

# Магнитные фазы $Fe_xV_{1-x}S$ , их электронная структура

© Г.В. Лосева, С.Г. Овчинников, Т.А. Гайдалова\*, Э.К. Якубайлик, Н.И. Киселев

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук, 660036 Красноярск, Россия

\* Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, 690022 Владивосток, Россия

E-mail: sgo@post.krascience.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 6 апреля 1998 г.)

Исследованы твердые растворы  $Fe_xV_{1-x}S$  с  $0 < x < 0.5$ . Структура для  $x > 0.1$  по данным рентгеноструктурного анализа соответствует сверхструктуре  $V_5S_8$ . Образцы с  $x > 0.1$  являются магнитоупорядоченными при комнатной температуре. Концентрационные зависимости сопротивления и намагниченности показывают острые пики для  $x = 0.1$  и  $0.2$  соответственно. В рамках трехзонной модели экситонного диэлектрика качественно объяснены основные особенности структуры и электронных свойств, максимумы сопротивления и намагниченности связываются с формированием локализованных магнитных моментов с  $S = 1$ , которые с ростом  $x$  делокализуются.

Среди соединений ванадия, претерпевающих переход металл–диэлектрик (ПМД), кроме известной серии окислов  $V_nO_{2n-1}$  [1] созданы и исследованы сульфидные системы, например  $V_nS$  [2],  $V_xMn_{1-x}S$  [3]. ПМД в оксидах и сульфидах переходных металлов часто сопровождается формированием сверхструктур в кристаллической и магнитной решетках, которые описываются как волна зарядовой плотности (ВЗП) или волна спиновой плотности (ВСП). К образованию ВЗП и ВСП приводит также переход в фазу экситонного диэлектрика (ЭД) [4]. Так, механизм высокотемпературного ПМД в моносulfиде ванадия VS рассмотрен в рамках модели экситонного диэлектрика [2].

В настоящей работе сообщаются результаты изменений электрических и магнитных свойств, рентгеноструктурного и дифференциально-термического анализов соединений системы  $Fe_xV_{1-x}S$  ( $0 < x < 0.5$ ). Проводился анализ электронной структуры исследуемых соединений.

## 1. Структурные данные

Образцы системы  $Fe_xV_{1-x}S$  были получены из чистых элементов путем отжига при 1200 К в вакуумных кварцевых ампулах в течение трех суток. При катионном замещении ванадия железом были синтезированы следующие составы  $Fe_xV_{1-x}S$ :  $x = 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ .

Рентгеноструктурные исследования соединений с изоморфным замещением  $V \rightarrow Fe$  системы  $Fe_xV_{1-x}S$  составов с  $0.1 \leq x \leq 0.5$  показали, что при 300 К они изоструктурны с  $V_5S_8$ .

Это послужило отправной точкой для определения параметров элементарной ячейки синтезированных образцов. Использован метод наименьших квадратов с привлечением данных всей дифрактограммы: 15–30 однозначно индуцируемых и достаточно интенсивных отражений. Результаты приведены в таблице.

Кривые дифференциального термического анализа образцов системы  $Fe_xV_{1-x}S$  сняты на дериватографе фирмы MOM в вакуумированных ампулах специальной формы в интервале температур 300–1300 К со скоростью  $10^\circ/\text{min}$ . Для всех исследуемых составов с  $0 < x \leq 0.5$  установлены два обратимых и устойчивых эндоэффекта в дериватограммах в области температур 800–900 К, которые обнаружены в области высокотемпературного ПМД у моносulfида ванадия [2].

В системе  $VS-V_5S_8$  кристаллические структуры формируются на основе высокотемпературной гексагональной структуры NiAs (тип B8), особенностью которой является наличие вакансий беспорядочно расположенных в катионной подрешетке. С возрастанием содержания серы от VS к  $V_5S_8$  наблюдается увеличение концентрации вакансий и степени их упорядочения в чередующихся катионных слоях. При этом симметрия сверхструктур меняется при 300 К от орторомбической ( $Pm\bar{c}n - D_{2h}^{16}$ ) для VS до моноклинной ( $F2/m - C_{2h}^3$ ) для  $V_5S_8$  [5].

Согласно приведенным выше данным рентгеноструктурного анализа, в исследуемой системе  $Fe_xV_{1-x}S$ , созданной на основе VS, по мере возрастания концентрации железа в образцах формируется моноклинная сверхструктура типа  $V_5S_8$  для  $0.1 \leq x \leq 0.5$ , так же как в системе  $V_{1-x}S$ .

Параметры элементарной ячейки соединений системы  $Fe_xV_{1-x}S$

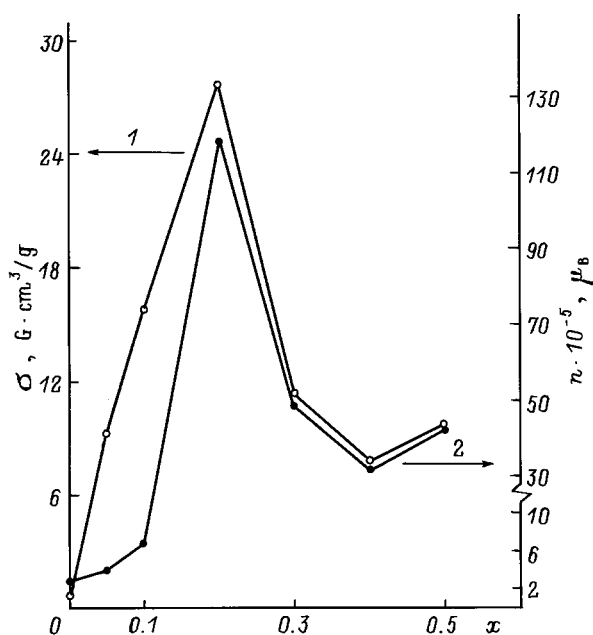
Состав	Параметры элементарной ячейки, Å			$\beta, ^\circ$
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
$Fe_{0.1}V_{0.9}S$	11.60	6.61	11.30	90.98
$Fe_{0.2}V_{0.8}S$	11.56	6.60	11.29	91.0
$Fe_{0.3}V_{0.7}S$	11.72	6.62	11.35	91.7
$Fe_{0.4}V_{0.6}S$	11.80	6.60	11.28	91.85
$Fe_{0.5}V_{0.5}S$	11.71	6.60	11.23	92.02
$V_5S_8$ [6]	11.396	6.645	11.293	91.45

## 2. Концентрационная зависимость магнитных и электрических свойств

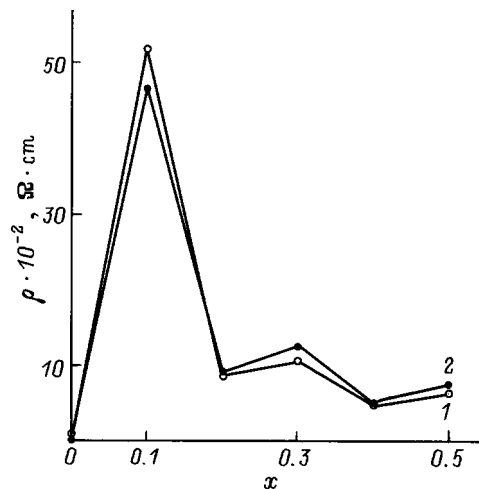
Следует отметить, что антиферромагнитный  $V_5S_8$  ( $T_N = 30$  К) обладает металлическим типом проводимости, для которого возможно наличие атомов ванадия двух типов: с локализованными и делокализованными электронами. При этом магнитное упорядочение является промежуточным между зонным антиферромагнетиком и антиферромагнетиком с локализованным магнитным моментом [6]. Кроме того, в [7] в рамках модели экситонного диэлектрика, которая допускает формирование ВЗП и ВСП, рассмотрены соединения с межзонным электрондырочным спариванием, среди которых названы сульфиды и селениды ванадия:  $VS$ ,  $V_3X_4$ ,  $V_5X_8$  ( $X = S, Se$ ).

На рис. 1 представлена концентрационная зависимость намагниченности  $\sigma$  образцов системы  $Fe_xV_{1-x}S$  с  $0 < x \leq 0.5$  (кривая 1) при 300 К. Измерения намагниченности проведены на магнитных весах в поле 13.0 кОе при комнатной температуре. Из рисунка видно резкое возрастание величины намагниченности образцов с увеличением концентрации железа до  $27.85 \text{ G} \cdot \text{cm}^3/\text{g}$  для  $x = 0.2$ . Последующее возрастание концентрации железа в системе от  $x > 0.2$  приводит к уменьшению величины намагниченности до  $7.77 \text{ G} \cdot \text{cm}^3/\text{g}$  для  $x = 0.4$ , которое сменяется возрастанием  $\sigma$  до  $9.91 \text{ G} \cdot \text{cm}^3/\text{g}$  для  $x = 0.5$ .

Кривая 2 на рис. 1 представляет собой концентрационную (от  $x$ ) зависимость среднего магнитного момента в единицах  $\mu_B$  ( $\mu_B$  — магнетон Бора), рассчитанного на формульную единицу вещества  $Fe_xV_{1-x}S$ . Из сопоставления кривых 1 и 2 (рис. 1) видно, что для составов с



**Рис. 1.** Концентрационная зависимость намагниченности  $\sigma$  (1) и среднего магнитного момента  $n$  (2) на формульную единицу соединения  $Fe_xV_{1-x}S$  ( $0 < x \leq 0.5$ ) при 300 К.



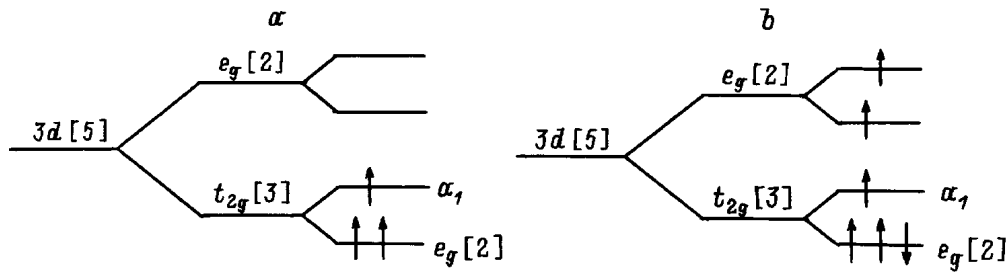
**Рис. 2.** Концентрационная зависимость удельного электросопротивления  $\rho(x)$  образцов системы  $Fe_xV_{1-x}S$  ( $0 < x \leq 0.5$ ) при 300 (1) и 80 К (2).

$x > 0.1$ , их ход идентичен. Кроме того, если предположить, что магнитное состояние образцов  $Fe_xV_{1-x}S$  связано только с атомами железа, то необходимо рассмотреть концентрационную зависимость магнитного момента  $M$  на атом Fe в  $\mu_B$ . В этом случае пересчет  $\sigma$  ( $\text{G} \cdot \text{cm}^3/\text{g}$ ) на  $M$  ( $\mu_B$ ) показал, что максимальный магнитный момент в  $2.06 \mu_B$  имеет состав с  $x = 0.2$  при последующем его уменьшении до  $0.3 \mu_B$  с возрастанием  $x$  до 0.5.

На рис. 2 представлена концентрационная зависимость удельного электросопротивления  $\rho(x)$  образцов системы  $Fe_xV_{1-x}S$  ( $0 < x \leq 0.5$ ) при комнатной температуре (кривая 1) и температуре жидкого азота (кривая 2). Измерения  $\rho$  проведены четырехзондовым потенциометрическим методом на постоянном токе в интервале температур 80–300 К на образцах — параллелепипедах, отожженных в вакуумированных кварцевых ампулах при 1000 К. Из рис. 2 видно резкое возрастание сопротивления для состава с  $x = 0.1$  с последующим его уменьшением при возрастании  $x$  до 0.5. При этом величина  $\rho_{300\text{K}}$  для  $x = 0.1$  составляет  $50 \cdot 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ , а для  $x = 0.5$  —  $5 \cdot 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ , т.е. величина электросопротивления уменьшается на порядок с возрастанием концентрации железа относительно состава с  $x = 0.1$ .

## 3. Анализ электронной структуры системы $Fe_xV_{1-x}S$

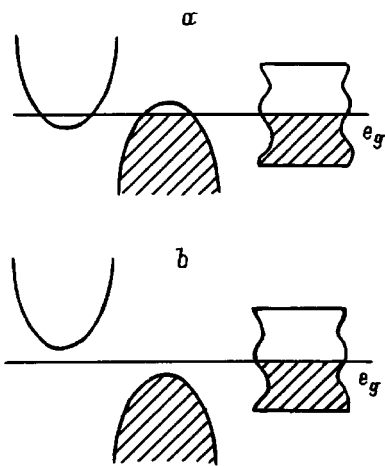
Исходной для анализа является высокотемпературная гексагональная  $\alpha$ -фаза VS, последовательными искажениями которой получают  $\beta$ -VS, и  $V_5S_8$  структуры. Схема одноэлектронных уровней иона  $V^{2+}(3d^3)$  в гексагональной фазе показана на рис. 3. Ориентация орбиталей такова, что  $a_1$ -орбитали направлены вдоль оси  $C$ , а  $e_g$  — в основном в гексагональной плоскости и заметно перекрываются с  $p$ -орбиталями S, формируя



**Рис. 3.** Схема  $d$ -уровней в кристаллическом поле преимущественно кубической симметрии с одноосной добавкой. Стрелки показывают заполнение уровней для  $V^{2+}(d^3)$  (а) и  $Fe^{2+}(d^6)$  (b).

частично заполненную  $e_g$ -зону [8]. Перекрытие вдоль оси  $C$  формирует квазиодномерную  $a_1$ -зону, обладающую свойством нестинга, что и обуславливает наблюдаемую совокупность электронных превращений с понижением температуры или отклонением от стехиометрии. Эта картина подтверждается зонными расчетами [9] поверхности Ферми, обнаружившими два почти конгруэнтных кармана: электронный в точке  $\Gamma$  и дырочный на краю зоны Бриллюэна (точка  $M$ ) с вектором нестинга  $\mathbf{Q} \approx \mathbf{G}/2$ , где  $\mathbf{G}$  — вектор обратной решетки. Зона  $e_g$  играет роль резервуара электронов и обуславливает проводимость в фазе экситонного диэлектрика [2] (рис. 4).

Поскольку структура при  $0.1 < x < 0.5$  в системе  $Fe_xV_{1-x}S$  оказалась близка к  $V_5S_8$ , рассмотрим электронную структуру  $V_5S_8$  в рамках трехзонной модели (рис. 4). Все нестехиометрические структуры  $V_{1-x}S$  образуются из  $\alpha$ -VS путем упорядочения последовательных слоев катионных вакансий, в том числе и  $V_5S_8$  имеет сверхструктуру  $A = 2a, B = 2b, C = 2c$ . Катионные вакансии наиболее заметно влияют на особую  $a_1$ -зону, разрывая квазиодномерные цепочки, и в меньшей степени влияют на электронный резервуар —  $e_g$ -зону — ввиду неособенного характера ее дисперсии. Два типа электронных состояний (локализованные и зонные) известны для  $V_5S_8$  по данным ЯМР [6].



**Рис. 4.** Схема электронной структуры VS в гексагональной  $\alpha$ -фазе (а) и орторомбической  $\beta$ -фазе (b).

В структурном плане система  $Fe_xV_{1-x}S$  может быть сопоставлена с системой  $V_{1-x}S$ : в первом случае имеются примесные атомы Fe, во втором — вакансии V. Согласно нашим данным о структурной близости этих двух систем, можно предположить, что атомы Fe также упорядочиваются в последовательных катионных плоскостях, как и вакансии ванадия. Но для электронной структуры близости к  $V_5S_8$  не будет, так как вместо вакансии теперь имеем  $d^6$ -состояния  $Fe^{2+}$  (рис. 3, b). Частично заполненные  $a_1$  и  $e_g$ -орбитали железа вместе с остальными орбиталями V и S формируют зонную структуру, близкую к  $\alpha$ -VS (при высоких температурах, в прафазе). Частично заполненный  $e_g$ -дублет на ионе  $Fe^{2+}$  образует локализованный магнитный момент со спином  $S = 1$ . При малых  $x$ , когда примеси Fe можно считать независимыми, этот момент равен  $\mu_{Fe} = 2\mu_B$ . Подходящей моделью для описания электронной и магнитной систем будет парамагнитный металл с локализованными магнитными примесями. Но с ростом  $x$  взаимодействие между примесями (как  $RKKI$ , так и сверхобмен через немагнитные катионы) приведет к их магнитному упорядочению. Кроме того, с ростом  $x$  возрастает и перекрытие  $e_g$ -волновых функций Fe, что приведет к делокализации и уменьшению величины магнитного момента. Наблюдаемый нами рост намагниченности на ячейку при малых  $x$  с пиком для  $x = 0.2$ , соответствующим  $\mu_{Fe} \approx 2\mu_B$ , по-видимому, соответствует режиму локальных магнитных примесей. Уменьшение намагниченности для  $x > 0.2$  можно связать с делокализацией  $e_g$ -дублета железа. Эта картина концентрационной зависимости магнитных свойств качественно согласуется и с данными по электропроводности (рис. 2), свидетельствующими о наибольшей локализации электронов при  $x = 0.1$ .

В заключение отметим, что в результате комплекса структурных, магнитных и электрических измерений выявлена структурная близость системы твердых растворов  $Fe_xV_{1-x}S$  с  $0 < x < 0.5$  и сверхструктуры  $V_5S_8$ . Концентрационные зависимости намагниченности и сопротивления показывают острые максимумы для  $x \sim 0.1$ . В рамках трехзонной модели экситонного диэлектрика качественно объясняются особенности структуры и электронных свойств.

## Список литературы

- [1] А.А. Бугаев, Б.П. Захарченя, Ф.А. Чудновский. Фазовый переход металл–полупроводник и его применение. Наука, Л. (1979). 183 с.
- [2] Г.В. Лосева, Г.М. Абрамова, С.Г. Овчинников. ФТТ **25**, 10, 3165 (1983); Л.В. Лосева, Г.М. Мукоед, С.Г. Овчинников. Препринт ИФСО. Красноярск (1987). 37 с.
- [3] Г.В. Лосева, Л.И. Рябинкина, С.С. Аплеснин, А.Д. Балаев, А.Ф. Бовина, А.М. Воротынов, К.И. Янушкевич. ФТТ **39**, 8, 1428 (1997).
- [4] Ю.В. Копаев. Тр. ФИАН **86**, 3 (1975).
- [5] I. Kawada, M. Nakano-Onoda, M. Ishii, M. Saecki, M. Nakahira. J. Sol. Stat. Chem. **15**, 3, 246 (1975).
- [6] A.V. D Yries, C. Haas. J. Phys. Col. **34**, 4, 651 (1973).
- [7] Н.И. Куликов, В.В. Тугушев. УФН **144**, 4, 643 (1984).
- [8] Г.В. Лосева, С.Г. Овчинников, Г.А. Петраковский. Переход металл–диэлектрик в сульфидах 3d-металлов. Наука, Новосибирск (1983). 144 с.
- [9] S.H. Liu, W. England, H. Myrol. Solid State Commun. **14**, 1003 (1977).