

Теплоемкость и теплопроводность монокристаллов $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$

© Г.М. Абрамова¹, Г.А. Петраковский¹, А.В. Карташев¹, Н.В. Волков¹,
Д.А. Великанов¹, В.В. Соколов², А.Ю. Пичугин²

¹ Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,
Красноярск, Россия

² Институт неорганической химии СО РАН,
Новосибирск, Россия

E-mail: agm@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 12 мая 2010 г.)

Представлены результаты исследования тепловых свойств и теплопроводности монокристаллов однородных твердых растворов $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ с кубической NaCl структурой, полученных при катионном замещении двухвалентных ионов марганца в моносulfиде марганца. Установлены аномалии теплоемкости и теплопроводности в области магнитного перехода. Катионное замещение сопровождается ростом температуры фазового перехода.

1. Введение

Исследование твердых растворов, синтезированных на основе матриц с разными кристаллическими структурами, позволяет выявлять методы управления физическими свойствами вещества, используя катионное (или анионное) замещение атомов матрицы. Наиболее изученными примерами твердых растворов являются оксидные соединения класса перовскитов. В отличие от оксидов магнитные сульфидные соединения благодаря сложности технологии их получения наименее исследованы. Однако полученные в последнее время результаты (см., например, [1]) позволяют рассматривать сульфиды как новый класс веществ, перспективных для практических приложений. Ранее выполненные исследования монокристаллов [2,3] позволили установить, что вещества системы $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ с составами $0 \leq x \leq 0.29$, синтезированные на основе антиферромагнитного полупроводника MnS, являются однофазными твердыми растворами и имеют кубическую NaCl структуру, типичную для альфа-моносulfида марганца. При катионном замещении ионов марганца ионами железа происходит сжатие кубической решетки, которое сопровождается концентрационным электронным переходом с понижением величины электросопротивления на пять порядков в парамагнитном состоянии подобно тому, как это наблюдается в MnS при 300 К под давлением. В настоящей работе представлены результаты исследования тепловых, магнитных свойств и теплопроводности монокристаллов системы $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$, основное внимание уделено изучению тепловых свойств.

2. Образцы и техника эксперимента

Объектами исследования были аттестованные ранее [2] монокристаллы системы $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$. При комнатной температуре вещества имели кубическую структуру NaCl с параметром элементарной ячейки, умень-

шающимся с ростом степени железозамещения от 5.22 \AA ($x = 0$) до 5.17 \AA ($x = 0.29$). Измерения тепловых свойств были выполнены методом дифференциальной калориметрии (DMC) в диапазоне температур 80–300 К на порошках, полученных из монокристаллов. Измерения теплоемкости и теплопроводности монокристаллов проведены на универсальной установке PPMS 9 (Quantum Desing VSA) в диапазоне температур 2–300 К. Измерения магнитной восприимчивости выполнены на СКВИД-магнитометре в интервале 4.2–270 К в магнитном поле 500 Ое.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Результаты исследования магнитных свойств монокристаллов $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ методом СКВИД-магнитометрии показали, что с ростом степени катионного замещения температура Нееля твердого раствора (температура максимума магнитной восприимчивости) возрастает от $T_N = 150 \text{ К}$ для $x = 0$ до $T_N = 198 \text{ К}$ для $x = 0.29$ (рис. 1), что согласуется с результатами нейтронографических исследований [3].

Исследованию тепловых свойств моносulfида марганца в области магнитного перехода посвящены работы [4,5], согласно которым магнитный переход в MnS сопровождается аномалией теплоемкости λ -типа. Температура фазового перехода, найденная авторами работ, составляла 147 К [4] и 152 К [5].

На рис. 2, а представлены результаты наших исследований моносulfида марганца методом дифференциальной калориметрии. Установлено, что температура фазового перехода 144 К, соответствующая температуре максимума аномалии теплоемкости, близка к результатам работы [4]. Аномалия теплоемкости растянута по температуре в интервале 120–152 К. Это свидетельствует о том, что полностью упорядоченное состояние MnS имеет место при температурах ниже 120 К. Относи-

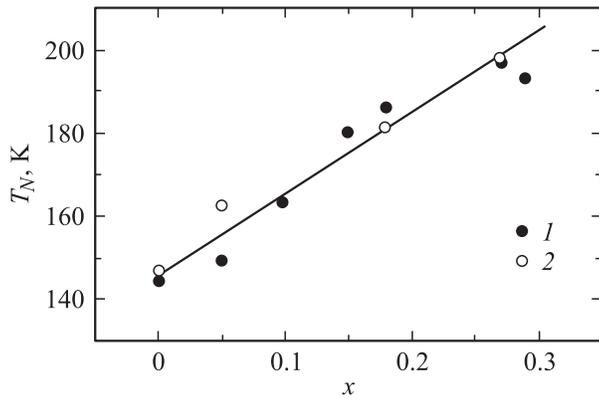


Рис. 1. Концентрационная зависимость температуры магнитного перехода для монокристалла $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$. 1 — результаты исследования магнитных свойств методом СКВИД-магнитометрии, 2 — результаты работы [3], полученные нейтронографическим методом.

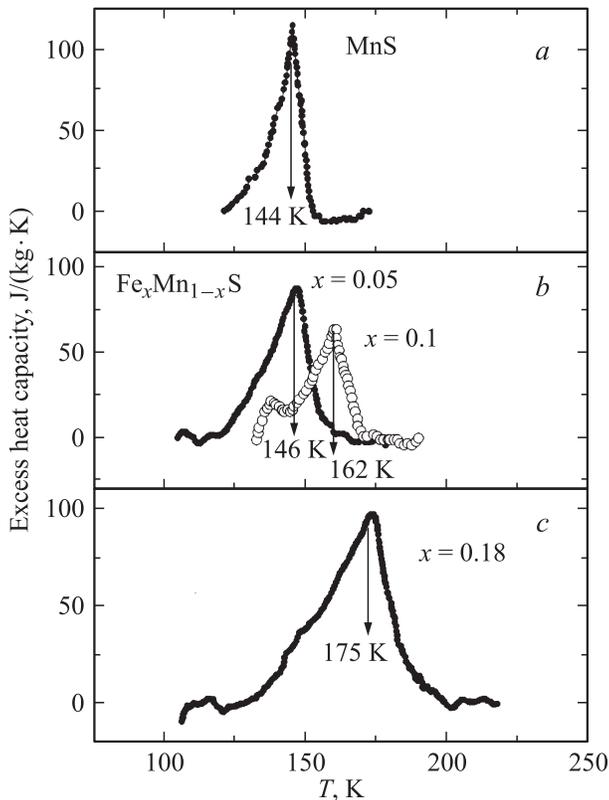


Рис. 2. Температурные зависимости избыточной теплоемкости для порошков $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ с разными составами x .

тально широкий максимум магнитной восприимчивости, соответствующий температуре магнитного перехода, наблюдался при $T_N = 150$ К.

На рис. 2, *b* и *c* представлены температурные зависимости избыточной теплоемкости для измельченных монокристаллов твердых растворов $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$. С ростом степени замещения температура фазового перехода

возрастает от 146 К ($x = 0.05$) до 175 К ($x = 0.18$). Температурная область, в которой осуществляется фазовый переход, шире (от 100 до 200 К) в катион-замещенных образцах, чем в чистом MnS . Широкий интервал температур, в котором осуществляется фазовый переход, можно было связать с микроструктурой порошкообразных образцов. Однако результаты исследования теплоемкости на монокристалле подтвердили результаты исследования порошкообразных образцов. На рис. 3 представлена температурная зависимость теплоемкости (кривая 2), измеренная на монокристалле $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ с $x = 0.18$. Для сопоставления на графике приведены литературные данные для чистого сульфида MnS (кривая 1 [5]). Кривая 3 (полученная экстраполяцией формулой Дебая–Эйнштейна областей, не содержащих аномальную часть), соответствует температурному поведению фонового вклада в теплоемкость железо-марганцевого сульфида. Кривая 4 представляет температурную зависимость избыточной теплоемкости (разность полной и решеточной теплоемкостей). Из сопоставления данных на рис. 2 и 3 видно, что аномалия теплоемкости в монокристаллическом образце также „затянута“ в широком температурном интервале (100–200 К). Таким образом, более точная методика исследования на качественном монокристалле подтверждает предварительные результаты, полученные экспресс-методом (DMC). Учитывая этот факт, температурную область $T < 100$ К можно отнести к области темпера-

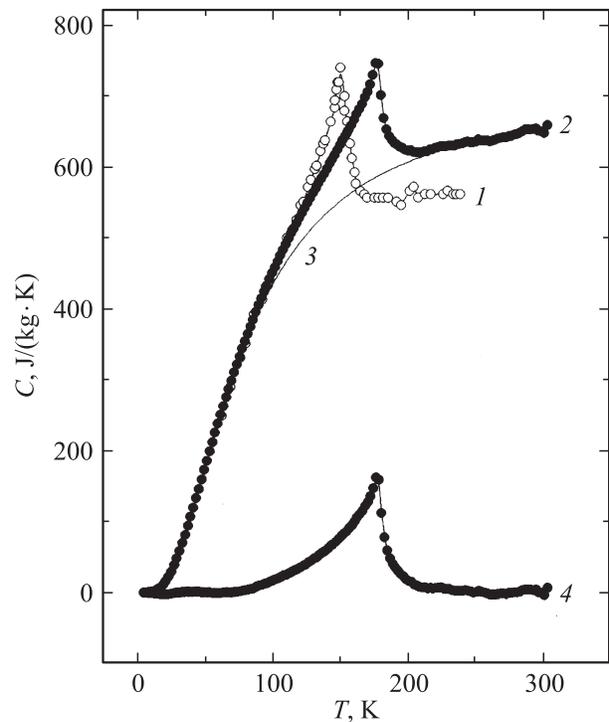


Рис. 3. Температурные зависимости теплоемкости (2), фонового вклада в теплоемкость (3) и избыточной теплоемкости (4) для монокристалла $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($x = 0.18$). 1 — результаты работы [5] для MnS (приведены для сравнения).

тур, в которой дальний магнитный порядок формируется во всем объеме образца.

Согласно закону Дюлонга–Пти, при высоких температурах величина теплоемкости C ограничена и составляет для MnS $573 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$, что близко к экспериментальному значению $560 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ [4], наблюдаемому в парамагнитном состоянии. При полном катионном замещении ($x = 1$) в $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ожидаемое значение теплоемкости Дюлонга–Пти для гипотетической кубической структуры $C(\text{FeS}) = 570 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$. Экспериментальное значение теплоемкости в высокотемпературном парамагнитном состоянии для $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ с $x = 0.18$ составляет $660 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$. Найденная температура Дебая $\Theta_D = 268 \text{ K}$ для образцов $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($x = 0.18$) близка к значениям, характерным для моносульфида марганца ($\Theta_D = 272.6 \text{ K}$ [6]). Расчет величины теплоемкости в парамагнитном состоянии по сравнению с ожидаемыми значениями, возможно, обусловлен ростом неупорядоченности решетки при формировании твердого раствора $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$. На основе анализа данных, представленных на рис. 2, мы установили, что изменение энтропии (в единицах R , R — газовая постоянная) действительно возрастает с ростом концентрации железа от $\Delta S = 0.04R$ для $x = 0$ до $\Delta S = 0.16R$ для $x = 0.18$, что объясняется ростом конфигурационной энтропии, связанной с возрастающим структурным беспорядком. Для $x > 0.18$ энтропия понижается, что свидетельствует о формировании более упорядоченного твердого раствора и согласуется с данными [2].

Важную информацию о теплоемкости и теплофизических свойствах вещества можно получить при исследовании его теплопроводности. При высоких температурах, превышающих температуру Дебая Θ_D , температурная зависимость теплопроводности решетки определяется в основном длиной свободного пробега фононов, которая изменяется обратно пропорционально температуре, и коэффициент теплопроводности $\kappa \approx 1/T$ при $T > \Theta_D$. При температурах ниже температуры Дебая в диэлектриках теплопроводность возрастает при понижении температуры по экспоненциальному закону за счет процессов переброса, нарушающих закон сохранения квазиимпульса и уменьшающих тепловой поток. При дальнейшем снижении температуры преобладающим становится вклад T^3 , характеризующий рассеяние фононов на дефектах решетки и примесях, торцах конечного образца. Это приводит к появлению максимума на температурной зависимости теплопроводности, характерного для всех материалов.

На рис. 4 представлена температурная зависимость теплопроводности для образца $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ с составом $x = 0.29$. Температура магнитного перехода для этого образца составляет 198 K . При комнатной температуре величина теплопроводности $2.67 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$. Для сопоставления приведем типичные значения теплопроводности для диэлектрического NaCl : 7 и $27 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ при температурах 83 и 273 K соответственно [7]. Из рис. 4 видно, что коэффициент теплопроводности возрастает

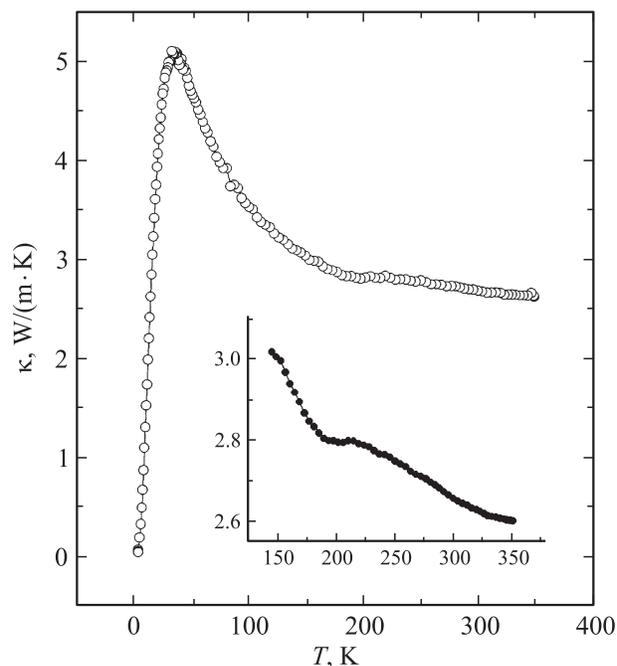


Рис. 4. Температурные зависимости коэффициента теплопроводности $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($x = 0.29$). На вставке выделен участок в окрестности магнитного перехода.

ет при понижении температуры и имеет аномальное поведение в области магнитного перехода (вставка к рис. 4). Типичный максимум теплопроводности, возникающий за счет изменения механизмов рассеяния фононов, для сульфида $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ с $x = 0.29$ наблюдается при температуре $T_{\text{max}} = 35 \text{ K}$. Обработка и анализ полученных экспериментальных данных позволили установить, что температурный ход теплопроводности в диапазоне температур $T_{\text{max}} < T < \Theta_D$ не описывается экспоненциальной зависимостью, типичной для решеточной составляющей теплопроводности. Величина электросопротивления сульфида $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ с $x = 0.29$ при комнатной температуре, измеряемого одновременно с измерением теплопроводности, составила $18.4 \Omega \cdot \text{cm}$. Это значение на два порядка ниже, чем характерные величины электросопротивления чистого моносульфида марганца. Как известно, вклад носителей заряда в теплопроводность кристалла при температурах $T > \Theta_D$ можно оценить, используя соотношение Видемана–Франца (для металлов). Оценки позволили получить значение $3.9 \cdot 10^{-5} \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, которое на пять порядков ниже, чем экспериментальная величина теплопроводности. Поскольку аномалия теплопроводности достаточно выражена в области магнитного перехода, можно предположить, что в магнитоупорядоченном состоянии образца кроме решеточного вклада возникают дополнительные процессы рассеяния фононов, например, за счет спин-фононных взаимодействий [8]. Ромбоэдрическое искажение NaCl решетки ранее установлено в чистом моносульфиде марганца [6].

Таким образом, результаты исследования тепловых свойств твердых растворов железо-марганцевых сульфидов $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ позволили установить, что переход в магнитоупорядоченное состояние сопровождается аномалией теплоемкости λ -типа и аномалией теплопроводности. Увеличение степени катионного замещения (x) в $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ вызывает рост критической температуры фазового перехода и уширение температурной области, в которой осуществляется фазовый переход.

Список литературы

- [1] Г.М. Абрамова, Г.А. Петраковский. ФНТ **32**, 8–9, 954 (2006).
- [2] Г.М. Абрамова, Г.А. Петраковский, О.А. Баюков, А.Ф. Бовина, В.В. Соколов. ФТТ **52**, 1, 87 (2010).
- [3] G. Abramova, N. Volkov, G. Petrakovskiy, V. Sokolov, M. Boehm, O. Bajukov, A. Vorotynov, A. Bovina, A. Pischjugin. J. Magn. Magn. Mater. **320**, 23, 3207 (2008).
- [4] C.T. Anderson. J. Chem. Am. Soc. **53**, 476 (1931).
- [5] D.R. Huffman, R.L. Wild. Phys. Rev. **148**, 2, 526 (1966).
- [6] B. Morosin. Phys. Rev. B **1**, 1, 236 (1970).
- [7] Ch. Kittel. Introduction to Solid state physics. N.Y.–London (1978). 791 p.
- [8] D.J. Sanders, D. Walton. Phys. Rev. B **15**, 3, 1489 (1977).