75.50.Pp, 76.30.-v, 75.47.-m

1. Введение

Моносulfид марганца с кубической гранцентрированной решеткой типа NaCl аналогично оксидам NiO и LaMnO_3 относят [1] к мотт-хаббардовским изоляторам (МХИ), в который электронные корреляции играют важную роль в формировании магнитных и электрических свойств [2]. Исследование твердых растворов МХИ позволяет выяснить возможность управления физическими свойствами таких веществ посредством выбора определенного катиона или аниона замещения, приводящего к изменению концентрации свободных электронов. Ранее установлено [3–5], что замещение ионов марганца в моносulfиде марганца ионами железа приводит к существенному понижению (на шесть порядков) величины удельного электросопротивления при комнатной температуре. В настоящей работе представлены результаты экспериментального исследования магнитных, резонансных и тепловых свойств монокристаллов $\text{Fe}_{0.27}\text{Mn}_{0.73}\text{S}$.

2. Образцы и техника эксперимента

Поликристаллический сульфид $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ с составом $x = 0.27$ синтезирован методом сульфидизации из смеси окислов и элементарного железа, взятых в стехиометрическом соотношении. Из полученных порошков в результате спонтанной кристаллизации выращены кристаллы размерами $0.5\text{--}1\text{ см}^3$. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, выполненного на дифрактометре ДРОН в $\text{CuK}\alpha$ -излучении, синтезированные кристаллы $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ имеют ГЦК-структуру типа NaCl, характерную для моносulfида марганца. Катионное замещение сопровождается сжатием решетки и уменьшением параметра от 5.22 \AA ($x = 0$) до 5.17 \AA ($x = 0.27$) [6]. Сопут-

ствующим фаз в пределах погрешности эксперимента не установлено. Мессбауэровские исследования [6] показали отсутствие чистого железа с точностью до 1%. Кристаллы $\text{Fe}_{0.27}\text{Mn}_{0.73}\text{S}$ имеют четкие лауэграммы (рис. 1), измеренные на монокристаллическом дифрактометре (Laue diffractometer OrientExpress, ILL, France). Магнитные свойства измерены на СКВИД-магнитометре в диапазоне температур 4.2–275 К в магнитном поле 100 Ое. Измерения резонансных свойств проведены в диапазоне 77–300 К в магнитном поле 100 Ое. Измерения резонансных свойств проведены в диапазоне 77–300 К на частоте 9.4 GHz на ЭПР-спектрометре. Тепловые свойства измерены методом дифференциального микрокалориметра. Нейтронографические исследования выполнены на порошках, приготовленных из монокристаллов, на

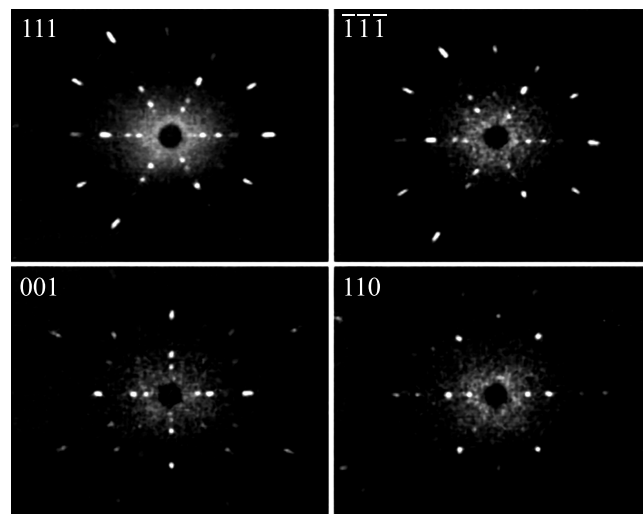


Рис. 1. Магнитная лауэграмма монокристаллов $\text{Fe}_{0.27}\text{Mn}_{0.73}\text{S}$.

дифрактометре D1A в диапазоне температур 2–250 К, длина волны нейтрона 1.91 Å.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Известно, что моносουλфид марганца является антиферромагнитным полупроводником с температурой Нееля 147 К [1,4]. На рис. 2 представлены температурные зависимости магнитной восприимчивости и избыточной теплоемкости для твердого раствора $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ с $x = 0.27$. Тепловая аномалия обнаружена в области 120–200 К с максимумом при $T_i = 170$ К. Энтальпия фазового перехода 184.97 J/mol, изменение энтропии составляет $dS = 0.13087R$, $R = 8.31$ J/(Kmol). Максимум магнитной восприимчивости, указывающий на наличие магнитного перехода, установлен в области $T_N = 190$ К. Критическая температура магнитного перехода в $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ с $x = 0.27$ на $\sim 50^\circ$ выше, чем температура Нееля моносулфида марганца. В отличие от MnS в железозамещенном сульфиде $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$, с $x = 0.27$ в области магнитного перехода наблюдаются скачкообразное изменение магнитной восприимчивости и дополнительная ее аномалия в области низких температур $T = 30$ К. Во всей изученной области температур наблюдается различие в поведении магнитной восприимчивости образцов, измеренной в нулевом (ZFC) и заданном (FC) магнитных полях. Разница в величинах ZFC- и FC-восприимчивостей возрастает с понижением температуры ($T < 190$ К).

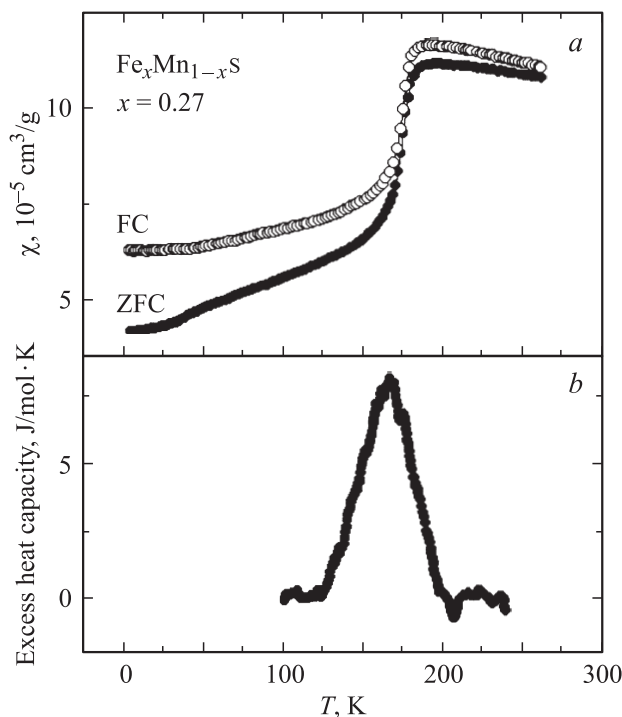


Рис. 2. Температурные зависимости магнитной восприимчивости (a) и избыточной теплоемкости (b) для $\text{Fe}_{0.27}\text{Mn}_{0.73}\text{S}$.

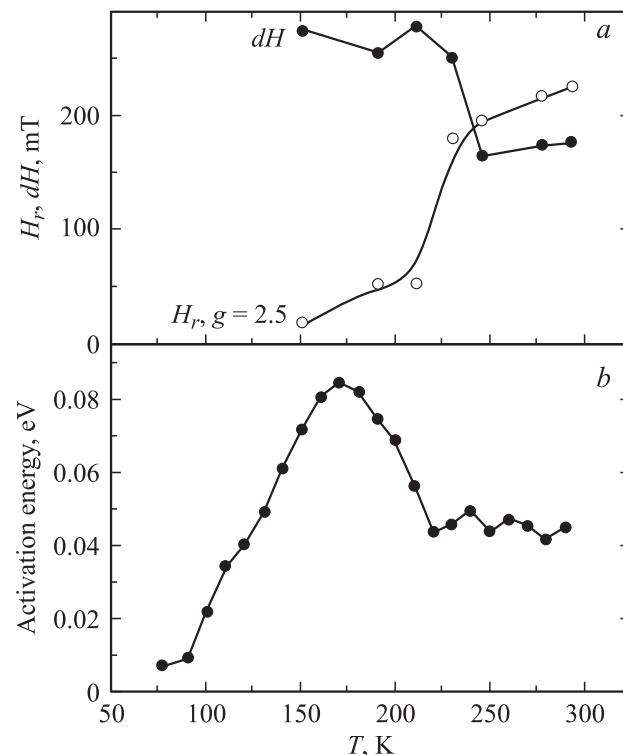


Рис. 3. Температурные зависимости резонансного поля H_r и ширины dH первой линии магнитного резонанса (a) и энергии активации (b) для $\text{Fe}_{0.27}\text{Mn}_{0.73}\text{S}$.

В моносулфиде марганца ионы Mn^{2+} находятся в октаэдрическом анионном окружении. Спектр магнитного резонанса исходного MnS при комнатной температуре содержит одну лоренцеву линию с g -фактором, равным 2 (S^6 -состояние). Резонансное поле этой линии практически не зависит от температуры в диапазоне 160–300 К. Согласно данным мессбауэровских исследований [6], в $\text{Fe}_{0.27}\text{Mn}_{0.73}\text{S}$ ионы Fe^{2+} замещают Mn^{2+} в октаэдрических позициях. На рис. 3 представлены температурные зависимости резонансного поля и ширины линии магнитного резонанса для $\text{Fe}_{0.27}\text{Mn}_{0.73}\text{S}$. Спектр магнитного резонанса твердого раствора $\text{Fe}_{0.27}\text{Mn}_{0.73}\text{S}$ имеет вид широкой линии, которую при 300 К можно описать двумя гауссовскими линиями со значениями резонансного поля $H_{r1} = 2.59$ kOe и $H_{r2} = 1.15$ kOe. Величина g -фактора для первой линии при комнатной температуре составляет 2.5, что значительно больше значения, характерного для двухвалентного иона марганца. При понижении температуры наблюдается уменьшение величин резонансного поля, при этом первая линия сужается и приобретает лоренцеву форму. В области магнитного перехода ширина этой линии возрастает (рис. 3), а величина соответствующего резонансного поля резко понижается. Величина g -фактора для второй линии превышает значение, типичное для Fe^{2+} ($g = 4.2$). При температурах ниже температуры магнитного перехода интенсивность линий магнитного

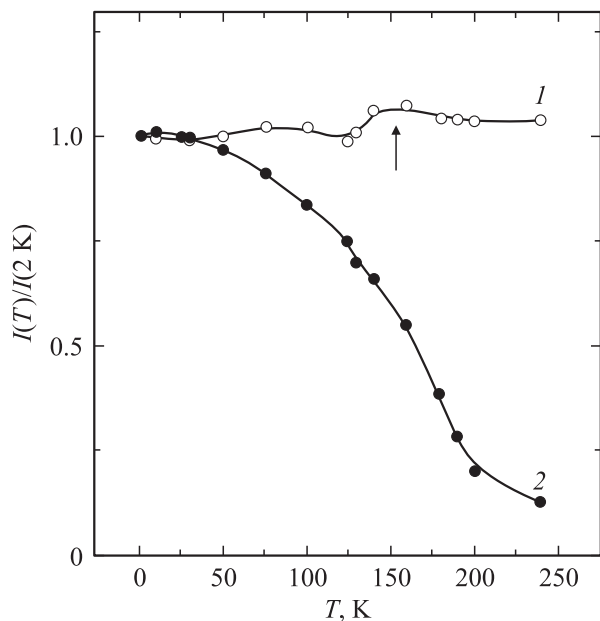


Рис. 4. Температурные зависимости относительной интенсивности ядерного (1) и магнитного (2) рефлексов $\text{Fe}_{0.27}\text{Mn}_{0.73}\text{S}$, измеренные нейтронографическим методом.

резонанса уменьшается, и при $T < 150$ К линии не наблюдаются. Это указывает на установление дальнего магнитного порядка. Учитывая резкое понижение величины удельного электросопротивления для рассматриваемой концентрационной области (для $x = 0.29$ величина электросопротивления равна $0.18 \Omega \cdot \text{cm}$ [5]), можно предположить, что при комнатной температуре вещество представляет собой смесь атомов с делокализованными и локализованными электронами. Измерения электросопротивления кристаллов $\text{Fe}_{0.27}\text{Mn}_{0.73}\text{S}$ показали, что величина удельного электросопротивления при комнатной температуре составляет $3.6 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$, что на два порядка ниже, чем у моносulfида марганца. На рис. 3, *b* показана температурная зависимость энергии активации проводимости E_a . В интервале 210–300 К энергия активации составляет 0.045 eV. В области магнитного перехода (170–210 К) наблюдается достаточно резкое возрастание энергии активации, однако ниже 170 К энергия активации понижается.

На рис. 4 представлены результаты исследования твердого раствора $\text{Fe}_{0.27}\text{Mn}_{0.73}\text{S}$, методом порошковой дифракции нейтронов (порошок приготовлен из блочного монокристалла), показано изменение интенсивностей ядерного (кривая 1) и магнитного (кривая 2) рефлексов. В области тепловой аномалии наблюдается изменение интенсивности ядерного рефлекса, указывающее на искажение решетки. Температура магнитного перехода, найденная нейтронографическим методом, составляет 197 К. Магнитная структура имеет вектор распространения $2\pi(1/2, 1/2, 1/2)$. Обнаружена сопутствующая магнитная фаза с вектором распространения $2\pi(1/3, 1/3, 0)$, природа этой фазы выясняется.

Таким образом, результаты экспериментального исследования монокристаллов $\text{Fe}_{0.27}\text{Mn}_{0.73}\text{S}$ показали, что катионное замещение в системе $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ приводит к существенному повышению температуры магнитного перехода по сравнению с нелегированным моносulfидом марганца. Магнитный переход сопровождается аномалией энергии активации проводимости и тепловой аномалией, наблюдаемой в широком диапазоне температур (до 100 К). Существенное изменение величины резонансного поля и интенсивности ядерных рефлексов $\text{Fe}_{0.27}\text{Mn}_{0.73}\text{S}$ при понижении температуры указывают на возможность искажения решетки в этом веществе, например в результате магнитострикционных процессов.

Список литературы

- [1] Г.В. Лосева, С.В. Овчинников, Г.А. Петраковский. Переход металл-диэлектрик в сульфиды 3d-металлов. Наука, Новосибирск (1983).
- [2] N.F. Mott, E.A. Davis. Electronic processes in non-crystalline materials. Clarendon, Oxford (1979); Mir, M. (1982).
- [3] Г.В. Лосева, Л.И. Рябинкина, С.В. Овчинников. ФТТ **33**, 11, 3420 (1991).
- [4] Г.М. Абрамова, Г.А. Петраковский. Физика низких температур **32**, 8/9, 954 (2006).
- [5] Г.М. Абрамова, Н.В. Волков, Г.А. Петраковский, Е. Мита, О.А. Баюков, Д.А. Великанов, А.М. Воротынов, В.В. Соколов, А.Ф. Бовина. Письма в ЖЭТФ **86**, 6, 427 (2007).
- [6] Г.М. Абрамова, Г.А. Петраковский, О.А. Баюков, В.А. Варнек, В.В. Соколов, А.Ф. Бовина. ФТТ **50**, 2, 229 (2008).