

05,11

Магнитные свойства монокристаллов твердых растворов $\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($0 \leq x < 0.3$)

© Г.М. Абрамова¹, Г.А. Петраковский¹, Д.А. Великанов¹, А.М. Воротинов¹, М.С. Молокеев¹,
Y. Mita³, В.В. Соколов², Г.С. Патрин⁴

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

² Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Новосибирск, Россия

³ Университет им. Тоеонака,
Осака, Япония

⁴ Сибирский федеральный университет,
Красноярск, Россия

E-mail: agm@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 5 июля 2011 г.)

Синтезированы монокристаллы $\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$, полученные на основе моносulfида марганца в результате катионного замещения, и исследованы их магнитные свойства. Установлено, что в области концентраций ($0 \leq x < 0.3$) формируются твердые растворы $\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ с кубической гранцентрированной структурой NaCl. Параметр элементарной ячейки твердого раствора уменьшается с ростом степени замещения благодаря изменению ионного радиуса катионов. Вещества являются антиферромагнетиками. Увеличение степени катионного замещения в $\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$, сопровождающееся уменьшением числа $3d$ -электронов в d -оболочке моносulfида марганца, вызывает уменьшение температуры магнитного перехода от 149 К ($x = 0$) до 96 К ($x = 0.29$), что отличается от ранее известных результатов.

1. Введение

Исследование фундаментальных основ формирования новых материалов составляет важное направление развития современной физики конденсированных сред и материаловедения. Одним из методов управления физическими свойствами твердых тел является метод катионного (анионного) замещения. Выбор матриц для проведения таких исследований определяется возможностью изменения их свойств при сохранении кристаллической структуры матрицы. Именно сохранение кристаллической структуры матрицы при формировании твердого раствора является определяющим фактором для выяснения механизма управления его магнитными и электрическими свойствами.

Моносulfид марганца с температурой Нееля 150 К относят к диэлектрикам Мотта [1]. Исследованию поликристаллических sulfидов системы $\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$, синтезированных на основе моносulfида марганца, посвящены работы [2–5]. Впервые результаты синтеза твердых растворов этой системы опубликованы в работе [2]. Магнитные свойства поликристаллических образцов $\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ представлены в работах [3,4]. Согласно [3], эти материалы являются антиферромагнетиками с температурой Нееля, возрастающей с ростом концентрации хрома до 240 К ($x = 0.67$). Исследование поликристаллического образца $\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ с $x = 0.5$ показали [4] наличие ферромагнитного перехода с температурой 66 К. В области этого перехода обнаружено отрицательное магнитосопротивление (ОМС) [5].

Разногласия в данных, представленных в работах [3 и 4], позволили вновь поставить вопрос о магнитных свойствах sulfидов $\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$.

В данной работе представлены результаты синтеза и исследования магнитных свойств монокристаллических хром-замещенных твердых растворов моносulfида марганца $\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($0 \leq x < 0.3$). Известно, что ион хрома Cr^{2+} (d^4s^2 , $S = 2$) отличается от иона марганца Mn^{2+} (d^5s^2 , $S = 5/2$) числом электронов в d -оболочке. При катионном замещении двухвалентных ионов марганца в моносulfиде марганца двухвалентными ионами хрома можно было ожидать уменьшение числа d -электронов, что, в свою очередь, вызовет изменение внутриатомных электронных корреляционных и обменных взаимодействий. Исследования выполнены с целью выяснения вопроса о влиянии электронной концентрации на магнитные свойства моносulfида марганца.

2. Технология синтеза и техника эксперимента

Поликристаллические sulfиды $\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ с составами $x = 0, 0.1, 0.18, 0.29$ были синтезированы из шихты, состоящей из смешанных порошков моносulfида марганца и sulfида хрома, взятых в соответствующих значениям x весовых количествах. Из синтезированных порошков $\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ в результате спонтанной кристаллизации из расплава выращены монокристаллы, размерами $0.5\text{--}2\text{ см}^3$. Магнитные свойства измерены на СКВИД-магнитометре MPMS®-XL в диапазоне темпе-

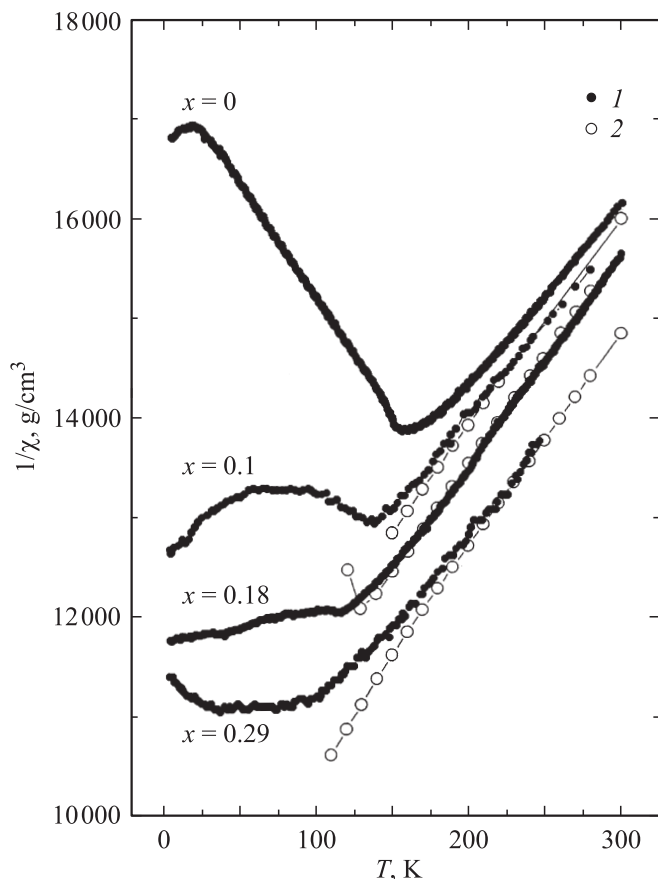


Рис. 1. Температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости $\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($0 < x < 0.3$). 1 — результаты измерения на СКВИД-магнитометре, 2 — результаты, найденные методом ЭПР.

ратур 4.2–300 К в магнитном поле 0.5 и 20 кОе. Исследования резонансных свойств проведены на спектрометре ЭПР X-диапазона SE/X-2544 в интервале температур 90–300 К. Химический состав и стехиометрия образцов исследованы в университете г. Осака (Япония) методом рентгенофлуоресцентного анализа.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Результаты исследования кристаллической структуры измельченных монокристаллов $\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ представлены в работе [6]. Рентгенограммы образцов характерны для NaCl-структуры моносulfида марганца, кубическая симметрия $Fm\bar{3}m$. С ростом степени катионного замещения и формирования твердого раствора $\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ наблюдается сжатие решетки в соответствии с ожидаемым ее поведением при замещении двухвалентных ионов марганца на двухвалентные ионы Cr^{+2} в октаэдрических позициях. В целом рентгенограммы $\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ подобны рентгенограммам, характерным для монокристаллических твердых растворов системы $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ [6]. Из анализа экспериментальных данных

по изучению структурных свойств, представленных в работе [6], сделано заключение о формировании твердых растворов $\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ при $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Cr}^{+2}$. Исследования на рентгеновском дифрактометре для изучения монокристаллов показали, что синтезированные монокристаллы $\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ являются блочными. Результаты исследования химического состава и стехиометрии позволили установить, что распределение примесей Cr^{+2} в кристалле $\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ может быть неоднородным, что приводит к флуктуациям состава для образцов с высоким содержанием хрома. Монокристаллы с составом $x = 0.1$ (по шихте) представляют монокристаллические блоки с реальным химическим составом $x = 0.1$ и $x = 0.12$. Монокристалл $\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ с составом $x = 0.29$ состоял из двух блоков с разной стехиометрией и параметрами решетки. Химический состав одного из блоков соответствовал значению $x = 0.29$ и имел параметр ГЦК NaCl-решетки $a = 5.17 \text{ \AA}$, близкий к ожидаемому значению $a = 5.172 \text{ \AA}$ для данного состава твердого раствора. Другой блок монокристалла, который обозначен как $x = 0.29^*$, имел параметр решетки $a = 5.14 \text{ \AA}$ и магнитные свойства, соответствующие составу $x = 0.35$.

На рис. 1 представлены температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости для монокристаллов твердых растворов $\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$, измеренные в магнитном поле $H = 0.5 \text{ кОе}$. Измерения были выполнены на двух образцах одного и того же состава, приготовленных из монокристаллов с составами (по шихте) $x = 0.1, 0.18$ и 0.29 . Установлено, что температура мак-

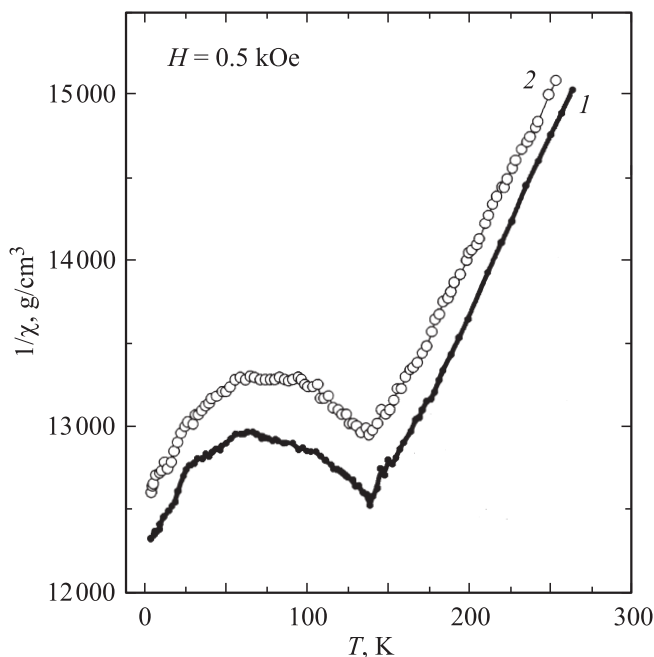


Рис. 2. Температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости монокристалла $\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ при $x = 0.1$: 1 — направление магнитного поля H лежит в плоскости типа (100), 2 — направление магнитного поля H перпендикулярно этой плоскости.

симума магнитной восприимчивости, свидетельствующего о наличии магнитного перехода в монокристаллах $\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$, монотонно понижается от 149 К ($x = 0$) до 96 К для $x = 0.29$, что существенно отличается от результатов [3]. С ростом степени замещения на температурной зависимости магнитной восприимчивости для $x = 0.18$ и $x = 0.29$ появляется дополнительная аномалия в области ~ 40 К. Для образца с составом $x = 0.29^*$ (стехиометрия $x = 0.35$) температурное поведение магнитной восприимчивости было подобно поведению, наблюдаемому в спиновых стеклах. На температурной зависимости магнитной восприимчивости этого образца наблюдался один ярко выраженный максимум в области ~ 60 К.

На рис. 2 представлены температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости образца с $x = 0.1$, измеренные для двух направлений магнитного поля: перпендикулярно плоскости образца (плоскость типа (100)) и параллельно этой плоскости. Эксперимент показал, что наблюдается слабая анизотропия магнитной восприимчивости во всей измеряемой области температур. Наличие магнитной анизотропии при

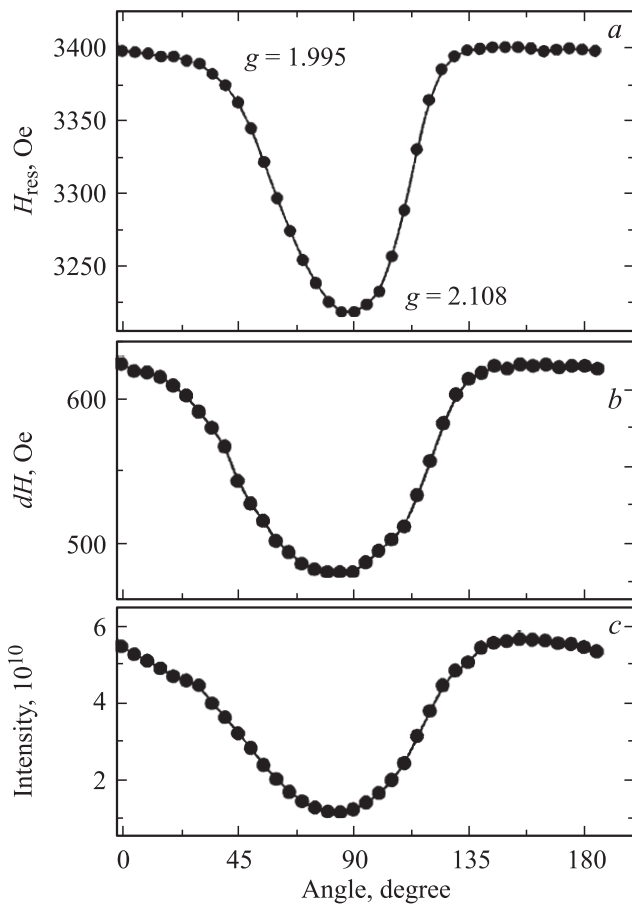


Рис. 3. Угловые зависимости резонансного поля (a), ширины (b) и интенсивности (c) линии ЭПР для $\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ при $x = 0.1$: $0^\circ, 180^\circ$ — направление магнитного поля H лежит в плоскости типа (100), 90° — направление магнитного поля H перпендикулярно плоскости типа (100).

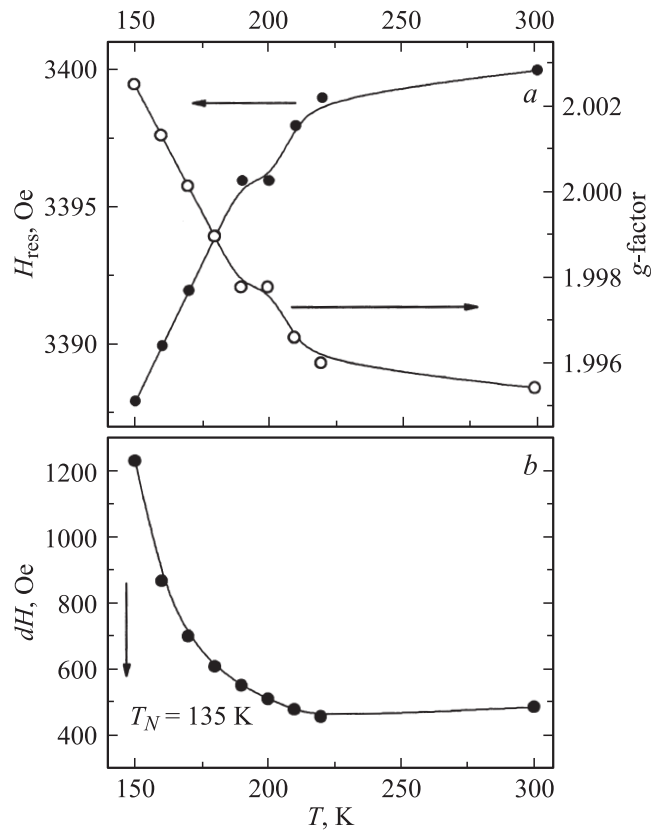


Рис. 4. Температурные зависимости резонансного поля и g -фактора (a), ширины (b) линии ЭПР для $\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ при $x = 0.1$.

300 К подтвердили результаты исследования образца с $x = 0.1$ методом электронного парамагнитного резонанса (рис. 3): резонансное поле, измеренное для ориентации магнитного поля перпендикулярно плоскости образца типа (100), ниже, чем значение поля, измеренное при ориентации магнитного поля параллельно плоскости образца. Ширина линии dH для $x = 0.1$ при комнатной температуре составляет 0.4–0.6 кОе и достигает более 3 кОе в области магнитного перехода; в магнитоупорядоченном состоянии линия не наблюдается (рис. 4). Для образца $x = 0.29$, соответствующего стехиометрическому состоянию, анизотропии магнитных свойств не обнаружено. В целом, результаты ЭПР свидетельствуют о парамагнитном состоянии образцов $\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ в области $T_N - 300$ К. На рис. 1 (символы 2) представлены температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости, вычисленные на основании результатов резонансных исследований. Наблюдается достаточно хорошее согласие с результатами прямых измерений магнитной восприимчивости методом СКВИД-магнитометрии (рис. 1, символы 1). Температурное поведение магнитной восприимчивости монокристаллов $\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($0 \leq x < 0.3$) при $T > T_N$ можно описать законом Кюри–Вейсса с явным спиновым эффективным магнитным моментом. При температурах в окрестности температуры Нееля наблюдается отклонение от закона

Кюри–Вейсса, что можно объяснить формированием ближнего магнитного порядка.

Измерения полевых зависимостей намагниченности образцов $\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ были выполнены при температурах 4.2, 77 и 300 К в магнитных полях до 20 кОе. Установлено, что для состава $x = 0.18$ линейный закон полевой зависимости намагниченности наблюдается при всех температурах (рис. 5). Такая ситуация типична как для парамагнитного состояния, так и для антиферромагнитного состояния в магнитных полях более низких, чем величина поля, соответствующего спин-флоп-переходу. Для состава $x = 0.29^*$ при 4.2 К полевая зависимость намагниченности имеет нелинейный вид и узкий гистерезис в полях до 3 кОе, что указывает на возможность как появления ферромагнитной компоненты намагниченности, так и образования доменной структуры.

Известно, что температура антиферромагнитного перехода моносульфида марганца линейно возрастает при сжатии кубической NaCl-решетки под давлением [7]. Этот факт свидетельствует о том, что абсолютное значение антиферромагнитного обменного интеграла увеличивается с уменьшением межатомного расстояния. Химическое давление, вызванное катионным замещением ионов марганца на ионы хрома, также сопровождается уменьшением параметра кубической ячейки моносуль-

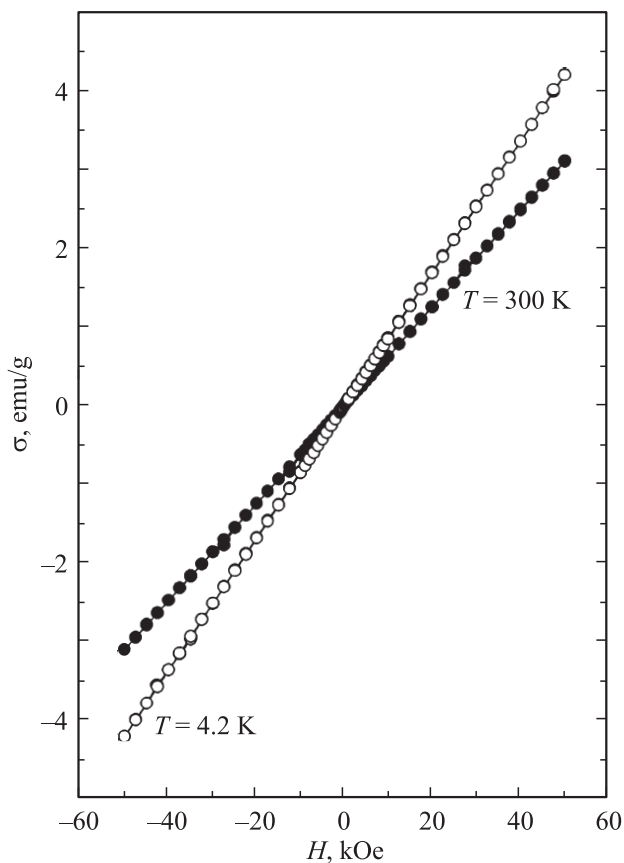


Рис. 5. Полевые зависимости намагниченности при 4.2 и 300 К для монокристалла $\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ при $x = 0.18$.

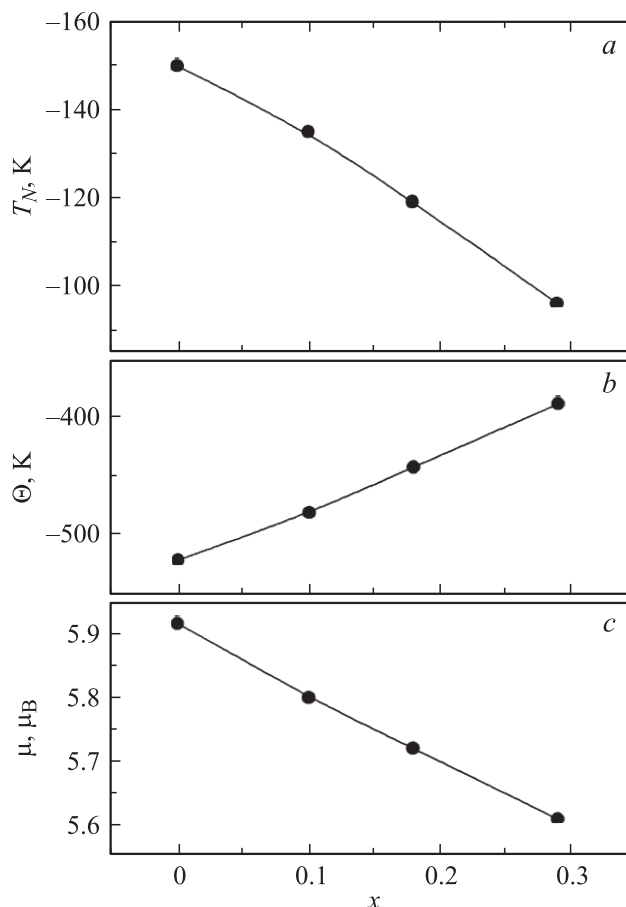


Рис. 6. Концентрационные зависимости температуры Нееля (a), парамагнитной температуры Кюри (b) и эффективного магнитного момента (c) для монокристаллов твердых растворов $\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$.

фида марганца, подобно тому, как это наблюдается в MnS под давлением. На рис. 6 представлены концентрационные зависимости температуры Нееля, парамагнитной температуры Кюри и эффективного магнитного момента в парамагнитной области для $\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$. Синтезированные вещества являются антиферромагнетиками. Замещение ионов марганца на ионы хрома в твердых растворах $\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ вызывает уменьшение температуры магнитного перехода, несмотря на сжатие решетки. Учитывая, что замещение ионами хрома в $\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ вызывает уменьшение числа электронов в d -оболочке, можно сделать предположение, что величина косвенного обменного взаимодействия в твердом растворе $\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ в большей степени зависит от концентрации d -электронов.

4. Заключение

Таким образом, впервые синтезированы монокристаллы $\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ с $(0 \leq x < 0.3)$ с кубической NaCl-структурой и исследованы их магнитные свойства в интервале 2–350 К в магнитных полях до 20 кОе. Совокупность

результатов исследования намагниченности и резонансных свойств позволяет сделать вывод, что увеличение степени катионного замещения в твердом растворе $Cr_xMn_{1-x}S$, вызывающее уменьшение числа электронов в d -оболочке моносulfида марганца, сопровождается понижением температуры магнитного перехода, что отличается от ранее известных результатов.

Список литературы

- [1] Г.В. Лосева, С.Г. Овчинников, Г.А. Петраковский. Переход металл–диэлектрик в сульфиды $3d$ -металлов. Наука, Новосибирск (1983). 183 с.
- [2] P. Burlet. Le titre de docteurs-sciences physiques. Uneversite de Grenoble (1968).
- [3] Г.В. Лосева, Л.И. Рябинкина, С.Г. Овчинников. ФТТ **31**, 3, 45 (1989).
- [4] Г.А. Петраковский, Л.И. Рябинкина, С.А. Аплеснин, Г.М. Абрамова, А.Д. Великанов, Д.А. Балаев, А.Ф. Бовина. ФТТ **41**, 9, 1660 (1999).
- [5] Г.А. Петраковский, Л.И. Рябинкина, Г.М. Абрамова, Д.А. Балаев, А.Д. Балаев, Н.И. Киселев. Письма в ЖЭТФ, **72**, 2, 99 (2000).
- [6] Г.М. Абрамова, Г.А. Петраковский, О.А. Баюков, А.Ф. Бовина, В.В. Соколов. ФТТ **52**, 1, 87 (2009).
- [7] С.А. McCammon. Phys. Chem. Miner. **17**, 636 (1991).