

УДК 537.311.3

## СПИН-СТЕКОВЫЕ ЭФФЕКТЫ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$

© 2009 г. С. С. Аплеснин<sup>1,2</sup>, Л. И. Рябинкина<sup>1</sup>, О. Б. Романова<sup>1</sup>, О. Н. Бандурина<sup>2</sup>,  
М. В. Горев<sup>1</sup>, А. Д. Балаев<sup>1</sup>, Е. В. Еремин<sup>1</sup>

E-mail: apl@iph.krasn.ru

Проведены измерения намагниченности, сопротивления, диэлектрической проницаемости, коэффициента теплового расширения катионзамещенных сульфидов  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ . Установлена взаимосвязь между магнитной, электрической и упругой подсистемами твердых растворов  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ , найдены особенности физических свойств, характерные для мультиферроиков, индуцированные орбитально-зарядовым упорядочением.

Интенсивное исследование новых магнитных материалов, в которых сосуществуют магнитные, электрические и оптические свойства, связанные с особенностями их кристаллического упорядочения и электронно-зонного строения в зависимости от состава, проводится с целью создания энергонезависимой памяти и быстродействующих электрических систем обработки информации. К таким веществам относятся неупорядоченные системы, в которых наблюдаются переходы металл–диэлектрик (ПМД) и эффект колоссального магнитосопротивления (КМС) [1, 2]. В настоящее время интенсивно исследуются окисные соединения марганца, селениды и сульфиды, претерпевающие эффекты ПМД и КМС [3–7].

К перспективным материалам относятся твердые растворы  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ , в которых возможно орбитально-зарядовое упорядочение [8]. Вследствие разной электроотрицательности ионов кобальта и марганца возможно повышение электронной плотности на  $t_{2g}$ -оболочке ионов марганца. Это можно представить в виде электрон-дырочной пары, имеющей разные подвижности, и схематично изобразить в виде примесного уровня вблизи валентной зоны, расположенного ниже уровня Ферми. Эффективный диполь имеет разные эффективные массы и взаимодействует с оптическими модами. Для качественного рассмотрения магнитных и электрических свойств ограничимся примитивной моделью, описывающей взаимодействие электрона на ионах кобальта, имеющих в ближайшем окружении только ионы марганца. В результате взаимодействия с фононами возможно искажение октаэдров вдоль одной из осей, которые вырождены в ГЦК-решетке. Это вырождение будет определять спин-стекловые свойства, которые

проявляются под действием внешних воздействий — магнитного и электрического полей.

Цель работы — изучение физических свойств твердых растворов  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ , характерных для мультиферроиков, индуцированных орбитально-зарядовым упорядочением, и установление взаимосвязи между магнитной, электрической и упругой подсистемами.

На образцах  $\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.85}\text{S}$  проведены измерения намагниченности в области температур 40–300 К в магнитных полях  $H = 13, 100, 500$  Э в зависимости от предыстории образца. При температурах  $T < 250$  К наблюдается температурный гистерезис намагниченности при охлаждении образца в нулевом магнитном поле и в поле  $H = 100$  Э (рис. 1). Гистерезис практически исчезает с увеличением магнитного поля до 500 Э. Температура, при которой обнаруживаются спин-стекловые эффекты, значительно превышает температуру Нееля ( $T_N = 165$  К), и зависимость намагниченности от поля имеет во-

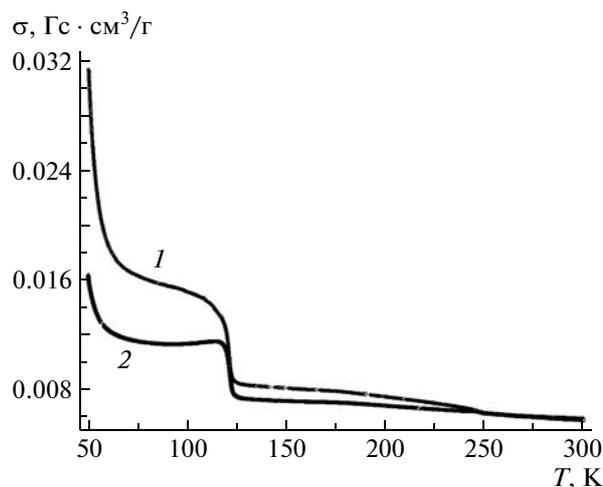


Рис. 1. Температурные зависимости намагниченности при охлаждении в магнитном поле  $H = 100$  Э (FC-1) и нулевом магнитном поле (ZFC-2) для  $\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.85}\text{S}$ .

<sup>1</sup> Учреждение Российской академии наук Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск.

<sup>2</sup> Сибирский государственный аэрокосмический университет им. М.Ф. Решетнева, Красноярск

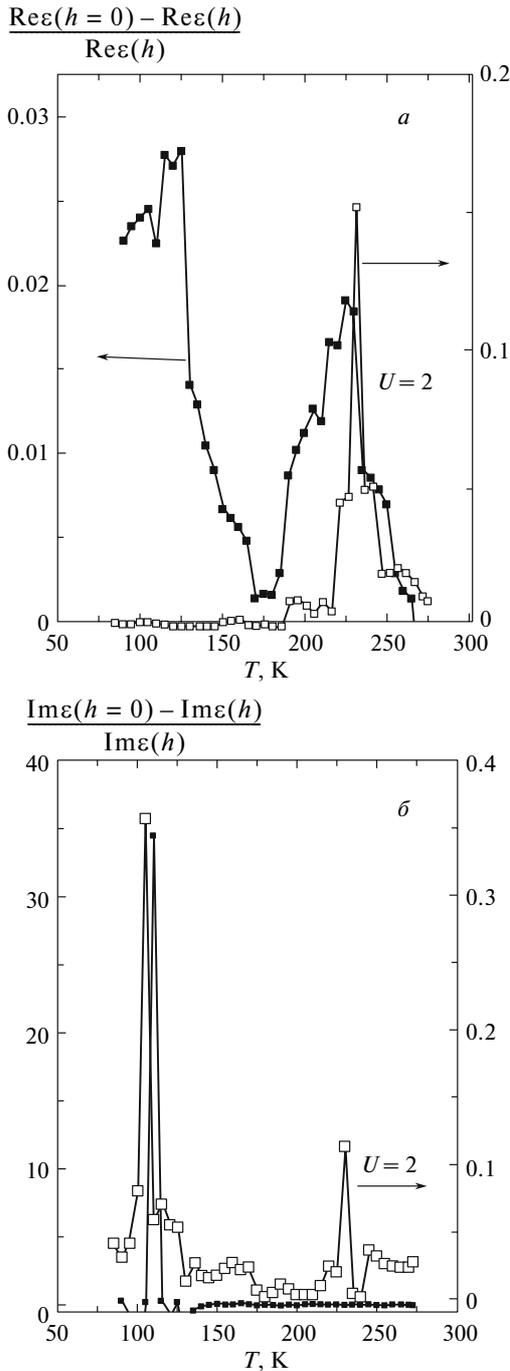


Рис. 2. Температурные зависимости реальной (а) и мнимой (б) частей диэлектрической проницаемости, измеренной на частоте 1 кГц для  $\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{S}$ .

гнутый вид при  $H < 1000$  Э. В температурной зависимости  $M(T)$  наблюдаются три температуры: 240, 120 и 50 К, при которых намагниченность резко возрастает. При этих температурах также наблюдаются аномалии диэлектрической проницаемости. Реальная и мнимая части диэлектрической проницаемости измерены в области температур  $80 \text{ К} < T < 300 \text{ К}$  на трех частотах:  $\omega = 1, 10$  и  $100 \text{ кГц}$ , как в магнитном, так и в постоянном электрическом

поле в зависимости от предыстории образца. Найден небольшой максимум диэлектрической проницаемости на частоте  $\omega = 100 \text{ кГц}$  при  $T = 120 \text{ К}$ , резкий рост мнимой диэлектрической проницаемости с наличием точки перегиба в зависимости  $\epsilon(T)$  в области температур  $220 \text{ К} < T < 250 \text{ К}$ . В магнитном поле  $H = 5 \text{ кЭ}$  установлен магнитоэлектрический эффект, изображенный на рис. 2. В постоянном электрическом поле  $E = 10 \text{ В см}^{-1}$  относительное изменение диэлектрической проницаемости  $\text{Re}(\epsilon)$  в магнитном поле увеличивается почти на порядок, а мнимая часть  $\text{Im}(\epsilon)$  уменьшается примерно на эту же величину. Зависимость  $\epsilon(E)$  имеет вогнутый вид, характерный для суперпарамагнетиков при  $T > 220 \text{ К}$ . Вольт-амперные характеристики имеют линейную зависимость, наклон которых меняется с ростом внешнего магнитного поля в интервале температур  $170 \text{ К} < T < 240 \text{ К}$ . Сопротивление, измеренное при фиксированном значении постоянного тока, обнаруживает квазивырождение, которое снимается внешним магнитным полем. “Отжиг” во внешнем магнитном поле приводит к понижению сопротивления на величину, прямо пропорциональную времени измерения. На рис. 3 приведена зависимость сопротивления от магнитного поля при  $T = 234 \text{ К}$ , полученная при длительности измерения в течение  $t = 34$  (а) и 3 мин (б). При  $T > 240 \text{ К}$  начальное и конечное значения сопротивления после включения и выключения магнитного поля совпадают. Корреляция магнитной структуры с упругой подсистемой прослеживается через температурную зависимость коэффициента теплового расширения, измеренного для  $\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.85}\text{S}$ . Исчезновение слабого ферромагнитного момента при  $T = 120 \text{ К}$  приводит к резкому росту коэффициента теплового расширения вплоть до  $T_N$ , где снова наблюдается резкий спад  $\alpha(T)$ . Относительное изменение  $\alpha(T_{300 \text{ К}})/\alpha(T_N) \approx 2$  в окрестности  $T_N$  указывает на сильное магнитоупругое взаимодействие, механизм которого может быть вызван изменением величины обменного взаимодействия вследствие электрон-фононного взаимодействия.

Описанные выше эффекты можно объяснить в модели орбитально-зарядового упорядочения. Кулоновское взаимодействие между электронами, находящимися на разных  $t_{2g}$ -орбиталях, понижает энергию в случае разной заселенности орбиталей и приводит к расщеплению уровней. В результате возникает пространственная анизотропия интегралов перескока между соседними ионами кобальта и марганца через анион серы. При половинном заполнении орбиталей перенос электронной плотности между соседними узлами связан с сильным кулоновским отталкиванием на узле и эффективным интегралом перескока между ближайшими ионами марганца на  $t_{2g}$ -орбиталях через анион серы можно оценить как  $t_{\alpha\beta}^x = E_{x,\alpha} E_{x,\beta} / [(\epsilon_p - \epsilon_d) + U]$ , где

$E_{x,\alpha,\beta}$  – интегралы перекрытия  $P$ -орбиталей серы и  $t_{2g}$ -орбиталей марганца, имеющих величину  $E_{x,\alpha,\beta} = 1.1$  эВ,  $\varepsilon_p - \varepsilon_d = 2-3$  эВ – величина зарядовой щели, соответствующая энергетической щели в спектре одночастичных электронных возбуждений в  $\text{MnS}$  [8], ( $U = 5$  эВ) и  $t_{\alpha\alpha}^x = 0.15$  эВ. Неоднородное распределение электронной плотности по  $t_{2g}$ -состояниям индуцирует орбитальный магнитный момент  $L^z = n_a - n_b$ , ( $a, b - d_{yz}, d_{xz}$ ), где  $n_a, n_b$  – числа заполнения электронов на соответствующих орбиталях. При асимметричном расположении ионов серы относительно катиона образуется электрический диполь  $P = (u_i - u_j)n_i$ , где  $u_i = y_i - y_{i+h}$ , где  $y$  – локальное смещение иона на узле. При суммировании во втором порядке теории возмущений можно получить скалярное произведение орбитальных магнитных моментов и дипольных электрических моментов ионов. Взаимодействие между электрическими дипольными моментами и орбитальными магнитными моментами появляется в четвертом порядке теории возмущений  $H_{int} \sim A_{ijkl}(L_i L_j)(P_k P_l)$ . Полный гамильтониан с учетом взаимодействия между подсистемами, так и с внешним магнитным и электрическим полями имеет вид

$$H = -\sum_{i,j} J_{ij} L_i L_j - \sum_{ijkl} A_{ijkl} (L_i L_j) (P_k P_l) - \sum_{i,j} K_{ij} P_i P_j - \sum_i (H L_i + E P_i),$$

где  $H$  и  $E$  – магнитное и электрические поля соответственно. Электрические диполи образуют несоизмерную структуру с вектором  $\vec{Q}$ , который вырожден в ГЦК-решетке. Волновой вектор имеет шестикратное вырождение в импульсном пространстве. Это вырождение при нагревании снимается и исчезает упорядочение диполей, сопровождающееся максимумом в диэлектрической проницаемости. Внешнее как электрическое, так и магнитное поле приводит к асимметрии потенциальных ям и к понижению высоты потенциально-го барьера, разделяющего эти состояния.

Таким образом, в твердых растворах  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  впервые найдено состояние подобное спиновому стеклу, что подтверждается существованием гистерезиса сопротивления в зависимости от магнитного поля и необратимым поведением намагниченности в зависимости от предыстории образца. Температура, при которой наблюдается гистерезис в температурном поведении намагниченности и в сопротивлении при “отжиге” в магнитном поле, соответствует образованию орбитального стекла, когда снимается вырождение по магнитному орбитальному моменту и меняются интегралы перескоков между узлами.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ-БРФФИ № 08-02-90031 и ФФИ РБ № Ф08Р-037 и гранта РФФИ\_р-сибирь № 09-02-98004.

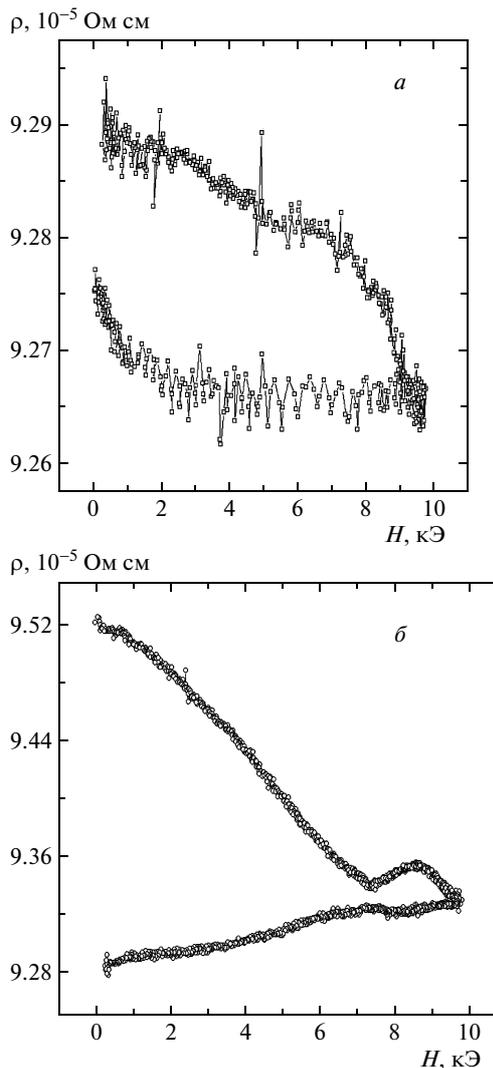


Рис. 3. Полевые зависимости удельного электросопротивления для  $\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{S}$  при  $T = 234$  К и длительности измерения 34 мин (а) и длительности измерения 3 мин (б).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мотт Н.Ф. Переходы металл–изолятор. М.: Наука, 1979. С. 344.
2. Нагаев Э.Л. // УФН. 1996. Т. 166. № 8. С. 796.
3. Демин Р.В., Королева Л.И., Мунинов А.З. и др. // ФТТ. 2006. Т. 48. № 2. С. 305.
4. Санина В.А., Головенциц Е.И., Залеский В.Г. // ФТТ. 2008. Т. 50. № 5. С. 871.
5. Солин Н.И., Устинов В.В., Наумов С.В. // ФТТ. 2008. Т. 50. № 5. С. 864.
6. Аплеснин С.С., Рябинкина Л.И., Романова О.Б. и др. // ФТТ. 2007. Т. 49. № 11. С. 1984.
7. Рябинкина Л.И., Романова О.Б., Аплеснин С.С. // Изв. РАН Сер. физ. 2008. Т. 72. № 8. С. 1115.
8. Аплеснин С.С., Рябинкина Л.И., Романова О.Б. и др. // ЖЭТФ. 2008. Т. 133. № 4. С. 875.