

УДК 537.311.3

© 1992

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ОКСИСУЛЬФИДОВ $\text{MeS} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$

Г. В. Лосева, Г. М. Мукоед, С. Г. Овчинников, Л. И. Рябинкина

Сообщаются результаты исследования структурных, тепловых (ДТА), электрических и магнитных свойств оксисульфидов $\text{MeS} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{V}, \text{Fe}, \text{Mn}$) в области температур 77—1200 К. Обнаружен эффект ПМД (переход металл—диэлектрик) в $\text{FeS} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ при ~120 К и в $\text{VS} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ при ~300 К. Проведено сравнение электронных структур $\text{MeS} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 .

Исследования ПМД в магнитоупорядоченных соединениях переходных металлов позволяют изучать роль обменных взаимодействий при перестройке электронного энергетического спектра, а также создавать новые материалы с заданными магнитными свойствами и параметрами ПМД для технического применения. В настоящее время ПМД наиболее изучен в окислах и сульфидах 3d-металлов [1, 2].

На основе двух антиферромагнитных моносульфидов 3d-металлов созданы системы твердых растворов, в которых установлены электронные (ПМД) переходы, вызванные изменением магнитного порядка [3].

В настоящей работе сообщаются результаты исследования электрических, магнитных, структурных и тепловых свойств оксисульфидов $\text{MeS} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, созданных на основе антиферромагнитного окисла $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и антиферромагнитных моносульфидов MeS ($\text{Me} = \text{V}, \text{Fe}, \text{Mn}$), претерпевающих ПМД.

1. Получение образцов и методики измерения

Поликристаллические образцы $\text{MeS} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{V}, \text{Fe}, \text{Mn}$) получены отжигом эквимольярных количеств порошков $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и MeS в откачанных кварцевых ампулах. Тонкодисперсный порошок $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ получен как конечный продукт дегидратации синтезированной гидроокиси $\alpha\text{-FeOOH}$ (тетит) при ее прокаливании [4]. Поликристаллические моносульфиды FeS , VS , MnS синтезированы из порошков электролитического металла и серы чистоты 99.999% в вакуумированных кварцевых ампулах.

Рентгеноструктурный анализ образцов $\text{MeS} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ проведен на дифрактометре ДРОН-3 в CuK_α -излучении в области 77—300 К. Мессбауэровские спектры снимались на ЯГР-спектрометре с источником Co^{57} в матрице хрома при 300 К. Дифференциально-термический анализ (ДТА) в области 300—1400 К осуществлялся на дериватографе фирмы МОМ со скоростями нагрева 9.10.12 °/мин на образцах, помещенных в вакуумированные кварцевые ампулы специальной формы. Удельное электросопротивление $\rho(T)$ измерялось четырехзондовым потенциометрическим методом на постоянном токе в вакуумной камере термостата в интервале 77—1100 К. Намагниченность образцов измерялась на маятниковом магнитометре в полях до 10 кЭ в интервале 77—300 К и на

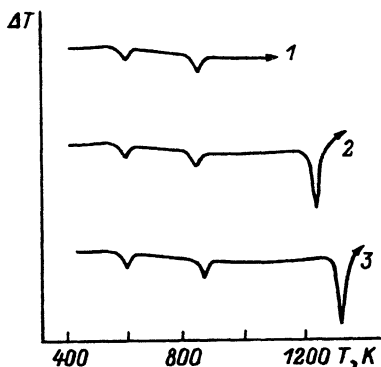


Рис. 1. Кривые ДТА для $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (1), $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (2), $\text{VS} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (3).

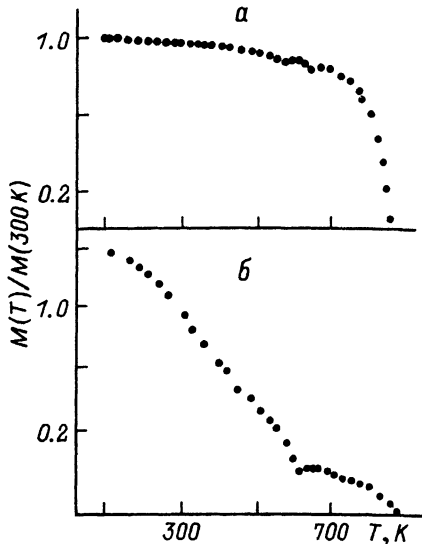


Рис. 2. Температурные зависимости относительной намагниченности $M(T)/M(300 \text{ K})$ для $\text{FeS} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (а) и $\text{VS} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (б).

баллистической установке в области 300—1000 К и поле $H = 0.5$ кЭ на образцах, помещенных в вакуумированные кварцевые ампулы.

2. Экспериментальные результаты

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, в результате спекания эквимоллярных количеств $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и FeS получены оксисульфиды со структурой шпинели с параметром элементарной ячейки $a = 8.396 \pm 0.001 \text{ \AA}$, близким к Fe_3O_4 , что согласуется с результатами [5, 6]. Авторы [6] определили это вещество как сульфомагнетит $\text{FeS} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ с плотностью 4.9 г/см^3 . Структуру шпинели типа магнетита подтвердили данные мессбауэровского исследования.

Кривые ДТА $\text{FeS} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ позволили установить температуру появления оксисульфида $\sim 1250 \text{ K}$ и две обратимые эндотермические аномалии при $T_1 \sim 600 \text{ K}$ и $T_2 \sim 830 \text{ K}$ (рис. 1). Температура T_2 соответствует температуре Кюри оксисульфида (рис. 2). Кривые температурной зависимости удельного электросопротивления $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{FeS} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ приведены на рис. 3. Известно, что магнетит в области $T_V \sim 120 \text{ K}$ претерпевает переход Вервея с изменением величины электросопротивления на два порядка (рис. 3, кривая 1 [7]). Из рис. 3 видно, что скачок электросопротивления в той же области температур с изменением $\rho(T)$ на порядок имеет место и в $\text{FeS} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Выше 190 K в $\text{FeS} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ сохраняется активационная проводимость с энергией активации $\sim 0.04 \text{ эВ}$. Из температурной зависимости $\rho(T)$ в интервале 300—1100 К (рис. 3, вставка) видно, что материал в области обратимой эндотермической аномалии T_1 имеет изменение типа проводимости от полупроводникового до полуметаллического. Аналогичное изменение проводимости имеет место в магнетите при $T \sim 350 \text{ K}$.

В результате спекания эквимоллярных количеств VS и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ получен материал, содержащий фазу ванадиевой шпинели (до 60—80%) и фазу $\text{Fe}_{1 \pm x}\text{S}$. Параметр решетки шпинельной фазы $a = 8.405 \pm 0.001 \text{ \AA}$ близок к параметрам $\text{FeS} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 . Двухфазность $\text{VS} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ подтвердили ЯГР-спектры при 300 К. Аналогично Fe_3O_4 и $\text{FeS} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ оксисульфид $\text{VS} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ имеет спонтанный магнитный момент в интервале $300 < T < T_k \sim 870 \text{ K}$. Величина намагниченности

Рис. 3. Температурные зависимости электросопротивления для $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (1), $\text{FeS} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (2), $\text{VS} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (3).

На вставке — $\text{FeS} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (в области 300—900 К).

насыщения при 300 К составляет $8 \text{ Гс} \times \text{см}^3/\text{Г}$, что значительно ниже, чем у Fe_3O_4 ($95 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{Г}$) и $\text{FeS} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ($68 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{Г}$). Понижение намагниченности сопровождается ростом величины удельного электросопротивления. Так, если для $\text{FeS} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \rho_{100 \text{ К}} = 80 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, то для $\text{VS} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \rho_{100 \text{ К}} = 1.6 \times 10^3 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Из температурной зависимости ρ (Т) (рис. 3, кривая 3) следует, что $\text{VS} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ имеет аномалию проводимости в области комнатных температур. В интервале 100—200 К оксисульфид $\text{VS} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ является полупроводником с энергией активации $\sim 0.11 \text{ эВ}$. С возрастанием температуры с области 280—330 К величина ρ (Т) уменьшается в 7—8 раз, а энергия активации возрастает до $\sim 0.32 \text{ эВ}$. Выше 350 К сохраняется активационный тип проводимости с энергией активации $\sim 0.11 \text{ эВ}$. При охлаждении имеет место гистерезис сопротивления, наблюдаемый в интервале 300—600 К. Температурная зависимость намагниченности $\text{VS} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ в отличие от магнетита и сульфомагнетита имеет излом в области 600 К (рис. 2). Температурам аномалий намагниченности и магнитного перехода соответствуют эндотермические пики на кривых ДТА. Аналогичные тепловые аномалии при ~ 600 и $\sim 850 \text{ К}$ обнаружены в образцах природного и синтезированного Fe_3O_4 (рис. 1). Температура плавления $\text{VS} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ составляет 1340 К.

В случае спекания $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и MnS получена система шпинель типа магнетита, $\text{Fe}_{1\pm x}\text{S}$ и MnS . Оксисульфид $\text{MnS} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ является диэлектриком при 300 К ($\rho_{300 \text{ К}} \sim 2 \cdot 10^9 \text{ Ом} \cdot \text{см}$) и имеет высокие магнитные свойства.

3. Обсуждение результатов

Для обсуждения электронной структуры $\text{FeS} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ рассмотрим сначала электронную структуру магнетита. Ряд экспериментальных данных (фотоэмиссия [8, 9], квантовые размерные эффекты в тонких пленках [10], изотопический сдвиг T_V [11]) говорят о том, что традиционную картину перехода Деврея в магнетит (порядок—беспорядок в системе ионов Fe^{2+} и Fe^{3+}) необходимо дополнить зонными представлениями. Зонные расчеты ферримагнитной фазы Fe_3O_4 для $T > T_V$ показали [12] наличие группы t_{2g} -зон со спином вниз на уровне Ферми, связанных с перескоками d -электронов по B -подрешетке. Согласно [12], можно выделить две зоны полуметаллического типа (с малым заполнением). Зона 1 (в центре зоны Бриллюэна) образует электронный карман с числом электронов $n_{e1} \sim 0.03$ на формульную единицу, зона 2 (на границе зоны Бриллюэна) образует дырочный карман с $n_{h2} < n_{e1}$. Зона 3 имеет сложную поверхность Ферми и может рассматриваться как резервуар электронов. Ее заполнение $n_{e3} \sim 1$. В рамках обычной зонной теории поведение такой системы было бы металлическим. Однако известно, что выше T_V в Fe_3O_4 имеется активационная проводимость. Противоречие снимается учетом внутриаомных корреляций в духе модели Хаббарда, которые расщепляют зону 3 на хаббардовские полосы и приводят к полупроводниковой зависимости проводимости [13]. Поскольку зона

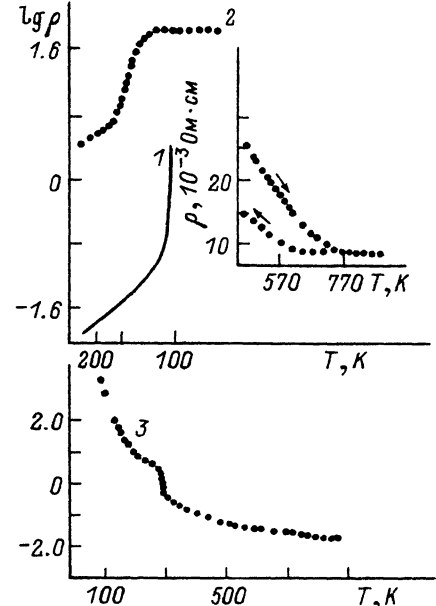
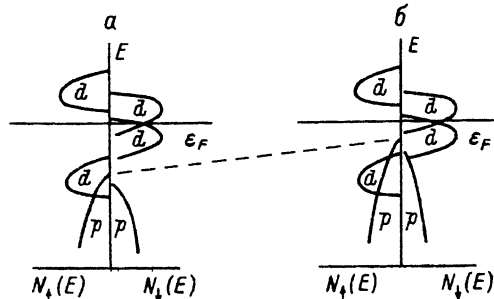


Рис. 4. Схема электронной структуры магнетита (а); предлагаемая схема для сульфомагнетита (б), отличающаяся подъемом потолка p -зоны и большим sp - d -перекрыванием. $T > T_V$.



3 играет лишь роль резервуара электронов, ее закон дисперсии несуществен. Схема электронной структуры магнетита выше T_V изображена на рис. 4 и похожа на схему модели экситонного диэлектрика [14]. Модель экситонного диэлектрика с образованием ВЗП (волны зарядовой плотности)

применялась ранее [15] для описания структурного искажения в точке Вервея Fe_3O_4 . Однако условие нестинга $n_{e1} = n_{b2}$, необходимое для образования ВЗП в пределе слабой связи $\lambda \ll 1$, как видно из рис. 4, не выполняется выше T_V . Поэтому непосредственно пользоваться результатами теории экситонного диэлектрика невозможно. Учет магнитных свойств в данном случае принципиален. Действительно, электроны зон 1 и 2 находятся в обменном молекулярном поле, снявшем вырождение по спину. Поскольку обе зоны описывают d -электроны из одной подрешетки, то это молекулярное поле однородно, как в ферромагнетике. Если считать, что результирующий спин направлен \uparrow , то на уровне Ферми находятся электроны со спином \downarrow , а подзоны со спином \uparrow полностью заняты. Тогда с уменьшением температуры ниже T_V зоны со спином \downarrow поднимаются и (при неподвижном химпотенциале) n_{e1} может сравняться с n_{b2} , что приведет к появлению нестинга. Тем самым задача свелась к теории ферромагнитного экситонного диэлектрика [14]. При понижении температуры числа электронов и дырок в зонах 1 и 2 сравниваются, что приводит к выполнению нестинга, если при $T > T_V$ оно отсутствовало, и к неустойчивости однородного состояния относительно ВЗП.

Таков механизм перехода Вервея в магнетите, предложенный в [16] и сочетающий аспекты t_{2g} -электронов с наличием локализованного магнитного момента в A - и B -подрешетках. Из экспериментальных данных следует, что принципиальных отличий в кристаллической структуре магнетита и сульфомагнетита нет. Слабое увеличение параметра решетки, изменение температуры Кюри и намагниченности насыщения можно связать с изменением характера катион-анионных связей при частичном замещении кислорода на серу. На изменение характера катион-анионных связей указывает значительное (на 300°) понижение температуры плавления сульфомагнетита. Поскольку разность электроотрицательностей $Fe-O$ больше, чем $Fe-S$, то действительно при замене одного иона O^{2-} на S^{2-} доля ионной связи уменьшается. Из-за большего ионного радиуса серы по сравнению с кислородом увеличивается и sp - d -зонное перекрытие в энергетическом спектре сульфомагнетита, тем самым и доля ковалентной связи. Так как ионная связь в этих соединениях превышает ковалентную, то общая энергия связи уменьшается, что приводит к понижению температуры плавления сульфомагнетита. Уменьшение ионной связи означает и уменьшение энергетической щели между состояниями железа и заполненными состояниями аниона. В результате потолок зон p -состояний анионов поднимется вверх на величину ΔE , пропорциональную изменению энергии связи. Так как температура плавления сульфомагнетита уменьшилась примерно на одну треть, то можно ожидать, что $\Delta E \sim E_g/3 \sim 2$ эВ, где E_g — щель в магнетите. Схема плотности состояний для сульфомагнетита и магнетита приведена на рис. 4. Увеличение степени sp - d -гибридизации в сульфомагнетите по сравнению с Fe_3O_4 приводит к уменьшению величины намагниченности и температуры Кюри, размытости низкотемпературного скачка электросопротивления. Однако, несмотря на большую степень

гибридизации, мы полагаем, что структура t_{2g} -зон в окрестности уровня Ферми сохраняется в сульфомагнетите. Поскольку именно эти зоны ответственны за аномалии физических свойств магнетита в области 120 К, то аналогичные аномалии имеют место и в сульфомагнетите в той же области температур.

Список литературы

- [1] Лосева Г. В., Овчинников С. Г., Петраковский Г. А. Переход металл—диэлектрик в сульфидах 3d-металлов. М.: Наука, 1983. 144 с.
- [2] Бугаев А. А., Захарченя Б. П., Чудновский Ф. А. Фазовый переход полупроводник—металл и его применение. Л.: Наука, 1979. 183 с.
- [3] Лосева Г. В., Рябинкина Л. И., Овчинников С. Г. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 3. С. 45—49.
- [4] Лосева Г. В., Мурашко Н. В., Петухов Е. П. // Изв. АН СССР. Сер. физика земли. 1975. Т. 39. № 8. С. 114—119.
- [5] Takashashi T., Yamada O. // J. Cryst. Growth. 1973. V. 20. N 2. P. 89—92.
- [6] Hilpert R. S., Haier K. H., Hoffman A. // Ber. 1938. V. 71B. N 8. P. 2682—2686.
- [7] Domenicali C. A. // Phys. Rev. 1950. V. 78. N 4. P. 458—467.
- [8] Bishop S. G., Kemeni K. C. // Sol. Stat. Comm. 1974. V. 15. N 11/12. P. 1877—1879.
- [9] Alvorado S. F., Eib W., Heier F., Pierce D. T. et al. // Phys. Rev. Lett. 1975. V. 34. N 6. P. 319—323.
- [10] Бабкин Е. В., Черкунова Н. Г., Овчинников С. Г., Вальков В. В. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 6. С. 1896—1898.
- [11] Terukov E. I., Reichelt W., Ihle B., Oppermann H. // Phys. Stat. Sol. 1979. V. 95. N 2. P. 491—495.
- [12] Yakase A., Siratori K. // J. Phys. Soc. Jpn. 1984. V. 53. N 1. P. 312—317.
- [13] Зайцев Р. О., Иванов В. А. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 4. С. 1211—1213.
- [14] Копаяв Ю. В. // Труды ФИАН. 1975. Т. 86. № 1. С. 3—100.
- [15] Eujii Y., Shirane G., Yamada Y. // Phys. Rev. 1975. V. 11. N 5. P. 2036—2042.
- [16] Овчинников С. Г. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 6. С. 1758—1762.

Институт физики им. Л. В. Киренского
СО РАН
Красноярск

Поступило в Редакцию
24 января 1992 г.