

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛООВОГО РАСШИРЕНИЯ СУЛЬФИДОВ $Mn_{1-x}Fe_xS$

Михиенкова Е.И.

Научный руководитель - д.ф.-м.н. Горев М.В.

Сибирский федеральный университет

Твердые растворы на основе сульфида марганца MnS с различными катионными замещениями представляют интерес как с прикладной, так и с фундаментальной точек зрения вследствие их необычных электрических и магнитных свойств. В частности, несомненный интерес представляет обнаруженное недавно такое практически значимое явление, как колоссальное магнитосопротивление - сильная зависимость электрического сопротивления материала от магнитного поля.

Чистый моносульфид марганца MnS при комнатной температуре имеет гранцентрированную кубическую решетку типа $NaCl$ (пространственная группа $Fm\bar{3}m$). При понижении температуры ниже температуры Нееля $T_N \approx 150$ К происходит фазовый переход с ромбоэдрическим искажением решетки и антиферромагнитным упорядочением спинов марганца в слоях, перпендикулярных направлению $[111]$.

Увеличение концентрации железа сопровождается сжатием кубической ячейки и уменьшением параметра a . По данным магнитных измерений температура антиферромагнитного перехода возрастает от 150 К ($x=0.0$) до 196 К ($x=0.25$). В области концентраций $0.25 < x < 0.29$ наблюдается концентрационный фазовый переход из антиферромагнитного состояния в ферромагнитное. В этой же области концентраций происходит резкое (на несколько порядков) уменьшение величины электросопротивления.

В результате исследования магниторезистивных свойств установлено, что образцы с составами $0.25 < x$, являющиеся антиферромагнитными полупроводниками, не имеют существенной зависимости сопротивления от магнитного поля в интервале температур 77 – 300 К и в магнитных полях до 10 кЭ. В образцах с промежуточными концентрациями $0.25 < x < 0.40$ обнаружена зависимость температурного хода, величины и знака магнитосопротивления от магнитного поля. Для состава с $x=0.29$ эффект отрицательного магнитосопротивления возрастает с понижением температуры и достигает максимального значения $\delta_H = (\rho_H - \rho_0) / \rho_0 = -83\%$ при 160 К в поле 10 кЭ. С увеличением концентрации железа эффект уменьшается и для $x=0.30$ составляет -40% . В ферромагнитных образцах с $x > 0.40$ величина отрицательного магнитосопротивления не превышает 10%. Предполагается, что одним из возможных механизмов эффекта колоссального магнитосопротивления может быть магнитное и электронное расслоение фаз. Ферромагнитные образцы с $x > 0.3$ при комнатной температуре представляют собой совокупность парамагнитной и ферромагнитной фаз, а при 77 К - двух магнитоупорядоченных фаз. При понижении температуры парамагнитная часть вещества переходит в магнитоупорядоченное состояние.

Несмотря на активные исследования таких соединений различными методами, до сих пор остаются не полностью выясненными многие основополагающие вопросы.

Для понимания механизмов фазовых переходов, фазового расслоения и магнитосопротивления в твердых растворах $Mn_{1-x}Fe_xS$ важное значение имеют и теплофизические исследования, в частности, исследования теплового расширения. Однако, прямых измерений теплового расширения сульфидов марганца, насколько нам известно, не проводилось. В литературе представлены лишь результаты измерений

температурных зависимостей параметра кристаллической решетки рентгеноструктурными методами. Такие измерения не обладают достаточной точностью и подробностью.

В данной работе проведены подробные исследования теплового расширения твердых растворов $Mn_{1-x}Fe_xS$ с целью точного определения температур фазовых переходов, уточнения концентрационной фазовой диаграммы Т-х, определения аномальной деформаций образцов для оценки параметров спин-решеточного взаимодействия.

Образцы для исследований были приготовлены в Институте физики СО РАН. Для выращивания монокристаллов $Mn_{1-x}Fe_xS$ первоначально были синтезированы порошковые сульфиды, которые получены сульфидированием рассчитанных смесей оксидов металлов и чистых металлических элементов. Кристаллизация монокристаллов выполнена методом зонной плавки из расплава порошковых сульфидов в парах серы, помещенных в стеклоуглеродный контейнер, с использованием индукционного нагрева и протягиванием контейнера через одновитковый индуктор со скоростью 5-10 мм/час (вертикальный вариант).

Рентгеноструктурные исследования выполнены на монокристаллической установке и на установке класса ДРОН на порошках (полученных путем растирания монокристаллов). О качестве образцов свидетельствует отсутствие дополнительных структурных рефлексов. Параметр элементарной кубической ячейки (пространственная группа Fm3m) синтезированных образцов практически линейно уменьшается с ростом концентрации Fe.

Для измерений был приготовлен монокристаллический образец MnS в форме параллелепипеда с размером вдоль оси а кубической решетки $L_0=4.915$ мм. Тепловое расширение образца исследовалось в диапазоне температур 100-370 К на dilatометре DIL-402C в динамическом режиме. Для калибровки и учета теплового расширения измерительной системы использовались эталоны из плавленого кварца.

Графики полученных зависимостей коэффициента линейного теплового расширения α от температуры изображены на рис. 1. Как видно из рисунка, аномалия коэффициента теплового расширения, связанная с фазовым переходом из исходной кубической фазы в антиферромагнитную ромбоэдрическую фазу наблюдаются в достаточно широкой области температурах вплоть до 250 К. При увеличении концентрации железа аномалия коэффициента теплового расширения становится все более размытой, уменьшается по амплитуде и смещается в сторону более высоких температур. Для состава с $x=0.18$ аномалия теплового расширения имеет достаточно сложную форму, что может быть связано с неоднородностью состава образца. Ее можно представить как наложение аномалий, характерных для составов с $x=0.0$, 0.10 и 0.29.

Для совместного анализа тепловых и магнитных свойств MnS и оценки величины спин-решеточного взаимодействия необходимо корректное описание решеточного (неаномального) вклада в деформацию $\Delta L/L$ и коэффициент теплового расширения $\alpha(T)$.

При отсутствии экспериментальных данных о спектре решеточных колебаний, мы использовали несколько методов аппроксимации решеточной деформации и выделения аномального вклада. Традиционный подход, при котором удлинение $\Delta L/L(T)$ при высоких температурах аппроксимируется линейной зависимостью, приводит к завышению величин аномального вклада в деформацию при температурах $T < T_N$, которые к тому же зависят от температурного диапазона, в котором осуществляется аппроксимация.

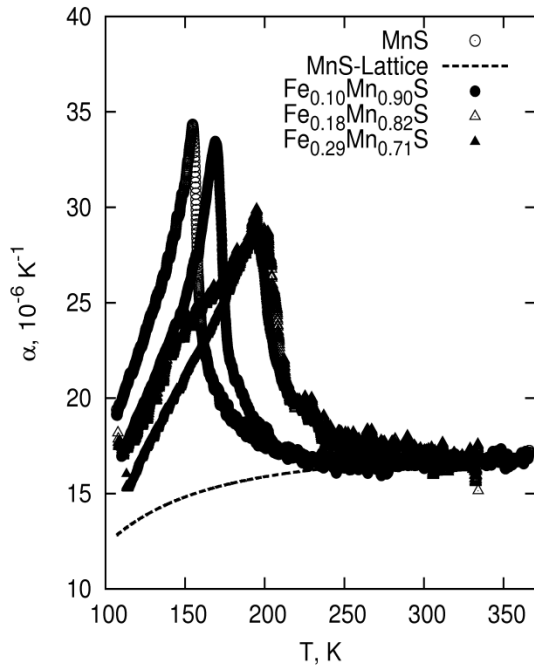


Рис.1 Температурные зависимости коэффициента теплового расширения твердых растворов $Mn_{1-x}Fe_xS$. MnS-Lattice - регулярный вклад.

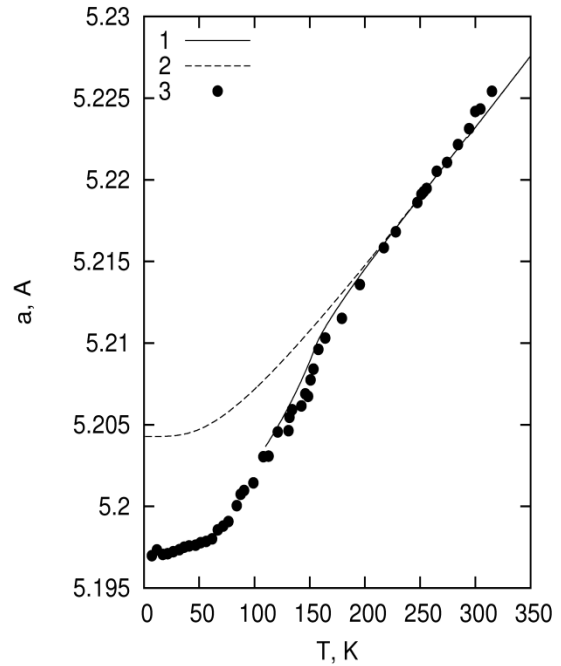


Рис.2 Параметр a кристаллической решетки MnS: 1-расчет из $\alpha(T)$, 2-регулярный вклад, 3-структурные данные.

При высоких температурах коэффициент теплового расширения $\alpha(T)$ иногда описывают линейной зависимостью от температуры. Учет этих вкладов значительно улучшает аппроксимацию температурной зависимости $\alpha(T)$ и деформации при $T > T_N$. Однако и такой подход не является корректным.

При уменьшении температуры коэффициент теплового расширения должен стремиться к нулю и в низкотемпературной области ($T < T_N < \Theta_D$) необходимо учитывать связь теплового расширения и теплоемкости и ее температурную зависимость, хотя бы в рамках модели Дебая. Поскольку коэффициент теплового расширения измерен в ограниченной области температур $T > 100$ К и в кубической фазе ($T > T_N$) слабо зависит от температуры, определить температуру Дебая из аппроксимации экспериментальных данных $\alpha(T)$ практически невозможно, мы воспользовались значением $\Theta_D = 274.476$ К, определенным нами из анализа данных по теплоемкости, и описали поведение коэффициента теплового расширения при $T > 250$ К зависимостью $\alpha(T) \sim C_D(T)$. Обработка $C_p(T)$ в модели Дебая проводилась зависимостью

$$C_D(T) = 9R\alpha\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} t^4 \frac{\exp(t)}{(\exp(t) - 1)^2} dt$$

где α и Θ_D - подгоночные параметры.

Результат обработки $\alpha(T)$ для MnS представлен на рис. 1. На рис. 2. показаны результаты расчета параметра кристаллической решетки и регулярный (решеточный) вклада из данных по тепловому расширению и сравнение их с результатами структурных исследований.

Теперь мы можем выделить аномальную составляющую деформации (рис. 3) и использовать ее в дальнейшем для совместного с магнитными свойствами анализа и определения величины спин-решеточного взаимодействия. Как видно из рисунка данные дилатометрических (ΔL) и нейтронографических (интенсивность магнитного [111] рефлекса) хорошо согласуются и дополняют друг друга.

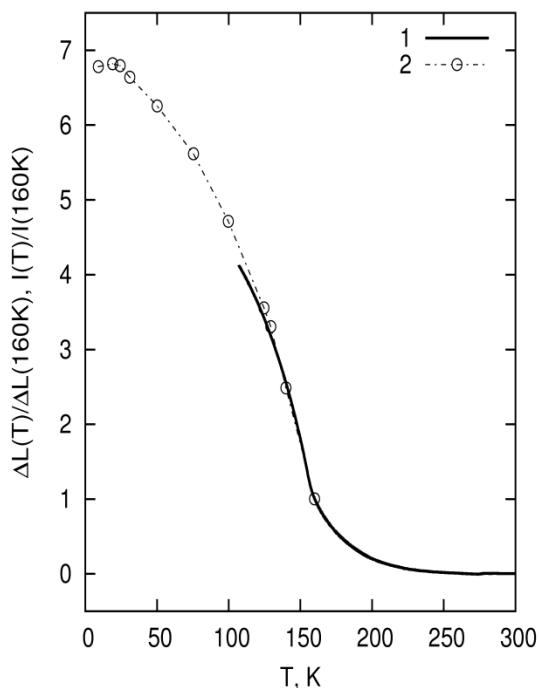


Рис.3 Относительные величины аномальной деформации (1) и интенсивности рефлекса [111] (2) для MnS.

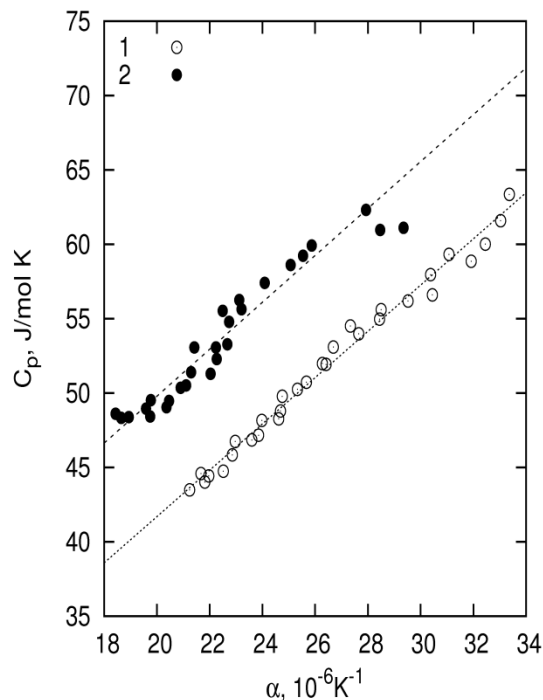


Рис.4 Выполнимость соотношения Пиппарда вблизи фазового перехода в MnS: 1 - $T < T_N$, 2 - $T > T_N$.

Наличие данных по теплоемкости и тепловому расширению позволяет вычислить величины сдвига температуры фазового перехода под влиянием гидростатического и одноосных давлений и построить фазовую T-p диаграмму MnS. Для определения dT_N/dp мы воспользовались соотношениями Пиппарда, устанавливающими связь между теплоемкостью и коэффициентами теплового расширения вблизи температуры фазового перехода

$$C_p = \frac{V_m T_N}{\gamma_\alpha} \alpha_\alpha + const,$$

$$\gamma_\alpha = \frac{dT_N}{d\alpha_\alpha}, \quad \frac{dT_N}{dp} = 3\gamma_\alpha$$

где C_{pn} - теплоемкость, V_m - молярный объем.

Результаты совместной обработки теплоемкости и коэффициента теплового расширения вблизи T_N как в исходной кубической фазе ($T > T_N$), так и в искаженной ($T < T_N$) показывают, что выполняется соотношение Пиппарда. Отклонения от зависимостей наблюдаются при достаточном удалении от температуры фазового, а также в непосредственной окрестности превращения, где наиболее сильно сказывается влияние несовершенств образцов, динамический характер измерений теплового расширения и недостаточная точность совмещения температурных шкал массивов данных $C_p(T)$ и $\alpha(T)$. Полученные значения $dT_N/d\sigma_\alpha$, равные 2.03 K/GPa и 2.06 K/GPa соответственно выше и ниже T_N , хорошо согласуются друг с другом. Расчитанная величина сдвига температуры Нееля под действием гидростатического давления $dT_N/dp \approx 6.1$ K/GPa слегка выше значения, полученного экспериментально при исследованиях в области давлений в несколько десятков GPa.