

Переход антиферромагнетик–ферромагнетик в сульфидах марганца $\alpha\text{-Mn}_x\text{S}$

© Г.А. Петраковский, Л.И. Рябинкина, Г.М. Абрамова*, Д.А. Великанов, А.Ф. Бовина

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

* Красноярский государственный университет, 660041 Красноярск, Россия

(Поступила в Редакцию 19 июля 2000 г.)

Синтезированы нестехиометричные моносульфиды марганца $\alpha\text{-Mn}_x\text{S}$ ($1 \leq x \leq 1.25$) и исследованы их кристаллическая структура и магнитные свойства в интервале 4.2–300 К. Соединения имеют гранецентрированную кубическую решетку NaCl. Обнаружено, что увеличение концентрации ионов марганца (x) в антиферромагнитных полупроводниках $\alpha\text{-Mn}_x\text{S}$ приводит к концентрационному ($x_c \sim 1.05$) и температурным ($T_c \sim 50$ К) магнитным переходам из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние при сохранении кубической структуры.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 00-02-81059 Бел 2000а).

Традиционно считается [1,2], что моносульфид марганца, аналогично MnO и NiO является классическим антиферромагнетиком второго типа, магнитная структура которого имеет элементарную ячейку, удвоенную относительно кристаллографической ячейки. Магнитные моменты, обусловленные ионами Mn^{2+} , расположены в плоскостях типа (111) и имеют ферромагнитное упорядочение в плоскости и антиферромагнитное упорядочение между плоскостями. Подобную магнитную структуру имеют окислы редкоземельных металлов со структурой перовскита типа LaMnO_3 [3]. Интерес к моносульфиду марганца возрос, благодаря обнаружению в его твердых растворах $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ колоссального отрицательного магнитосопротивления [4], механизм которого, а также природа ферромагнетизма в настоящее время неясны. Поэтому представляли интерес всесторонние исследования физических свойств моносульфида марганца.

В данной работе представлены результаты температурного исследования структуры (100–300 К) и магнитных свойств (4.2–300 К) сульфидов $\alpha\text{-Mn}_x\text{S}$ ($1.00 \leq x \leq 1.25$). Исследования проведены на монокристаллическом ($x = 1.00$) и поликристаллических ($x = 1.00, 1.05, 1.15, 1.25$) образцах. Технология синтеза поликристаллов описана в работе [5]. Монокристалл $\alpha\text{-Mn}_x\text{S}$ получен сульфидизацией расплава металлического марганца. Рентгено-структурный анализ (РСА) образцов проведен на дифрактометре ДРОН-2.0 в $\text{Cu K}\alpha$ -излучении в области углов скольжения $0\text{--}70^\circ$. Намагниченность образцов измерена в интервале 4.2–300 К в магнитном поле 100 Ое на СКВИД-магнитометре.

Согласно данным РСА, образцы при 300 К имеют характерную для моносульфида марганца ГЦК решетку NaCl. Параметр решетки для монокристалла с $x = 1.00$ равен $a = 5.216$ Å, для поликристалла $a = 5.222$ Å, что близко к данным [2] ($a = 5.22$ Å). При $T \sim 166$ К наблюдается аномалия параметра решетки, подобная наблюдаемой в [2] при 150 К и свидетельствующая о ромбоэдрическом искажении кубической решетки.

С понижением температуры параметр решетки уменьшается (рис. 1, а), при $T < 166$ К наблюдается более резкое его понижение, и в области $100 < T < 122$ К величина параметра решетки практически не зависит от температуры. Результаты исследования кристаллической структуры монокристалла подтверждаются данными оптических измерений этого кристалла [6]. Согласно оптическим данным и результатам вычисления температурного коэффициента расширения, температура структурного перехода в монокристалле моносульфида марганца составляет $T_s = 162 \pm 2$ К. При увеличении концентрации марганца в Mn_xS ($1.00 \leq x \leq 1.25$) при 300 К параметр кубической ячейки для поликристаллических образцов изменяется от 5.222 ($x = 1.00$) до 5.218 Å ($x = 1.25$).

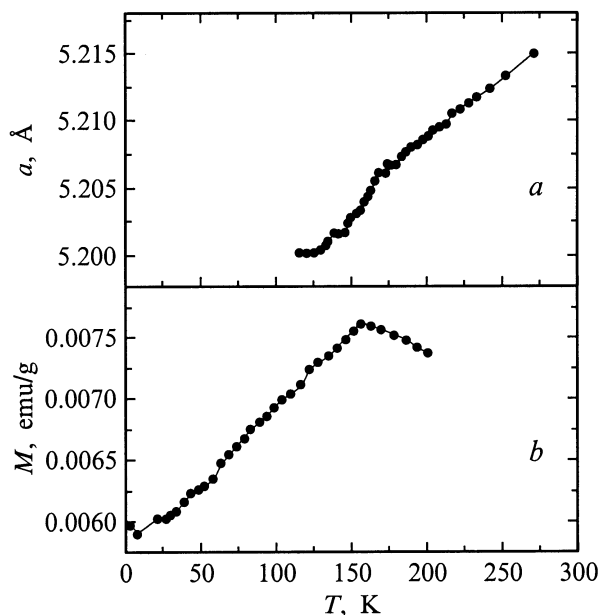


Рис. 1. Температурные зависимости параметра решетки (а) и намагниченности (b) для $\alpha\text{-MnS}$.

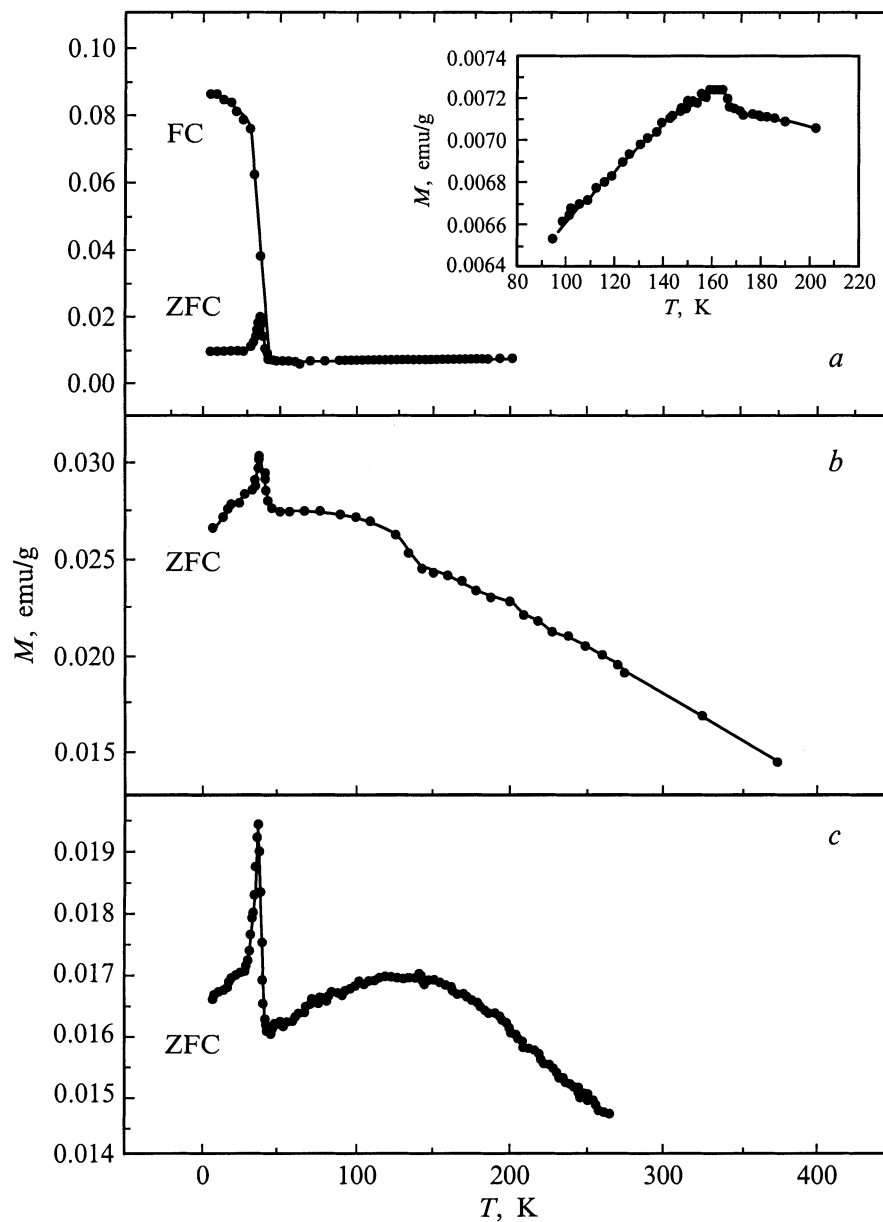


Рис. 2. Температурные зависимости намагниченности для $\alpha\text{-Mn}_x\text{S}$ с составами $x = 1.05$ (a), 1.15 (b), 1.25 (c). На вставке рис. 2, a показана температурная зависимость намагниченности в области 100–200 К для $x = 1.05$.

На рис. 1, b показана температурная зависимость намагниченности монокристалла $\alpha\text{-MnS}$, измеренная в магнитном поле, перпендикулярном плоскости (100). Эта зависимость подобна наблюдаемой в [2] и имеет максимум при $T_N = 157$ К, свидетельствующий о переходе из парамагнитного в антиферромагнитное состояние. Так же как и в монокристалле $\alpha\text{-MnS}$, исследованном в работе [2], в нашем монокристалле переход в антиферромагнитное состояние наблюдается в области существования искаженной NaCl-структуры. Величина магнитной восприимчивости при T_N для $\alpha\text{-MnS}$ составляет $76.2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ ($66.28 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{mol}$), что соответствует известным данным ($63.5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{mol}$ [2]). В области

200–400 К магнитная восприимчивость описывается законом Кюри–Вейсса с парамагнитной температурой Кюри ~ -600 К. На рис. 2, a представлена температурная зависимость намагниченности для сульфида $\alpha\text{-Mn}_x\text{S}$ с составом $x = 1.05$, измеренная в поле 100 Ое. Поведение намагниченности этого образца в интервале 45–270 К подобно поведению намагниченности моносulfида марганца $\alpha\text{-MnS}$. При $T_N = 155$ К наблюдается максимум, свидетельствующий о переходе из парамагнитного в антиферромагнитное состояние. Величина магнитной восприимчивости при температуре Нееля для $x = 1.05$ близка к величине, найденной для $x = 1.00$. В области $T_c \sim 40$ К обнаружен второй магнитный переход, подоб-

ный наблюдаемому в твердом растворе $\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{S}$ [7]. На температурной зависимости ZFC-намагниченности, измеренной при охлаждении образца в нулевом магнитном поле, в области T_c наблюдается резкий пик (эффект Гопкинсона) (рис. 2, *a*). Поведение FC-намагниченности, измеренной при охлаждении образца в магнитном поле ($H = 100$ Ое), характерно для ферромагнетиков и свидетельствует о переходе из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние. Величина ZFC-намагниченности при 4.2 К для этого состава ($x = 1.05$) составляет $95.3 \cdot 10^{-4}$ emu/g.

На рис. 2, *b* представлена температурная зависимость ZFC-намагниченности для сульфида состава $x = 1.15$. Поведение намагниченности этого образца в области 4.2–50 К аналогично наблюдаемому в образце с $x = 1.05$ (рис. 2, *a*). Температура перехода в низкотемпературную ферромагнитную фазу в этом сульфиде составляет $T_c = 45$ К. При $T > T_c$ поведение намагниченности для сульфида состава $x = 1.15$ отличается от предыдущих образцов. С ростом температуры намагниченность падает вплоть до 370 К, имея аномалию при $T = 133$ К. В области 133–370 К закон Кюри–Вейсса, характерный для моносульфида марганца ($x = 1.00$) в парамагнитной области, в образце с $x = 1.15$ не наблюдается. Величина намагниченности при 4.2 К в поле 100 Ое составляет $266.7 \cdot 10^{-4}$ emu/g и на порядок выше, чем у образцов с меньшим содержанием марганца. Температурная зависимость намагниченности сульфида с $x = 1.25$ показана на рис. 2, *c*; она подобна зависимости, наблюдаемой для состава $x = 1.05$.

Сопоставляя полученные результаты с известными данными о проводимости нестехиометричных сульфидов марганца [5], можно отметить, что увеличение намагниченности при 300 К в системе Mn_xS сопровождается металлизацией образцов, при этом величина электросопротивления ρ при 300 К уменьшается на два порядка при изменении x от 1.00 до 1.05. Качественно температурный ход электросопротивления нестехиометричных сульфидов марганца в интервале 77–300 К подобен $\rho(T)$ для моносульфида с $x = 1.00$ и имеет резко выраженный излом в области температур структурного и антиферромагнитного переходов.

Таким образом, обнаружено, что при изменении соотношения ионов Mn/S в моносульфиде марганца наблюдаются концентрационные и температурные магнитные переходы. При комнатной температуре сжатие решетки с увеличением концентрации марганца сопровождается увеличением величины намагниченности на порядок и уменьшением величины электросопротивления на два порядка. Подобная ситуация имеет место в катионзамещенных сульфидах $\text{Me}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ (Me—Cr, Fe) [7]. Подобие концентрационных зависимостей параметра решетки, намагниченности и электросопротивления позволяет предполагать, что механизмы появления ферромагнетизма в сульфидах Mn_xS и $\text{Me}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ могут быть подобными.

Список литературы

- [1] Э.Л. Нагаев. Физика магнитных полупроводников. Наука, М. (1979). 432 с.
- [2] H.H. Heikens, G.A. Wiegers, C.F. van Bruggen. Sol. Stat. Commun. **24**, 3, 205 (1977).
- [3] Э.Л. Нагаев. УФН **166**, 8, 833 (1996).
- [4] Г.А. Петраковский, Л.И. Рябинкина, Г.М. Абрамова, Н.И. Киселев, Д.А. Великанов, А.Ф. Бовина. Письма в ЖЭТФ **69**, 12, 895 (1999).
- [5] Г.В. Лосева, Л.И. Рябинкина, Л.С. Емельянова, А.В. Баранов. ФТТ **22**, 12, 3698 (1980).
- [6] А.В. Малаховский, Т.П. Морозова, В.Н. Заблуда, Л.И. Рябинкина. ФТТ **32**, 4, 1012 (1990).
- [7] Г.А. Петраковский, Л.И. Рябинкина, Д.А. Великанов, С.С. Аплеснин, Г.М. Абрамова, Н.И. Киселев, А.Ф. Бовина. ФТТ **41**, 9, 1660 (1999).