

Магнитные свойства сульфидов $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$, обладающих магниторезистивным эффектом

© Г.А. Петраковский, Л.И. Рябинкина, Г.М. Абрамова, А.Д. Балаев, О.Б. Романова, Г.И. Маковецкий*, К.И. Янушкевич*, А.И. Галяс*

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

* Институт физики твердого тела и полупроводников Национальной академии наук Белоруссии, 220072 Минск, Белоруссия

E-mail: lir@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 28 декабря 2001 г.)

Представлены результаты исследования магнитных, электрических и тепловых (по данным ДТА) свойств поликристаллических сульфидов $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($0 \leq x \leq 0.38$), синтезированных на основе $\alpha\text{-MnS}$ (кубическая решетка NaCl) и обладающих колоссальным магнитосопротивлением. Исследования проведены в области температур 77–1000 К в магнитных полях до 30 кОе. Обнаружено, что с увеличением степени катионного замещения в системе $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ происходит изменение магнитного порядка от антиферромагнитного до ферромагнитного. В области высоких температур 550–850 К образцы претерпевают два фазовых перехода с критическими температурами T_{c1} и T_{c2} , которые сопровождаются обратимыми аномалиями намагниченности, тепловых свойств (ДТА) и переходом полупроводник–металл.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ–БРФФИ № 00-02-81059 Бел 2000а и частично поддержана грантом РФФИ–ККФН „Енисей-2002“ № 02-02-97702).

Проблема колоссального магнитосопротивления (КМС) остается актуальной, поскольку нет четкого представления о механизме этого явления. Недавно [1,2] эффект КМС был обнаружен в новых соединениях с кубической гранцентрированной (ГЦК) решеткой типа NaCl, созданных на основе моносульфида марганца. Примерами материалов с NaCl-решеткой, в которых реализуется явление КМС, являются катион-замещенные системы на основе окисла и халькогенидов европия [3]. В указанных соединениях эффект КМС реализуется в области низких температур ≤ 40 К. В сульфидах $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ отрицательное колоссальное магнитосопротивление наблюдается в области температур $T \leq 200$ К. Одной из возможных причин, предложенных для объяснения механизма КМС, является магнитное и электронное расслоение кристаллографически однородных соединений [2,3].

1. Методика эксперимента

В работе представлены результаты исследования электрических, магнитных и тепловых (по данным ДТА) свойств поликристаллических сульфидов системы $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ с составами $0 \leq x \leq 0.38$ в области температур 77–1000 К в магнитных полях до 30 кОе. Технология синтеза соединений и методика измерения электрических свойств описаны в работах [1,2]. Магнитные измерения в интервале температур 100–1000 К в полях до 10 кОе выполнены методом Фарадея на образцах, помещенных в вакуумированные кварцевые ампулы. Измерения магнитных свойств в интервале температур

77–300 К в магнитных полях до 30 кОе проведены на вибрационном магнитометре со сверхпроводящим соленоидом.

Согласно данным рентгеноструктурных исследований, синтезированные образцы системы $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($0 \leq x \leq 0.38$) представляют собой твердые растворы со структурой типа NaCl, характерной для моносульфида марганца [1,2]. С увеличением степени катионного замещения (x) параметр ГЦК решетки уменьшается, что согласуется с данными [4].

2. Результаты эксперимента и их обсуждение

На рис. 1 представлены температурные зависимости намагниченности в поле 8,6 кОе для монокристалла $\alpha\text{-MnS}$ (кривая 1) и поликристаллического $\alpha\text{-MnS}$ (кривая 2). Магнитная восприимчивость поликристаллического образца моносульфида марганца выше, чем у монокристалла, и составляет $\chi_{300\text{K}} = 6.9 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{g}$, что согласуется с результатами [5,6]. В области $T_N \sim 150$ К на температурной зависимости намагниченности наблюдается максимум, указывающий на антиферромагнитный переход. Выше температуры Нееля обратная магнитная восприимчивость $\chi^{-1}(T)$ моносульфида марганца описывается законом Кюри–Вейсса с парамагнитной температурой Θ и постоянной Кюри C , равными соответственно -450 К и 4.32. При температурах выше ~ 450 К наблюдается отклонение поведения обратной магнитной восприимчивости от закона Кюри–Вейсса. Согласно [7], в этой области температур в $\alpha\text{-MnS}$ наблюдается смена

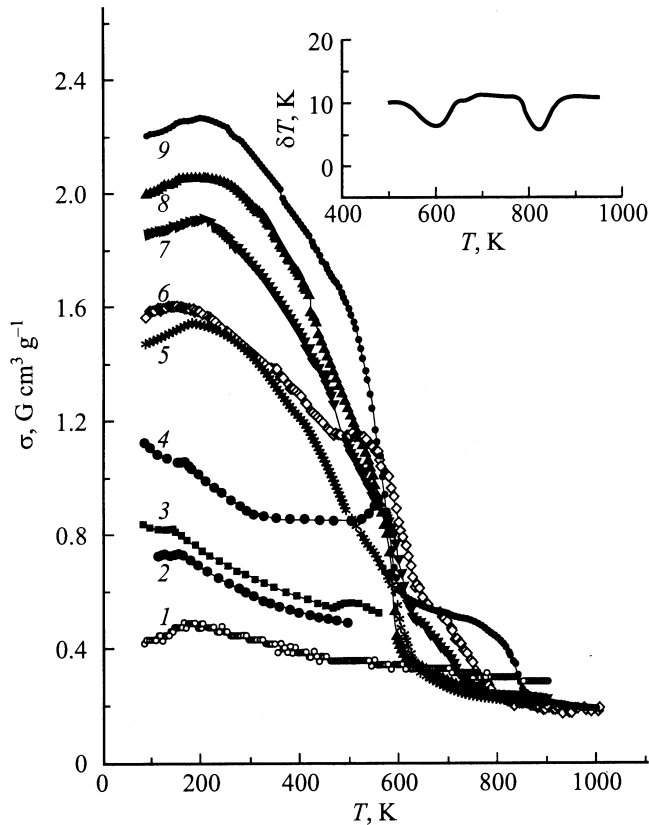


Рис. 1. Температурные зависимости намагниченности системы $Fe_xMn_{1-x}S$ в поле $H = 8.6 \text{ kOe}$ для различных составов. x : 0 (1) монокристалл α -MnS, 0 (2) поликристалл α -MnS, 0.05 (3), 0.15 (4), 0.25 (5), 0.29 (6), 0.27 (7), 0.32 (8), 0.38 (9). На вставке: данные дифференциально-термического анализа для $x \sim 0.35$.

знака носителя заряда. При $T < 450 \text{ K}$ моносульфид марганца является полупроводником p -типа с подвижностью носителей $\mu \sim 0.065 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. При $T > 450 \text{ K}$ носителями заряда являются электроны, а их подвижность возрастает на порядок. Из измерений температурных зависимостей намагниченности катион-замещенных образцов $Fe_xMn_{1-x}S$ установлено (рис. 1), что сульфиды с малыми концентрациями $x \leq 0.2$ в области низких температур аналогично моносульфиду марганца имеют переход антиферромагнетик–парамагнетик с температурой Нееля, возрастающей от 150 ($x = 0$) до $185 \pm 5 \text{ K}$ ($x \sim 0.2$). Поведение намагниченности $\sigma(T)$ для образцов с $x \sim 0.2$ зависит от того, как охлаждался образец: в магнитном или нулевом магнитном поле (рис. 2). В катион-замещенных образцах с составами $0.05 \leq x \leq 0.2$ поведение магнитных свойств при $T > T_N$ аналогично поведению $\chi^{-1}(T)$ для моносульфида марганца. Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$ описывается законом Кюри–Вейсса с парамагнитной температурой Θ и постоянной Кюри C , возрастающими до -400 K , и 10.8 K ($x \sim 0.2$) соответственно. При температурах

$T > 450 \text{ K}$ для образцов $0.05 \leq x \leq 0.2$ наблюдается отклонение от закона Кюри–Вейсса. При этом на зависимости намагниченности (рис. 1) наблюдается аномалия при температуре T_{c1} , которая возрастает от 500 для $x \sim 0.05$ до 580 K для $x \sim 0.2$. Для составов с $x \sim 0.25$ поведение обратной магнитной восприимчивости в области высоких температур подобно поведению $\chi^{-1}(T)$, характерному для ферримагнетиков (вставка на рис. 2) [8]. Парамагнитная температура Кюри принимает положительные значения ($\Theta \sim 106 \text{ K}$ для $x \sim 0.25$). При этом наблюдается уменьшение постоянной Кюри, указывающее на уменьшение величины эффективного парамагнитного момента (для $x \sim 0.25$ $C = 1.69$). Из рис. 1 видно, что температурные зависимости намагниченности в интервале 100–1000 K, измеренные в поле 8.6 kOe для образцов $0.27 \leq x \leq 0.38$, характерны для ферромагнитных веществ. При температурах ниже $\sim 200 \text{ K}$ намагниченность этих образцов уменьшается с понижением температуры. В области температур на кривой $\sigma(T)$ наблюдаются две аномалии намагниченности с критическими температурами T_{c1} и T_{c2} , которые сопровождаются аномалиями тепловых (ДТА) свойств (вставка на рис. 1), что свидетельствует о наличии двух фазовых переходов. При температуре $T_{c1} \sim 550\text{--}650 \text{ K}$ в области обратимой тепловой аномалии (ДТА) на-

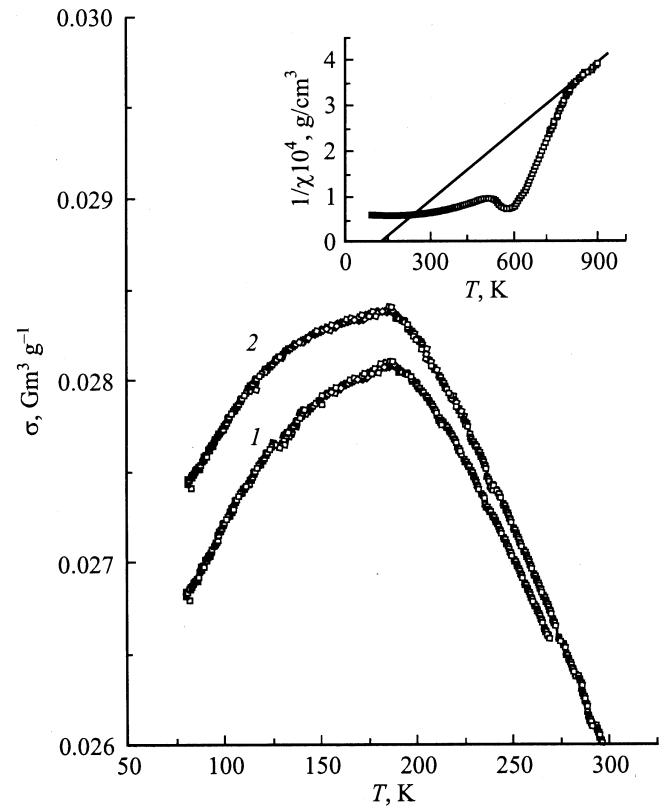


Рис. 2. Температурная зависимость намагниченности для $Fe_{0.2}Mn_{0.8}S$ при охлаждении в нулевом магнитном поле (1) и в поле $H = 2 \text{ kOe}$ (2). На вставке: температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости для $Fe_{0.25}Mn_{0.75}S$.

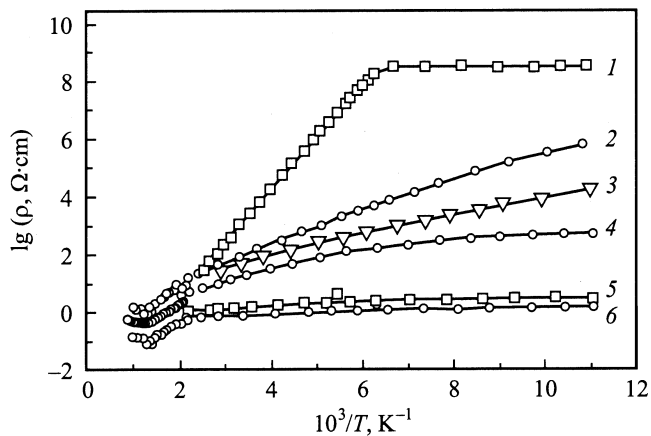


Рис. 3. Температурные зависимости удельного электросопротивления системы $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ для различных составов. x : 0 (1), 0.3 (2), 0.33 (3), 0.36 (4), 0.4 (5), 0.5 (6).

блюдается аномалия удельного электросопротивления (рис. 3) и параметра ГЦК решетки [9]. При температурах ниже T_{c1} поведение удельного электросопротивления системы типично для состояния ферми-стекла и характерно для систем с андерсоновской локализацией [10]. Температура T_{c2} является температурой Кюри сульфидов и при увеличении концентрации x возрастает от 730 ($x \sim 0.27$) до 860 К ($x \sim 0.38$). Как видно из рис. 1, величина намагниченности высокотемпературной ($T > T_{c2}$) парамагнитной фазы катион-замещенных образцов $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ близка к величине намагниченности парамагнитной фазы монокристалла $\alpha\text{-MnS}$ и для составов с $x \sim 0.27, 0.29, 0.38$ практически не зависит от температуры. Согласно данным измерений удельного электросопротивления, переход ферромагнетик–парамагнетик в области T_{c2} сопровождается сменой типа проводимости полупроводник–металл (рис. 3).

При комнатной температуре моносульфид марганца $\alpha\text{-MnS}$ находится в парамагнитном состоянии и имеет линейную зависимость $\sigma(H)$ (рис. 4). В катион-замещенных твердых растворах $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($0.05 \leq x \leq 0.2$) зависимости $\sigma(H)$, измеренные при комнатной температуре, становятся нелинейными [6] при отсутствии полевого гистерезиса намагниченности. При увеличении степени катионного замещения (x) ферромагнитный вклад в намагниченность возрастает, и в образцах с $x > 0.2$ наблюдается гистерезис намагниченности (рис. 4) с коэрцитивной силой H_c , возрастающей от 0.8 ($x = 0.25$) до 1.2 кОе ($x = 0.29$). Изотермы намагниченности $\sigma(H)$ для образцов $0.25 \leq x \leq 0.27$ при температурах 77 и 300 К не имеют насыщения. Из рис. 4, на котором представлены петли гистерезиса, видно, что, хотя гистерезис заканчивается уже в сравнительно малых ($H \sim 3\text{--}5$ кОе) магнитных полях, насыщения намагниченности не наблюдается; намагниченность продолжает расти с ростом поля. Подоб-

ная ситуация существует, например, в ферритах-гранатах гадолиния и связана с появляющейся в сильных полях положительной составляющей магнитострикции [8]. Для образцов с $x \sim 0.29$ кривые намагничивания типичны для ферромагнетиков, что подтверждается наличием петли гистерезиса. Для этих же составов наблюдается максимальный эффект колоссального магнитосопротивления ($\sigma_H \sim -450\%$ в поле 30 кОе при 50 К) [2].

Таким образом, результаты исследования магнитных электрических и тепловых свойств твердых растворов $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ показали, что в составах, указанных сульфидов, обладающих колоссальным магниторезистивным эффектом, наблюдается последовательность фазовых переходов (при T_{c1} и T_{c2}). Высокотемпературная фаза ($T > T_{c2}$) является парамагнитным металлом. При $T \sim T_{c2}$ реализуется переход в ферромагнитное состояние, при этом наблюдается изменение типа проводимости от металлического к полупроводниковому. Фазовый переход при T_{c1} , возможно, связан с искажением решетки и сопровождается резким увеличением намагниченности и изменением характера проводимости полупроводниковой фазы.

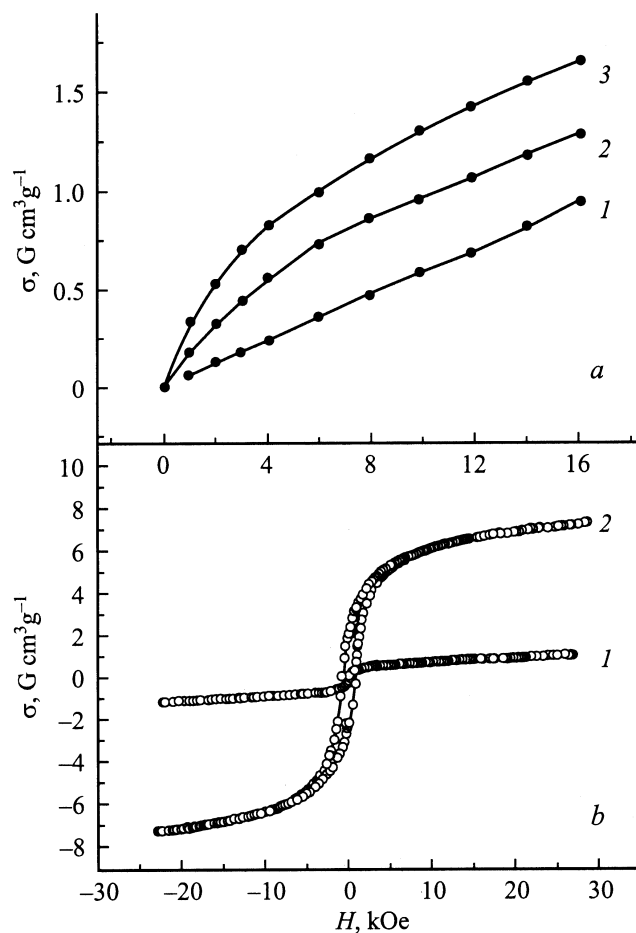


Рис. 4. Полевые зависимости намагниченности системы $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ для различных составов. x : 0 (1), 0.05 (2), 0.2 (3) при 300 К (a); 0.27 (1), 0.29 (2) при 77 К (b).

Список литературы

- [1] 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).
- [2] Г.А. Петраковский, Л.И. Рябинкина, Г.М. Абрамова, А.Д. Балаев, Д.А. Балаев, А.Ф. Бовина. Письма в ЖЭТФ **72**, 2, 99 (2000).
- [3] Э.Л. Нагаев. УФН **166**, 8, 833 (1996).
- [4] P. Burllet. Le titre de docteur ès-sciences physiques. De L'Université de Grenoble (1968). 94 p.
- [5] Н.Н. Heikens, G.A. Wiegers, C.F. van Bruggen. Sol. Stat. Commun. **24**, 3, 205 (1977).
- [6] Г.А. Петраковский, С.С. Аплеснин, Г.В. Лосева, Л.И. Рябинкина, К.И. Янушкевич. ФТТ **33**, 2, 406 (1991).
- [7] Н.Н. Heikens, C.F. van Bruggen, C. Haas. J. Phys. Chem. Soc. **39**, 8, 833 (1978).
- [8] С.В. Вонсовский. Магнетизм. Наука, М. (1975). 1031 с.
- [9] Г.В. Лосева, Л.И. Рябинкина, А.А. Смык. ФТТ **28**, 2, 596 (1986).
- [10] Н. Мотт, Э. Девис. Электронные процессы в некристаллических веществах. Т. 2. Мир, М. (1982). 662 с.