

Термодинамика магнитного превращения в MnS_2 при высоком давлении

В. А. Сидоров⁺, Ж. Гуо^{*1)}, Л. Сун^{*1)}, В. В. Бражкин⁺²⁾

⁺Институт физики высоких давлений им. Л.Ф.Верецагина РАН, 108840 Москва, Троицк, Россия

^{*}Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, 100190 Beijing, China

Поступила в редакцию 29 декабря 2017 г.

После переработки 16 января 2018 г.

Исследовано поведение теплоемкости MnS_2 при высоком давлении. Обнаружено значительное повышение температуры перехода в антиферромагнитное состояние T_N с ростом давления от 48.2 К при атмосферном давлении до 76 К при давлении 5.3 ГПа. Начальное значение $dT_N/dP = 4.83$ К/ГПа. Обнаружено большое отклонение величины $\alpha = d(\log T_N)/d(\log V) = -6.6 \pm 0.1$ от значения $\alpha = -10/3 \approx -3.3$ (соотношение Блоха), которое наблюдается для большого числа антиферромагнитных изоляторов – оксидов и фторидов переходных металлов. Проведена оценка величины скачка объема в точке магнитного перехода, сделан вывод о необходимости прямых дилатометрических измерений объема.

DOI: 10.7868/S0370274X18050090

Полупроводниковое соединение MnS_2 является представителем большой группы халькогенидов переходных металлов, кристаллизующихся в структурном типе пирита (FeS_2), решетка которого может быть представлена как гранецентрированная кубическая, типа NaCl, в которой атомы переходного металла занимают позиции натрия, а центры димеров S-S занимают позиции хлора. При этом оси димеров ориентированы вдоль пространственных диагоналей куба. Большинство этих соединений существует в природе в виде минералов, также они могут быть синтезированы в лаборатории в виде достаточно крупных кристаллов. Однако MnS_2 может быть синтезирован лишь гидротермальным методом в виде мелкого порошка, хотя в природе встречаются его крупные монокристаллы в виде минерала гауэрита (hauerite). Поэтому во всех работах, где изучались физические свойства MnS_2 , были использованы его природные монокристаллы.

При нормальном давлении при температуре $T_N = 48.2$ К в MnS_2 происходит фазовый переход 1-го рода в антиферромагнитное состояние. Исследования спектров критического магнитного диффузного рассеяния нейтронов выше T_N показали, что критическое рассеяние происходит на волновом векторе $\mathbf{k} = (1, 0.44, 0)$, несоизмеримом с периодом обратной решетки. Ниже T_N магнитная структура характеризуется волновым вектором $\mathbf{k} = (1, 1/2, 0)$, соиз-

меримым с периодом обратной решетки [1–3]. Аналогичное поведение было обнаружено для соединения UAs [4]. В этих соединениях магнитный переход, тем не менее, остается очень близким к переходу второго рода и рассматривается как переход первого рода, вызванный критическими флуктуациями [5, 6]. Для такого рода переходов скачок объема может быть весьма малым. Так в UAs обнаружить его дифракционными методами не удалось [7, 8], хотя магнитный момент скачком достигает значения 70 % полного момента в узком интервале температур (< 0.1 К) в точке магнитного перехода $T_N = 127$ К [4]. Такое же поведение магнитного момента при переходе наблюдается и для MnS_2 [9]. Очень интересный магнитный переход наблюдается в соединении MnSi. В работе [10] этот переход также рассматривается как переход первого рода, вызванный критическими флуктуациями. Исследования теплоемкости и коэффициента термического расширения MnSi показали, что вблизи температуры перехода $T_c \approx 29$ К на фоне аномалий, характерных для перехода второго рода, наблюдаются узкие пики этих термодинамических свойств, характерные для перехода первого рода [11]. При этом скачок объема при переходе первого рода имеет аномально малую величину $\Delta V/V \approx -3 \cdot 10^{-6}$. Вплоть до недавнего времени скачка объема или структурных искажений кубической решетки MnS_2 при переходе в антиферромагнитное состояние обнаружить не удавалось. Поэтому вопрос о наличии скачка объема в точке перехода

¹⁾Jing Guo, Liling Sun

²⁾e-mail: brazhkin@hppi.troitsk.ru

и его значения остается актуальным. Был обнаружен аномально высокий пик теплоемкости MnS_2 в очень узкой области температур вблизи $T_N = 48.2 \text{ K}$ [12], что согласуется с концепцией перехода первого рода, причем авторы данной работы отметили, что малое изменение энтальпии в этой области свидетельствует о весьма малом изотермическом поглощении тепла при переходе. Недавно было проведено тщательное рентгенографическое исследование кристаллической структуры MnS_2 в широком диапазоне температур с помощью синхротронного излучения [13] и обнаружено, что в антиферромагнитном состоянии появляется очень небольшое тетрагональное искажение кубической решетки ($c/a = 1.0006$). Однако скачок объема непосредственно в точке перехода обнаружен не был. Ранее предположение об искажении кристаллической структуры при магнитном переходе было сделано для соединения MnSe_2 на основании косвенных данных [14]. В то же время исследования дифракции нейтронов родственного соединения MnTe_2 показали [15], что его переход в антиферромагнитное состояние является переходом второго рода. Аномальный пик теплоемкости в области перехода в MnTe_2 не был обнаружен [12], в отличие от MnS_2 . Высокое давление вызывает сильный рост температуры магнитного перехода T_N в MnTe_2 [16, 17]. Эксперименты по дифракции нейтронов при давлениях до 8 ГПа в широком диапазоне температур [17] позволили определить одновременно сжимаемость $-V^{-1}dV/dP$ и зависимость $T_N(P)$. Оказалось, что величина $\alpha = d(\log T_N)/d(\log V) = -6.0 \pm 0.1$ для MnTe_2 значительно превышает значение $\alpha = -10/3 \approx -3.3$ (соотношение Блоха), которое наблюдается для большого числа антиферромагнитных изоляторов – оксидов и фторидов переходных металлов [18, 19]. Объяснением этого эффекта авторы работы [17] считают полученную ими из зонных расчетов для MnTe_2 сильную зависимость интеграла перекрытия катион-анион b^{ca} от расстояния катион-анион r : $b^{ca} \sim 1/r^{4.2}$. Эта зависимость значительно отличается от зависимости $b^{ca} \sim 1/r^{2.5}$, принятой при теоретическом обосновании соотношения Блоха. Разница в данных зависимостях, в свою очередь, связывается с существенным различием $4p$ -состояний теллура от $2p$ - и $3p$ -состояний кислорода или фтора [17].

Термодинамические, магнитные и электронные транспортные свойства MnS_2 при высоком давлении ранее не изучались. В нескольких работах методом рентгеновской дифракции в алмазных камерах исследована его кристаллическая структура при давлениях до 40 ГПа [20–22]. При давлении выше 11 ГПа

обнаружен структурный переход со значительным уменьшением объема. В наиболее прецизионных экспериментах [22], выполненных с использованием синхротронного излучения, было показано, что при давлении 11.8 ГПа структура типа пирита переходит в структуру типа арсенипирита с уменьшением объема $\Delta V/V \approx -22\%$. Такое гигантское уменьшение авторы [22] связали с переходом ионов марганца из высокоспинового в низкоспиновое состояние.

В настоящей работе нами была получена зависимость температуры магнитного перехода в MnS_2 от давления с помощью измерений теплоемкости методом модуляционной калориметрии под давлением до 5.3 ГПа, а также проведен сравнительный анализ свойств MnS_2 и MnTe_2 при высоком давлении.

Монокристаллы MnS_2 (минерал гауэрит) были получены в Минералогическом музее им. А.Е. Ферсмана РАН (образец № 70248, Львовская область, Украина). Анализ их качества и состава проведен с помощью сканирующего электронного микроскопа с приставкой для элементного анализа. Состав образцов соответствует стехиометрии MnS_2 , примесей других элементов не обнаружено. В одном из образцов обнаружены отдельные поры размером около 10 мкм, в которых видны включения посторонних минералов, содержащих кальций, кислород, углерод, железо и бор. Концентрация этих элементов во включениях весьма велика, однако элементный анализ с большой площади, захватывающей включения, дает содержание этих примесей ниже 0.1%. Даже если предположить, что такие включения случайно окажутся в образцах, предназначенных для измерения теплоемкости, это никак не отразится на измеряемых макроскопических свойствах.

Высокое давление создавалось с помощью автономной миниатюрной камеры “тороид” [23] и измерялось по температуре сверхпроводящего перехода в свинце [24]. Образец и датчик давления (Pb) находились в тефлоновой капсуле, заполненной жидкостью (смесь глицерин-вода в объемном отношении 3:2). Предел гидростатичности этой жидкости при комнатной температуре составляет 5.3 ГПа. Образец имел вид тонкой пластинки (примерные размеры $0.5 \times 0.6 \times 0.08 \text{ мм}$), с одной стороны которой был приклеен нагреватель, создающий переменный тепловой поток, а с другой – термopара, регистрирующая амплитуду осцилляций температуры образца. Методика измерений теплоемкости при высоком давлении методом модуляционной калориметрии более подробно изложена в работе [25].

Результаты измерений теплоемкости MnS_2 при высоком давлении в виде зависимостей C/T от тем-

пературы (C – теплоемкость) представлены на рис. 1. С ростом давления пик теплоемкости, соответствующий

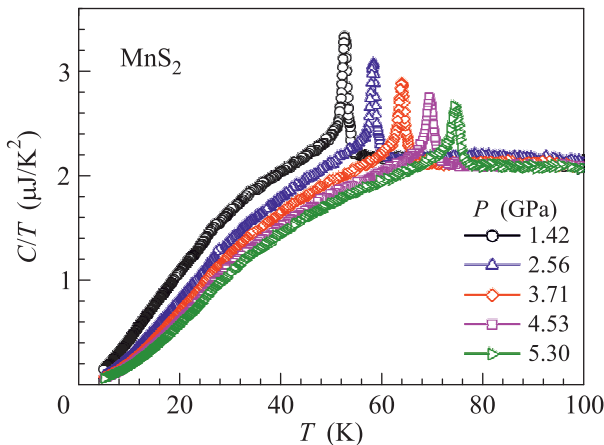


Рис. 1. (Цветной онлайн) Зависимости теплоемкости MnS_2 в виде C/T от температуры при различных давлениях

пий точке перехода в антиферромагнитное состояние, смещается в область более высоких температур. Амплитуда пика теплоемкости с увеличением давления несколько уменьшается, что может быть связано с тем, что суммарная магнитная энтропия перехода в этом случае соответствует более широкому диапазону температур. Зависимость температуры Нееля T_N от давления для MnS_2 показана на рис. 2. Величина

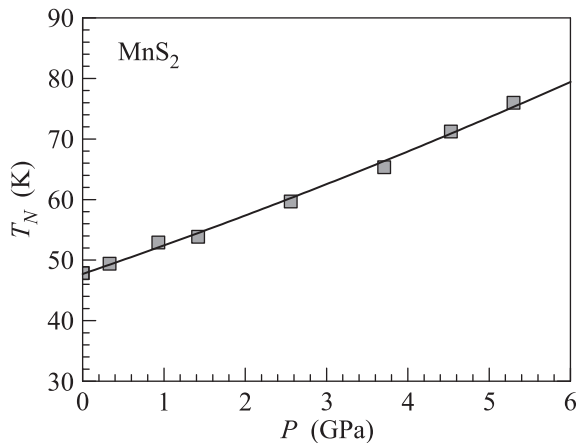


Рис. 2. Зависимость температуры Нееля MnS_2 от давления

dT_N/dP с ростом давления слегка увеличивается. В области малых давлений $dT_N/dP = 4.83$ К/ГПа. При давлении 5.3 ГПа $T_N = 76$ К. Заметим, что для соединения $MnTe_2$ наклон $dT_N/dP = 12$ К/ГПа, а сама температура T_N в 2 раза выше (88 К). Начальная сжимаемость и обратная ей величина – объем-

ный модуль упругости $B_0 = -V_0 dP/dV$ определены ранее в ряде работ [20–22]. Согласно последней, наиболее точной работе [22] $B_0 = 65.9$ ГПа. С учетом этих данных и наших результатов можно рассчитать величину $\alpha = d(\log T_N)/d(\log V) = -6.6 \pm 0.1$ для MnS_2 . Эта величина близка к значению, полученному в работе [17] для $MnTe_2$ и значительно отличается от $\alpha \approx -3.3$ (соотношение Блоха). Можно сделать вывод, что для халькогенидов марганца в структуре пирита зависимость интеграла перекрытия волновых функций катион-анион от расстояния катион-анион, характеризующая обменное взаимодействие в этих соединениях, значительно более сильная, чем для оксидов и фторидов переходных металлов.

Полученная нами величина $dT_N/dP = 4.83$ К/ГПа позволяет сделать оценку скачка объема ΔV при магнитном фазовом переходе с помощью уравнения Клапейрона–Клаузиуса, если принять, что твердо установленное при нейтронографических исследованиях [2, 3, 9] скачкообразное изменение параметра порядка (магнитного момента) характеризует этот переход как переход первого рода. В уравнении Клапейрона–Клаузиуса $dP/dT = \Delta H/T\Delta V$, где ΔH – изменение энтальпии в области перехода, T – температура перехода, dP/dT – наклон фазовой границы на P – T диаграмме, можно использовать оценку величины изменения энтальпии в области перехода, определенную при измерениях теплоемкости методом адиабатической калориметрии [12] $\Delta H = 3.5$ кал/моль и известную плотность гауэрита $\rho = 3.463$ г/см³. Вычисленное значение относительного изменения объема при магнитном переходе составляет $\Delta V/V = -4.3 \cdot 10^{-5}$. Эта величина слишком мала, чтобы ее можно было экспериментально обнаружить методами рентгеновской дифракции, даже с использованием синхротронного излучения. В работе [13], где было обнаружено небольшое тетрагональное искажение кубической структуры MnS_2 , величина полного изменения объема от температуры 55 К (выше точки перехода $T_N = 48.2$ К) до температуры 10 К (значительно ниже точки перехода) составляет $\Delta V/V = -8.97 \cdot 10^{-4}$, что примерно в 20 раз больше, чем наша оценка скачка объема непосредственно в точке перехода. Следует отметить, что величина параметра c тетрагональной решетки при $T = 10$ К превышает величину параметра a кубической решетки при $T = 55$ К [8], хотя параметр a тетрагональной решетки при 10 К ниже, чем a кубической решетки при 55 К и в целом наблюдается уменьшение объема при охлаждении от 55 до 10 К. Это говорит о том, что наблюдаемое полное изменение объема при

охлаждении ниже T_N обусловлено магнитоупругим взаимодействием, о чем косвенно свидетельствует и рис. 4 в работе [13], где показана температурная зависимость величины расщепления линии (511) кубической решетки MnS_2 . Таким образом, магнитный переход в MnS_2 , хотя и происходит с изменением кристаллической структуры и скачкообразным изменением параметра порядка, но по своим термодинамическим параметрам практически очень близок к переходу второго рода. Однако столь малые изменения объема не могут быть зафиксированы дифракционными методами, изменение параметров решетки может быть измерено с помощью дилатометра. Ранее подобные дилатометрические измерения для соединения $MnSe_2$ были выполнены с помощью тензодатчика в работе [14]. Обнаружен скачок объема $\Delta V/V = -1.9 \cdot 10^{-4}$, что в 4 раза больше нашей оценки для MnS_2 . Возможно, скачок энтальпии для MnS_2 по данным [7] определен не слишком точно. Поэтому проведение в будущем дилатометрических исследований MnS_2 является весьма актуальным.

Авторы благодарны П.Ю. Плечову и И.С. Лыковой (Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН) за предоставленные для исследований образцы, С.М. Стишову за полезные дискуссии и обсуждение результатов, Н.Ф. Боровикову за проведенные анализы образцов. В.А.С. (экспериментальные измерения, обсуждение результатов, написание статьи) благодарит за финансовую поддержку РФФИ (грант # 18-02-00183); В.В.Б. (постановка задачи, обсуждение результатов, написание статьи) благодарит за финансовую поддержку РФФИ (грант # 14-22-00093).

1. T. Chattopadhyay, P. Burllet, L.P. Regnault, and J. Rossat-Mignod, *Physica B* **156–157**, 241 (1989).
2. T. Chattopadhyay, T. Bruckel, and P. Burllet, *Phys. Rev. B* **44**, 7394 (1991).
3. T. Chattopadhyay, P. Burllet, and P.J. Brown, *J. Phys.: Condens. Matter* **3**, 5555 (1991).
4. S.K. Sinha, G.H. Lander, S.M. Shapiro, and O. Vogt, *Phys. Rev. B* **23**, 4556 (1981).
5. E. Domany, D. Mukamel, and M.E. Fisher, *Phys. Rev. B* **15**, 5432 (1977).
6. A. Aharony and A.D. Bruce, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 462 (1979).
7. J.A.C. Marples, C.F. Sampson, F.A. Wedgwood, and M. Kuznietz, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **8**, 708 (1975).
8. H.W. Knott, G.H. Lander, M.H. Mueller, and O. Vogt, *Phys. Rev. B* **21**, 4159 (1980).
9. T. Chattopadhyay, H.G.v. Schnering, and H.A. Graf, *Solid State Commun.* **50**, 865 (1984).
10. M. Janoschek, M. Garst, A. Bauer, P. Krautscheid, R. Georgii, P. Boni, and C. Pfeleiderer, *Phys. Rev. B* **87**, 134407 (2013).
11. S.M. Stishov, A.E. Petrova, S. Khasanov, G.Kh. Panova, A.A. Shikov, J.C. Lashley, D. Wu, and T.A. Lograsso, *Phys. Rev. B* **76**, 052405 (2007).
12. E.F. Westrum, Jr. and F. Gronvold, *J. Chem. Phys.* **52**, 3820 (1970).
13. S.A.J. Kimber and T. Chatterji, *J. Phys.: Condens. Matter* **27**, 226003 (2015).
14. H. Itoh and S. Miyahara, *J. Phys. Soc. Japan* **42**, 470 (1977).
15. T. Chattopadhyay and H. Vjellvag, *Phys. Lett. A* **120**, 44 (1987).
16. P. Vulliet, J.P. Sanchez, D. Braithwaite, M. Amanowicz, and B. Malaman, *Phys. Rev. B* **63**, 184403 (2001).
17. T. Chatterji, A.M. dos Santos, J.J. Molaison, T.C. Hansen, S. Klotz, M. Tucker, K. Samanta, and T. Saha-Dasgupta, *Phys. Rev. B* **91**, 104412 (2015).
18. D. Bloch, *J. Phys. Chem. Solids* **27**, 881 (1966).
19. K.C. Johnson and A.J. Sievers, *Phys. Rev. B* **10**, 1027 (1974).
20. T. Chattopadhyay and H.G. von Schnering, *J. Phys. Chem. Solids* **46**, 113 (1985).
21. T. Chattopadhyay, H.G. von Schnering, and W.A. Grosshans, *Physica B* **139–140**, 305 (1986).
22. S.A.J. Kimber, A. Salamat, S.R. Evans, H.O. Jeschke, K. Muthukumar, M. Tomić, F. Salvat-Pujol, R. Valenti, M.V. Kaisheva, I. Zizak, and T. Chatterji, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **111**, 5106 (2014).
23. A.E. Petrova, V.A. Sidorov, and S.M. Stishov, *Physica B* **359–361**, 1463 (2005).
24. A. Eiling and J.C. Schilling, *J. Phys. F.: Metal Phys.* **11**, 623 (1981).
25. V.A. Sidorov, J.D. Thompson, and Z. Fisk, *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 406002 (2010).