

УДК 537.311.3

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

© 2009 г. С. С. Аплеснин^{1,2}, Л. И. Рябинкина¹, О. Б. Романова¹, О. Н. Бандурина²,
М. В. Горев¹, А. Д. Балаев¹, Е. В. Еремин¹

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-

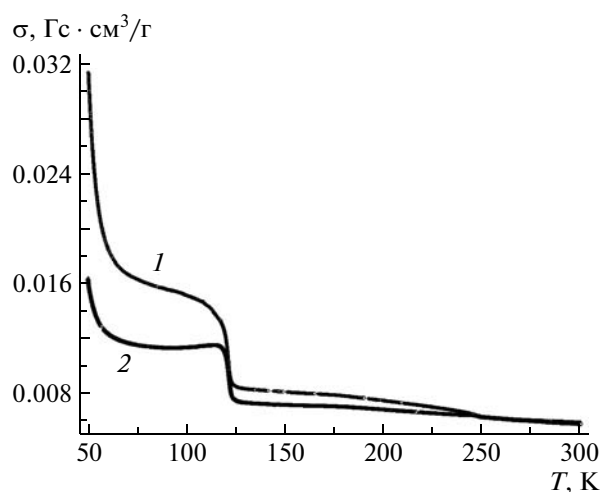


Рис. 1. Температурные зависимости намагниченности при охлаждении в магнитном поле $H = 100$ Э (FC-1) и нулевом магнитном поле (ZFC-2) для $\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.85}\text{S}$.

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

² Сибирский государственный аэрокосмический университет им. М.Ф. Решетнева, Красноярск

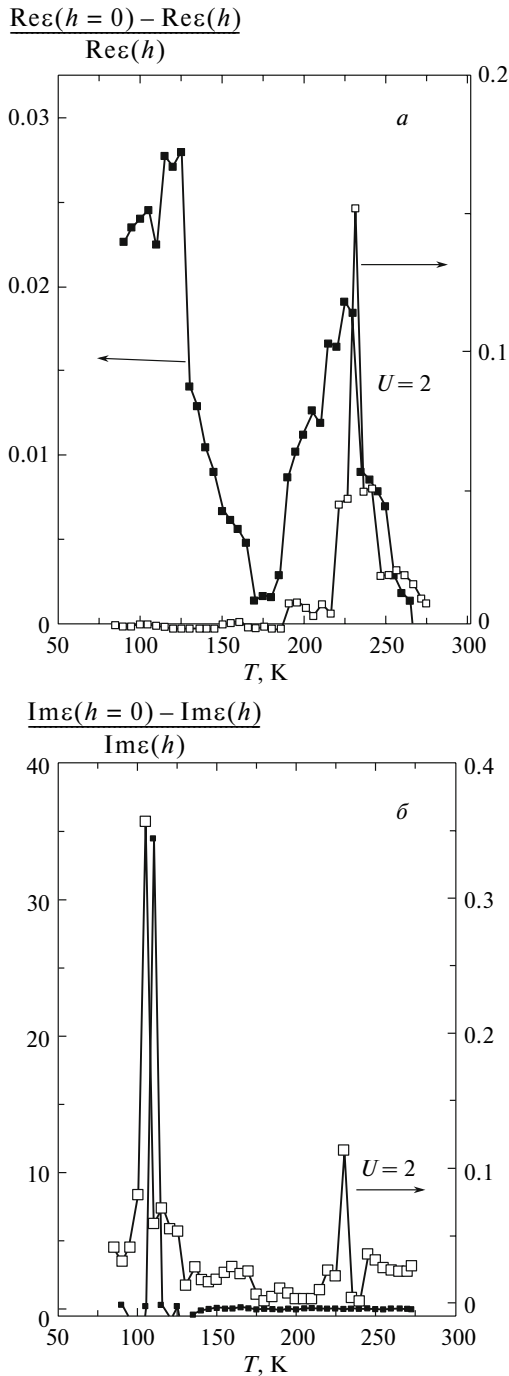


Рис. 2. Температурные зависимости реальной (а) и мнимой (б) частей диэлектрической проницаемости, измеренной на частоте 1 кГц для $\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{S}$.

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 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 эффективный интеграл 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 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.

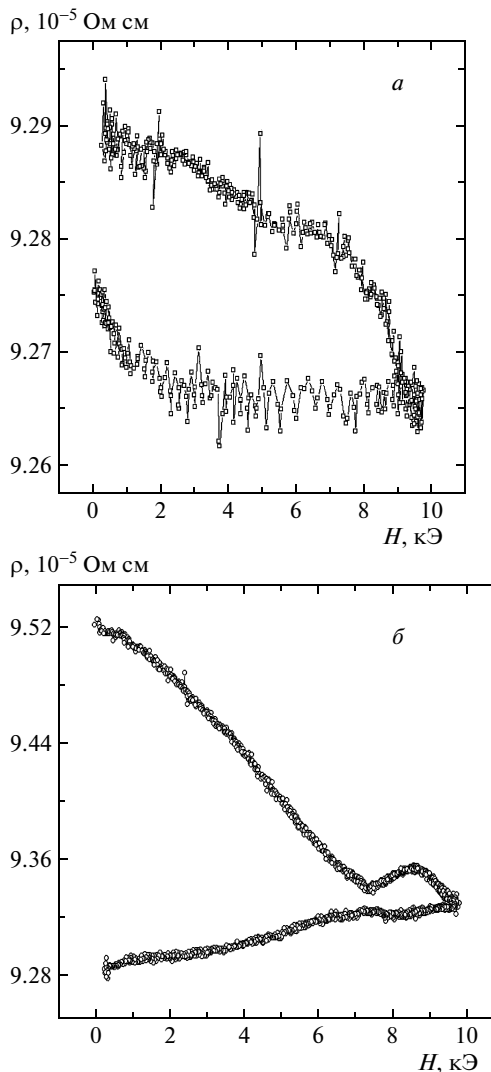


Рис. 3. Полевые зависимости удельного электросопротивления для $\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{S}$ при $T = 234$ К и длительности измерения 34 мин (а) и длительности измерения 3 мин (б).

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.