Письма в ЖЭТФ, том 90, вып. 3, с. 227 – 231 © 2009 г. 10 августа

Магнитострикция кристаллов $Fe_xMn_{1-x}S$ ($x = 0.27$)

Г. М. Абрамова[+1)], *Г. Петраковский*[+□], *Р. Зуберек*[*], *А. Набиалек*[*], *М. Боем*[△], *В. Соколов*[▽], *А. Ф. Бовина*[+]

[+]*Институт физики им. Л.В. Керенского Сибирского отд. РАН, 660036 Красноярск, Россия*

[*]*Институт физики РАН, PL-02-668 Варшава, Польша*

[△]*Институт Лауэ Ланжевена, Гренобль, Франция*

[▽]*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отд. РАН, 630090 Новосибирск, Россия*

[□]*Сибирский федеральный университет, 660036 Красноярск, Россия*

Поступила в редакцию 26 мая 2009 г.

Представлены результаты исследования магнитострикции монокристаллов $Fe_xMn_{1-x}S$ ($x = 0.27$) в сильных магнитных полях до 120 кЭ. Обнаружено, что величина магнитострикции достигает колоссальных значений ($\pm 3 \cdot 10^{-4}$), нетипичных для соединений $3d$-элементов. Установлено изменение знака магнитострикции при изменении температуры и магнитного поля, указывающее на важную роль спин-фононных взаимодействий в формировании магнитного порядка твердых растворов железо-марганцевых сульфидов.

PACS: 71.27.+a, 71.30.+h, 72.80.Ga, 74.25.Ha

1. Введение. Твердые растворы оксидных и сульфидных соединений марганца интенсивно изучаются в связи с обнаружением в них явления колоссального магнитосопротивления (КМС) и фазового расслоения. Классическими представителями соединений с КМС являются вещества на основе антиферромагнетика $LaMnO_3$ (кубическая структура перовскита). Исследования последних лет показали, что в этих веществах в зависимости от степени катионного замещения и выбора катиона замещения реализуются состояния орбитального упорядочения, фазового магнитного расслоения, переходы металл – диэлектрик, которые претерпевают изменения под действием магнитного поля. Одним из возможных механизмов, с помощью которого осуществляется взаимозависимость магнитных и электрических свойств в этих веществах, является сильное спин-фононное взаимодействие, проявляющееся, в частности, в гигантских значениях магнитострикции. Обнаружение гигантской магнитострикции [1 – 4] в соединениях с КМС, с одной стороны, отрывает новые области практического использования этих веществ, с другой стороны, позволяет уточнить механизм КМС. Предполагается, что отрицательному магнитосопротивлению соответствуют отрицательные значения магнитострикции [5].

Другим классом соединений, в которых установлена связь магнитных и электрических свойств, являются твердые растворы моносульфида марганца. В сульфидах $Fe_xMn_{1-x}S$, синтезированных на основе MnS, температура магнитного перехода возрастает от 147 К ($x = 0$) до 200 К ($x = 0.29$), а отрицательное магнитосопротивление, найденное в поликристаллах, наблюдается в области температур 50–150 К [6]. В монокристаллах $Fe_xMn_{1-x}S$ обнаружены концентрационный электронный переход при изменении состава при 300 К и последовательность магнитных переходов, сопровождающаяся изменением типа проводимости при понижении температуры [7 – 9]. Механизм магнитосопротивления и взаимозависимости магнитных и транспортных свойств, а также существенная их зависимость от технологии получения $Fe_xMn_{1-x}S$ остаются предметом обсуждения.

Известно, что в соединениях $3d$-элементов, благодаря отсутствию выраженного спин-орбитального взаимодействия, величины магнитострикции низки ($\approx 10^{-6}$ [10]). Этот факт, по-видимому, и объясняет практическое отсутствие результатов подобных исследований в литературе. Во всяком случае, анализ доступных нам литературных данных показал, что магнитострикция сульфидов $3d$-элементов и их твердых растворов ранее не изучалась. В данной работе представлены результаты экспериментального исследования магнитострикции монокристаллов $Fe_xMn_{1-x}S$ ($x = 0.27$) в магнитных полях до 120 кЭ, выполненные с целью получения новой информации и выяснения механизма взаимосвязи магнитных и

1)e-mail: agm@iph.krasn.ru

транспортных свойств железо-марганцевых сульфидов.

2. Образцы и методы эксперимента. Технология синтеза монокристаллов $Fe_xMn_{1-x}S$, результаты рентгеноструктурного и мессбауэровского анализов описаны в работе [9]. Изучаемые образцы $Fe_xMn_{1-x}S$ имели ГЦК структуру NaCl-типа при комнатной температуре. Нейтронографические исследования образцов проведены на установке D1A в диапазоне 2–240 К методом порошковой нейтронографической дифракции. Магнитострикция измерена методом дифференциального конденсатора [11]. Медная измерительная ячейка представляла собой плоский конденсатор, один из электродов которого жестко фиксирован, а перемещение второго происходит из-за магнитострикции образца. Изменение емкости конденсатора вследствие магнитострикционных процессов фиксировалось сверхчувствительным мостом Andeen-Hagerling AX 2550A. Образец представлял собой монокристаллическую пластинку, ориентированную таким образом, что плоскость пластинки соответствовала плоскости типа (100). Измерялась продольная магнитострикция $\lambda_{\|}$ в направлении приложенного магнитного поля, которое ориентировано перпендикулярно поверхности образца. Толщина образца 0.7 мм. Измерительная ячейка помещалась в сверхпроводящий соленоид Cryogenic Ltd., позволяющий выполнять измерения в магнитных полях до 12 Тл. Температура ячейки во время полевых измерений магнитострикции поддерживалась постоянной, для термостабилизации образец выдерживался при выбранной температуре до 3–4 ч. Полевые измерения при заданной температуре выполнены многократно.

3. Результаты и обсуждение. Известно [12–16], что моносульфид марганца MnS и изоструктурные ему окислы MnO, FeO, NiO (кубическая гранецентрированная структура NaCl-типа, пространственная группа $Fm{-}3m$) являются гейзенберговскими антиферромагнетиками с преобладающим 180° сверхобменным взаимодействием (типа Mn–S–Mn) в направлении ребра куба. Антиферромагнитный (АФ) порядок в этих веществах определяется ферромагнитным упорядочением магнитных моментов двухвалентных $3d$-ионов в плоскостях типа (111) кубической NaCl решетки и их антиферромагнитным упорядочением между соседними плоскостями. Для идеальной кубической NaCl структуры можно выделить 4 эквивалентных направления типа [111]. При этом углы между атомами в плоскости (111) равны 60°. Особенность указанных выше веществ состоит в том, что формирование антиферромагнитного порядка из-за обменно-стрикционных процессов сопровождается ромбоэдрическим искажением ГЦК NaCl решетки [12–16], что приводит к слабому изменению расстояния между плоскостями (111) и угла между магнитными атомами в этих плоскостях. Магнитная структура MnS и изоструктурных окислов рассматривается в представлении магнитной ячейки с периодом, удвоенным относительно кристаллографической ячейки, вектор распространения $Q = (1/2, 1/2, 1/2)$.

На рис.1 представлены температурные зависимости параметра решетки для твердых растворов

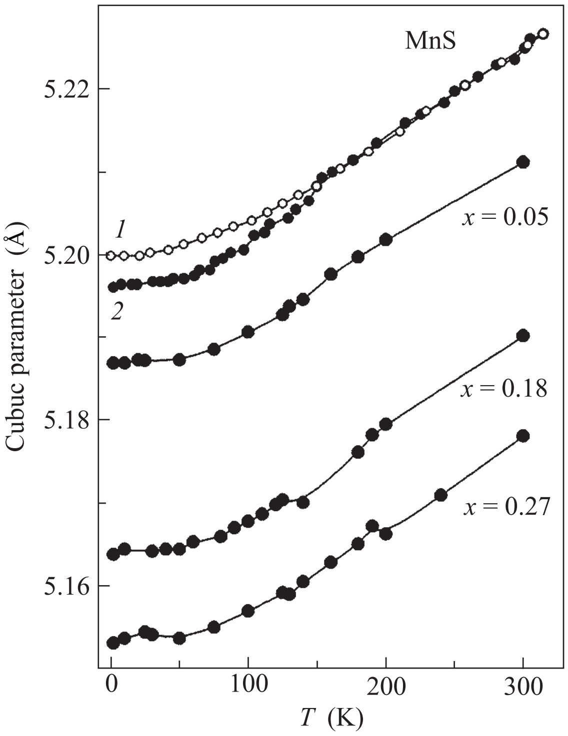

Рис.1. Температурные зависимости параметра элементарной ячейки $Fe_xMn_{1-x}S$. Для сопоставления приведены экспериментальные данные для MnS из работы [13], 1 – без учета ромбоэдрического искажения, 2 – эксперимент

$Fe_xMn_{1-x}S$ в сопоставлении с известными данными [13] для моносульфида марганца. Для малых концентраций $x = 0.05$ поведение параметра решетки $Fe_xMn_{1-x}S$ подобно наблюдаемому в MnS. Для железо-марганцевых сульфидов с $x > 0.18$ при низких температурах обнаружена дополнительная аномалия в области ~ 25 К. Необходимо подчеркнуть, что данный результат получен методом нейтронографии при изучении порошков, приготовленных из монокристаллов.

На рис.2 и 3 представлены, соответственно, полевые и температурные зависимости магнитострик-

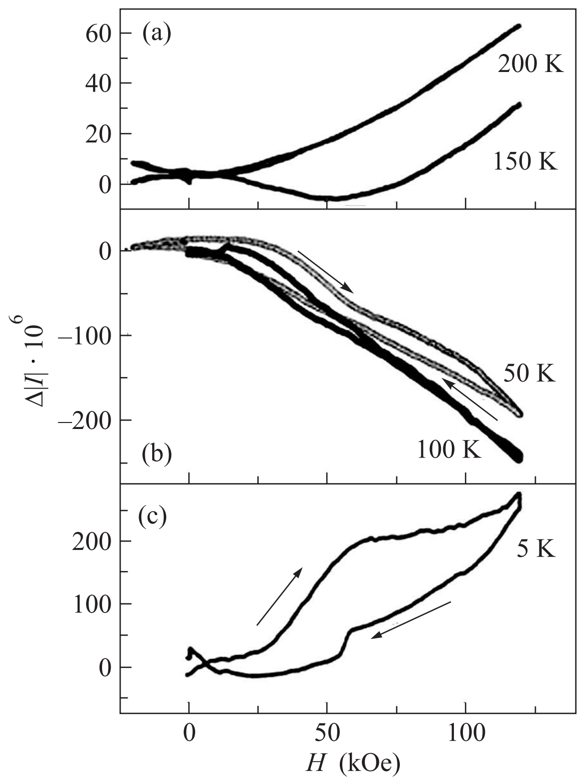

Рис.2. Полевые зависимости магнитострикции для монокристалла $Fe_xMn_{1-x}S$ с $x = 0.27$, измеренные при разных температурах

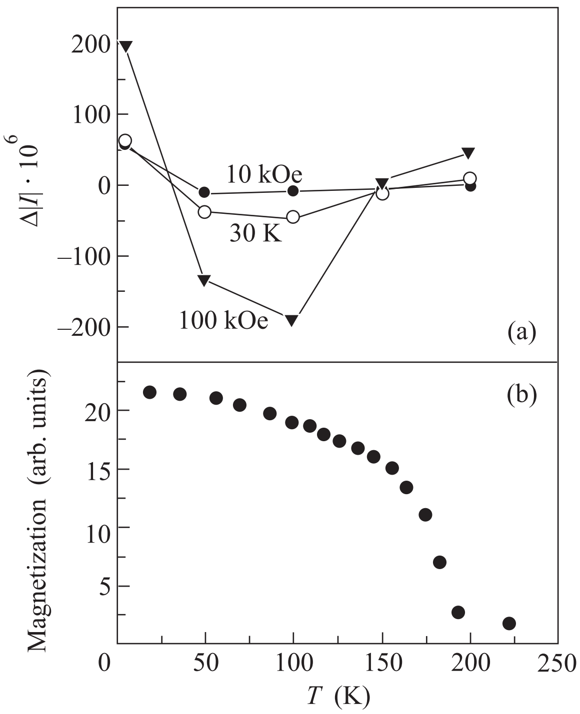

Рис.3. Температурный зависимости магнитострикции в разных магнитных полях (a) и намагниченности, измеренной нейтронографическим методом (b), для монокристалла $Fe_xMn_{1-x}S$ с $x = 0.27$

ции ориентированного монокристалла $Fe_xMn_{1-x}S$ с $x = 0.27$, имеющего при комнатной температуре ГЦК структуру типа NaCl с параметром решетки $a = 5.178$ Å. Рис.3b представляет температурную зависимость намагниченности подрешеток, измеренную нейтронографическим методом на монокристалле. Температура антиферромагнитного перехода составляет $T_N = 197$ К. Исследования магнитострикции показали, что в окрестности температуры магнитного перехода (рис.2a) наблюдается положительная продольная магнитострикция, величина которой в магнитном поле 120 кЭ составляет $6.3 \cdot 10^{-5}$. Это значение магнитострикции выше, чем, например, в антиферромагнитном редкоземельном лантаните марганца $LaMnO_3$ при $H = 200$ кЭ [1], обладающем поперечным слабым ферромагнетизмом. Полевую зависимость $\lambda_{\parallel}$ при 200 К для кристалла $Fe_xMn_{1-x}S$ с $x = 0.27$ можно описать квадратичной зависимостью $\lambda_{\parallel} \approx AH^2$, что характерно для магнитострикции парапроцесса [10].

Понижение температуры и установление магнитного порядка в $Fe_xMn_{1-x}S$ с $x = 0.27$ сопровождается появлением отрицательного вклада в продольную магнитострикцию (рис.2b), который становится основным в сильных магнитных полях (рис.3) для диапазона температур 50–100 К, где ранее наблюдалось отрицательное магнитосопротивление в поликристаллах [6]. При 100 К отрицательная магнитострикция возрастает практически линейно с ростом поля, достигая колоссальных значений $-2.4 \cdot 10^{-4}$ при $H = 120$ кЭ. Насыщения магнитострикции не наблюдается. Линейная полевая зависимость магнитострикции характерна [10] для обменно-стрикционных процессов и указывает на зависимость обменных взаимодействий от межатомного расстояния. Учитывая этот факт, а также существенную зависимость температуры Нееля чистого моносульфида марганца от давления ≈ 6.38 К/ГПа [17] можно ожидать, что одним из механизмов магнитострикции в железомарганцевых сульфидах является обменный механизм, связанный с зависимостью обменного интеграла от межатомных расстояний.

При температуре 50 К характер полевой зависимости магнитострикции $Fe_xMn_{1-x}S$ с $x = 0.27$ изменяется благодаря появлению выраженных гистерезисных эффектов (рис.2). В диапазоне температур от 50 до 5 К вновь происходит смена знака магнитострикции (рис.2 и 3). На рис.2c представлена полевая зависимость магнитострикции, измеренная при температуре $T = 5$ К. Низкотемпературная магнитострикция положительна и при увеличении магнитного поля имеет ступенчатое возрастание. Величина положительной магнитострикции в магнитном поле $H = 120$ кЭ составляет $+2.5 \times 10^{-4}$ и, по абсолютному значению, близка к величине отрицательной магнитострикции, наблюдаемой при 100 К. Магнитострикционный процесс при температуре $T = 5$ К сопровождается существенным полевым гистерезисом, что может указывать как на формирование доменной структуры, так и на наличие структурных и магнитных превращений в этом сульфиде под действием магнитного поля.

Известно, что изоструктурные MnS и FeO являются одноосными антиферромагнетиками [12, 16] с различной ориентацией магнитных моментов $3d$-ионов. Магнитные моменты Mn^{2+} в моносульфиде марганца ниже температуры Нееля ориентированы вдоль направления $\langle 110 \rangle$, тогда как в FeO магнитные моменты Fe^{2+} ориентированы вдоль тригональной оси $\langle 111 \rangle$. Спектроскопическое состояние свободного иона марганца $^6S_{5/2}$, и его магнитный момент определяются чисто спиновым вкладом. Пять d-электронов двухвалентного иона марганца определяют спин $S = 5/2$. Спектроскопическое состояние двухвалентного иона железа $^5D_4$. В поле кубической симметрии состояния $^5D_4$ расщепляется на два уровня, один из которых дважды вырожден, а другой имеет трехкратное вырождение. В октаэдрической позиции триплетное состояние Fe^{2+} (d^6, $S = 4/2$) имеет более низкую энергию и является немагнитным в случае, если расщепление кристаллическим полем велико. Для объяснения антиферромагнитного порядка и ромбоэдрического искажения кубической ячейки в FeO авторы [16] предположили, что магнитный момент Fe^{2+} определяется и спиновым, и орбитальным вкладами $2S + 1/2L$.

Согласно данным мессбауэровских исследований, двухвалентные ионы марганца и железа в сульфидах $Fe_xMn_{1-x}S$ занимают октаэдрические позиции [9], аналогично MnS и FeO. Замещение ионов марганца ионами железа в $Fe_xMn_{1-x}S$ для составов $x > 0.15$ сопровождается появлением слабого квадрупольного расщепления синглетного мессбауэровского спектра при комнатной температуре, что указывает на локальную деформацию октаэдров. Отмеченные выше особенности ионов Fe^{2+} и Mn^{2+} (разные мультиплетные состояния и преимущественная ориентация магнитного момента в кубической NaCl решетке), а также формирование неэквивалентных состояний катионов при структурной деформации в MnS [18] позволяют ожидать формирования неоднородного распределения в объеме образца $Fe_xMn_{1-x}S$ неэквивалентных низкосимметричных состояний магнитных ионов с разной локальной анизотропией каждого из них, которые будут давать вклад в магнитострикционный процесс. Примером таких веществ являются изинговские редкоземельные магнетики [10], в которых обменная магнитострикация обладает сильной полевой зависимостью. Благодаря спин-орбитальному взаимодействию, которое будет иметь различную проявленность для железной и марганцевой подсистем кристалла $Fe_xMn_{1-x}S$, не исключена и различная ориентация магнитных моментов ионов Fe^{2+} и Mn^{2+} в сильных магнитных полях.

Таким образом, обнаружено, что железомарганцевые сульфиды имеют достаточно высокие значения магнитострикции, указывающие на важную роль спин-фононных взаимодействий. Установлена смена знака продольной магнитострикции при изменении температуры и магнитного поля. Выявленные особенности магнитострикции $Fe_xMn_{1-x}S$ ($x = 0.27$) указывают на необходимость дополнительных исследований, в том числе, изучения объемной магнитострикции, магнитной структуры и магнитных свойств в сильных магнитных полях на образцах с разными составами x.

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

1. А. М. Кадомцева, Ю. Ф. Попов, Г. П. Воробьев и др., ФТТ **42**, 1077 (2000).
2. Yu. F. Popov, A. M. Kadomtseva, G. P. Vorobev et al., J. Appl. Phys. **83**, 7160 (1998).
3. T. Kimura, Y. Tomioka, A. Asamitsu, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **81**, 5920 (1998); Y. Tomoika, Phys. Rev. B **53**, R1689 (1996).
4. M. Matsukawa, H. Ogasawara, T. Sasaki et al., J. Phys.1 Soc. Japn. **71**, 1475 (2002).
5. Y. Tomoika, A. Asamitsu, H. Kuwahara et al., Phys. Rev. B **53**, R1689 (1996).
6. Г. А. Петраковский, Л. И.Рябинкина, Г. М. Абрамова и др., Письма в ЖЭТФ **72**, 99 (2002).
7. Г. М. Абрамова, Н. В. Волков, Г. А. Петраковский и др., Письма в ЖЭТФ **86**, 427 (2007).
8. G. Abramova, N. Volkov, G. Petrakovskiy et al., J. Mag. Mag. Mat. **320**, 3207 (2008).
9. Г. М. Абрамова, Г. А. Петраковский, О. А. Баюков и др., ФТТ **50**, 229 (2008).
10. А. К. Звездин, В. М. Матвеев, А. А. Мухин, А. И. Попов, *Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах*, М.: Наука, 1985.
11. B. Kundys, Yu. Bukhantsev, S. Vasiliev et al., Rev. Scient. Instrum. **75**, 2192 (2004).

12. H.H. Heikens, G.A. Wiegers, and C.F. van Bruggen, Sol. St. Com. **24**, 205 (1977); H.H. Heikens, C.F. van Bruggen, and C. Haas, J. Phys. Chem. Solids. **39**, 833 (1978).
13. B. Morosin, Phys. Rev. B **1**, 236 (1970).
14. J. Kanamori, Progress of Theoretical Physics **17**, 197 (1957).
15. D Hobbs and J Hafner, Phys.: Condens Matter **11**, 8197 (1999).
16. G.Kugel and C.Carabatov, Phys. Rev. B **16**, 378 (1977).
17. McCammon, Physics and Chemistry of Minerals **17**, 636 (1991).
18. R.J. Pollard, V.H. Cann, and J.B. Ward, J. Phys. C: Solid State Phys. **16**, 345 (1983).