

Переходы металл–диэлектрик, магнетизм, электронная структура системы легированных марганцем сульфидов ванадия

© Г.В. Лосева, С.Г. Овчинников, А.Д. Балаев, Н.И. Киселев

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

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

(В окончательном виде 17 сентября 1999 г.)

Исследовано влияние легирования марганцем моносulfида ванадия в системе твердых растворов $V_{1-x}Mn_xS$ ($0 < x \leq 0.3$) на структуру, тепловые, электрические и магнитные свойства. Установлены переходы металл–диэлектрик по концентрации и температуре, которые сопровождаются изменением магнитных свойств. Показано, что взаимосвязь изменения электрических и магнитных свойств для исследованных сульфидов характерна для переходов металл–диэлектрик в сильно коррелированных системах.

В последнее время наблюдается повышенный интерес к исследованию физических свойств легированных сульфидных систем ванадия с переходом металл–диэлектрик (ПМД), например, $La_{1-y}R_yS_{1+a}VS_2$ ($R = Sr, Rb$) [1], $La_{1.17-x}Sr_xVS_{3.17}$ [2], $BaVS_3$ [3]. В подобных системах сильные электронные корреляции играют важную роль в формировании спинового состояния и в реализации комплексных механизмов ПМД. Кроме того, в этих сульфидных системах не содержащих Cu, при определенной концентрации примесей было обнаружено состояние "аномальной металлической фазы", физические свойства которой близки к свойствам сверхпроводящих оксидных купратов [4].

В связи с этим исследование электрических и магнитных свойств легированных сульфидных систем ванадия, созданных на основе моносulfида ванадия [5], является актуальным.

В настоящей работе сообщаются результаты исследований влияния катионного замещения иона ванадия ионом марганца в моносulfиде ванадия на структуру, тепловые, электрические и магнитные свойства системы $V_{1-x}Mn_xS$, $0 < x \leq 0.3$, для различных составов, температуры и магнитных полей.

Механизмы ПМД, особенности электронного и магнитного состояний сульфидов системы анализируются с учетом сильных электронных корреляций. Рассмотрена схема электронной структуры системы $V_{1-x}Mn_xS$.

1. Техника эксперимента

Поликристаллические образцы системы $V_{1-x}Mn_xS$ составов с $0 < x \leq 0.4$ были получены из чистых элементов путем замещения ванадия марганцем в соединении VS в вакуумированных кварцевых ампулах при выдержке 1000 К в течение четырех суток.

Рентгеноструктурный анализ образцов проводился на дифрактометре ДРОН-3М в CuK_α -излучении при 300 К. Кривые дифференциально-термического анализа (ДТА) снимались на дериватографе фирмы МОМ в вакуумированных кварцевых ампулах специальной формы со скоростью $10^\circ/\text{min}$ в интервале 300–1300 К при нагреве и охлаждении.

Низкотемпературные измерения теплоемкости C_p проводились на сканирующем калориметре в интервале 100–300 К со скоростями 8 и $16^\circ/\text{min}$.

Измерения удельного электросопротивления выполнялись потенциометрическим методом на постоянном токе в интервале 80–300 К на образцах-параллелепипедах размерами $10 \times 5 \times 3$ mm, отожженных в вакуумированных кварцевых ампулах при 1300 К.

Намагниченность сульфидов $V_{1-x}Mn_xS$ измерялась на автоматизированном вибрационном магнитометре со сверхпроводящим соленоидом [6] в интервале температур 4.2–300 К в полях 0.5–50.0 кОе на тех же образцах, на которых проводились измерения электросопротивления. Температурные зависимости намагниченности измерялись при нагревании образцов.

2. Результаты экспериментов

2.1. Концентрационные зависимости электрических и магнитных свойств $V_{1-x}Mn_xS$. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, все исследуемые твердые растворы имеют сверхструктуру искаженной низкотемпературной β -VS-фазы (B31, MnP-тип). Результаты рентгеноструктурного анализа подтверждают данные.

Высокотемпературные обратимые эндоэффекты в области 800–900 К, характерные для ПМД в моносulfиде VS ($T_c \sim 900$ К — электронный переход; $T_S \sim 800$ К — структурный переход [5]), обнаружены также во всех исследуемых сульфидов $V_{1-x}Mn_xS$.

На рис. 1 представлены концентрационные зависимости удельного электросопротивления (ρ) твердых растворов $V_{1-x}Mn_xS$ составов $0.05 \leq x \leq 0.3$ при 300 К (кривая 1) и 80 К (кривая 2). Из рис. 1 видно, что максимальное значение величины удельного электросопротивления имеют образцы с $x = 0.1$ ($\rho_{80\text{K}} = 17.2 \cdot 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$; $\rho_{300\text{K}} = 7.1 \cdot 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$); их проводимость на три порядка меньше, чем проводимость VS ($\rho_{80\text{K}} = 0.65 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$). В образцах $x = 0.3$ величина ρ падает на три порядка при 80 К и на два порядка при 300 К.

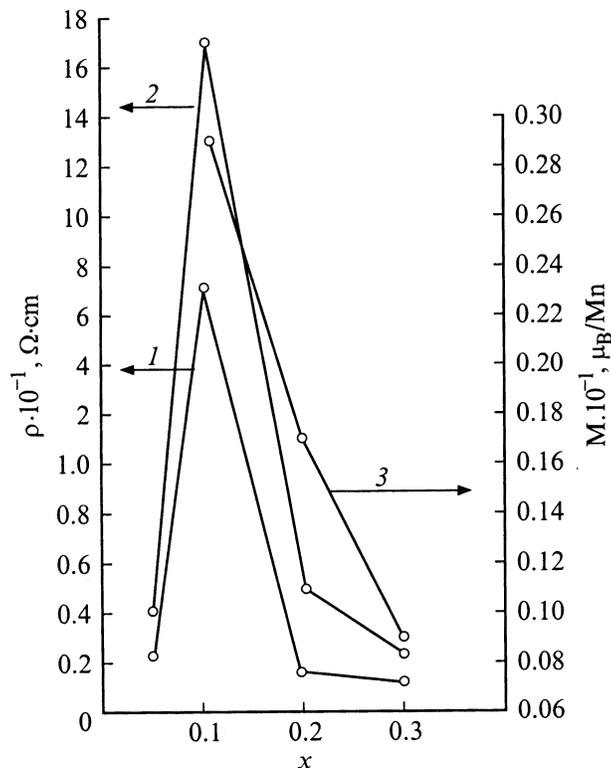


Рис. 1. Концентрационные зависимости удельного электросопротивления (ρ) при 300 (кривая 1) и при 80 К (кривая 2), магнитного момента (M) на атом Mn (μ_B/Mn) в поле 2 кОе (кривая 3) при $T = 80$ К системы $V_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ $0.05 \leq x \leq 0.3$.

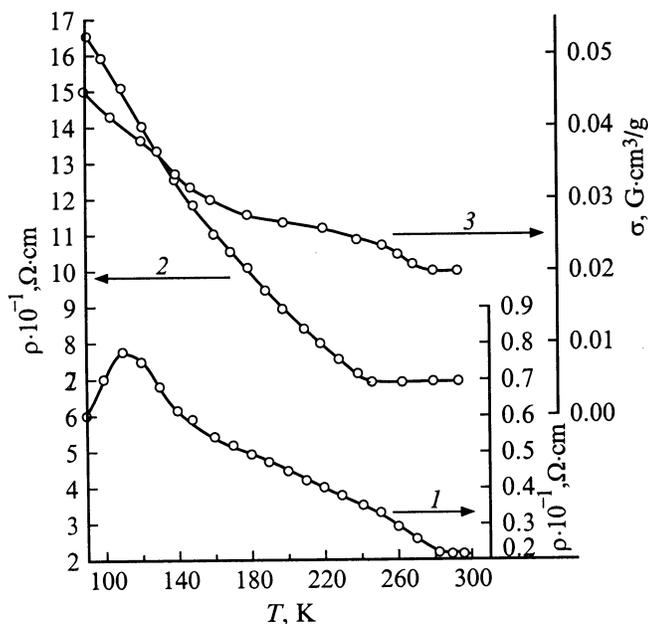


Рис. 2. Температурные зависимости удельного электросопротивления системы $V_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ для составов с $x = 0.05$ (кривая 1), $x = 0.1$ (кривая 2) и намагниченности (σ) для $x = 0.1$ в поле 2 кОе (кривая 3) в интервале 80–300 К.

На рис. 1 (кривая 3) приведена также концентрационная зависимость магнитного момента M , приходящегося на атом марганца (μ_B/Mn) (в магнетонах Бора), для системы $V_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$, $0.1 \leq x \leq 0.3$ при 80 К. Подобные концентрационные зависимости $\rho(x)$ и $M(x)$ обнаружены в системе $\text{Fe}_x\text{V}_{1-x}\text{S}$ [7].

2.2. Температурные зависимости электрических и магнитных свойств $V_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$. На рис. 2 показаны зависимости $\rho(T)$ для $x = 0.05$ (кривая 1) и 0.1 (кривая 2), полученные при охлаждении от 300 до 80 К. Из рис. 2 видно, что температурная зависимость удельного сопротивления, характерная для полуметаллов, сохраняется для $x = 0.05$ в интервале 80–110 К, приобретая активационный характер в области 110–280 К. Состав с $x = 0.1$ демонстрирует активационный характер проводимости в области 80–240 К. Следует заметить, что в этом температурном интервале у составов с $x = 0.0, 0.02$ и 0.05 аномалий теплоемкости C_p не обнаружено. В то же время у состава с $x = 0.1$ выявлена очень слабая аномалия C_p при $T = 205$ К.

На рис. 2 (кривая 2) видно, что в области 240–260 К у состава с $x = 0.1$ имеет место смена типа проводимости с активационного на полуметаллический, которая сопровождается изломом в температурной зависимости намагниченности $\sigma(T)$ при 250 К (кривая 3 на рис. 2).

Резкое возрастание величины ρ (на три порядка (рис. 1,2)) для образцов состава $x = 0.1$ позволяет предположить, что при $x_c = 0.1$ реализуется концентрационный ПМД. Это предположение подтверждают температурные измерения $\rho(T)$ [8].

На рис. 3 представлены температурные зависимости намагниченности $V_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ в области 4.2–60 К, а на рис. 4 — зависимости намагниченности от напряженности магнитного поля при 4.2 К для составов с $0.1 \leq x \leq 0.4$.

На рис. 5 приведены температурные зависимости удельного электросопротивления $\rho(T)$ (а) и намагниченности $\sigma(T)$ (б) в поле $H = 2$ кОе в интервале 80–300 К для $x = 0.2$. Из рис. 5 видно, что в окрестности $T_c = 160$ К имеет место переход типа полуметалл–полуметалл со слабым скачком сопротивления, гистерезисом шириной около 20 К и провалом намагниченности в районе T_c . Имеется также небольшая аномалия теплоемкости C_p при $T = 157$ К.

При возрастании концентрации марганца в образцах $V_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ до $x = 0.3$ переход металл–диэлектрик подавляется (рис. 6).

3. Обсуждение результатов

3.1. Сравнение с окислом ванадия. Температурные зависимости сопротивления и намагниченности в наших образцах сильно отличаются от аналогичных зависимостей для классических соединений типа VO_2 или V_2O_3 [9,10]. Для сульфидов 3d-металлов

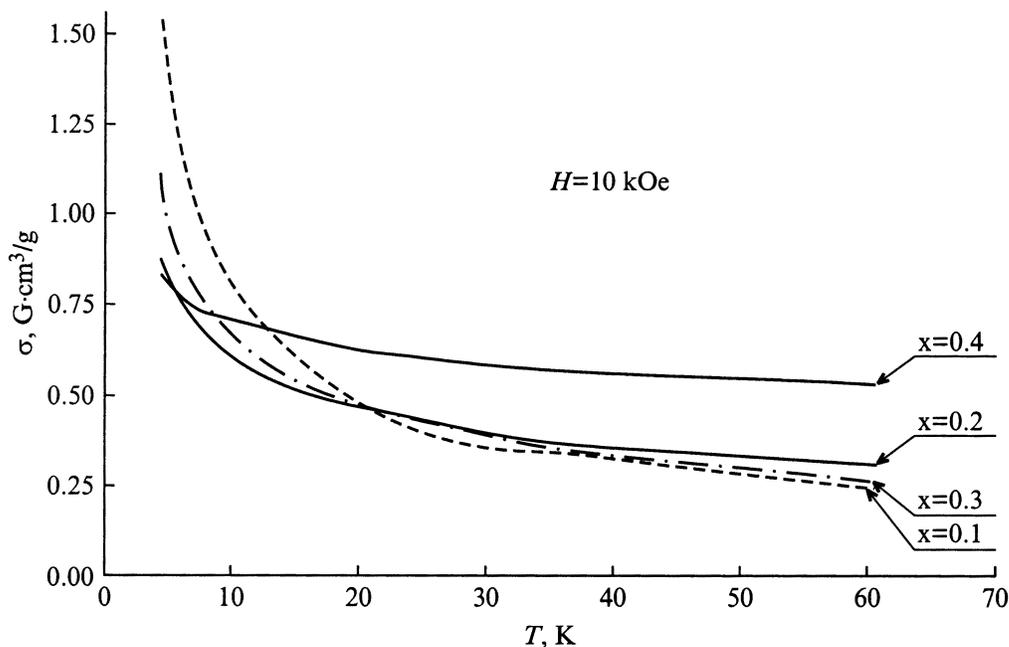


Рис. 3. Температурные зависимости намагниченности образцов $V_{1-x}Mn_xS$ в интервале 4.2–60 К.

вообще характерны размытые особенности вместо резких скачков [11]. Само применение термина "переход металл–диэлектрик" (или металл–изолятор) в этом случае требует пояснений. При узком понимании этого термина говорят, что с одной стороны от точки перехода есть металлическое состояние с $d\rho/dT > 0$ (в окислах ванадия — выше T_c), с другой стороны (ниже T_c в окислах ванадия) есть диэлектрическое состояние с активационным типом проводимости. Но в легированных системах или в соединениях с зонами, расположенными в окрестности уровня Ферми, нередко встречаются переходы с малыми скачками сопротивления и намагниченности типа переходов полупроводник–полуметалл, металл–полуметалл и т.п. Поэтому термин "переход металл–диэлектрик" часто употребляется в более широком смысле, обозначая всякие превращения с изменением типа проводимости. Именно в этом смысле этот термин употребляется в данной работе.

Возможно, обнаруженные аномалии связаны с расщеплением фазовой диаграммы сульфидов ванадия, вызванным высокой концентрацией легирования марганцем. Даже без Mn фазовая диаграмма нестехиометричной системы $V_{1-x}S$ очень сложна и характеризуется большим числом сверхструктур, обусловленных упорядочением вакансий в базисных плоскостях исходной NiAs структуры [1]. Переходы между этими структурами размыты. Ранее нами было установлено, что легирование железом стабилизирует сверхструктуру V_5S_8 , являющуюся одной из сверхструктур Mn *p*-типа [7]. По нашим рентгеновским данным, аналогичная сверхструктура имеет место и для легирования марганцем, но вопрос о возможных структурных искажениях при обсуждаемых переходах

остается открытым. Если такие искажения и есть, то они недостаточно велики для их обнаружения на поликристаллических образцах.

3.2. Анализ электронной структуры системы $Mn_xV_{1-x}S$. Поскольку для всех составов имеет место высокотемпературный переход α -VS \rightarrow β -VS типа, исходной для анализа будет гексагональная фаза α -VS. Одноэлектронные уровни иона $V^{2+}(d^3)$ в этой фазе

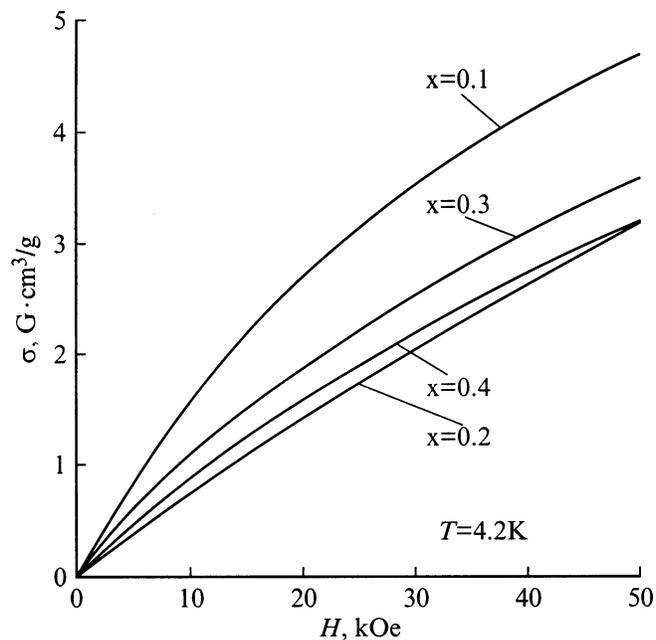


Рис. 4. Зависимости намагниченности от напряженности магнитного поля образцов $V_{1-x}Mn_xS$ при 4.2 К.

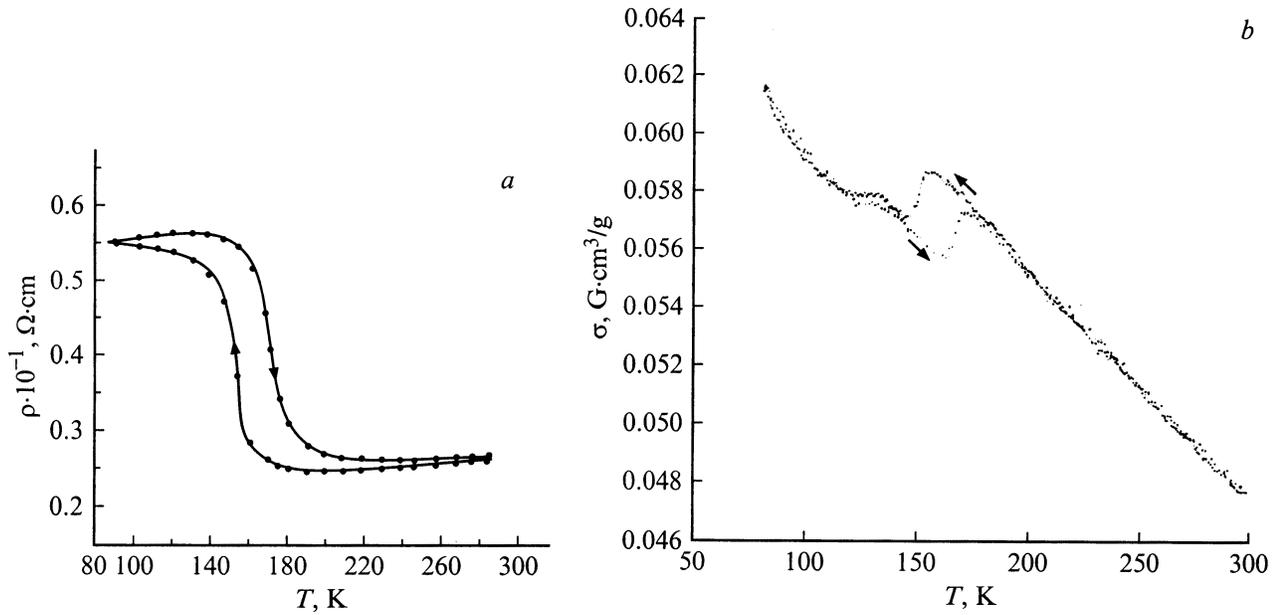


Рис. 5. Температурные зависимости удельного электросопротивления (а) и намагниченности (b) в поле 2 кОе для состава $x = 0.2$ $V_{1-x}Mn_xS$ в интервале 80–300 К.

характеризуются расщеплением кубического t_{2g} триплета на синглет a_{1g} и дублет e_u [11]. Зонные расчеты зонной структуры VS [12] обнаружили два почти конгруэнтных кармана поверхности Ферми: электронный в Γ точке зоны Бриллюэна и дырочный на краю зоны в точке M с вектором нестинга Q . В зонной модели VS за нестинг ответственна квазиодномерная зона a_{1g} , а зона e_u играет роль резервуара электронов [5]. Изменение электронной структуры при переходе α -Vs \rightarrow β -VS схематично показано на рис. 7, а сам фазовый переход в модели [5] связан с образованием фазы экситонного диэлектрика (волны зарядовой плотности в системе зонных электронов за счет электрон-фононного взаимодействия). Наличие e_u -зоны сохраняет полуметаллические свойства β -фазы. Эффекты электронных корреляций увеличивают магнитную восприимчивость по сравнению с восприимчивостью свободных электронов, но они не настолько велики, чтобы вызвать переход Мотта–Хаббарда.

Наша модель изменения электронной структуры при легировании марганцем заключается в следующем: при замещении ванадия марганцем ион Mn^{2+} приобретает конфигурацию $3d^5$. Предполагаем, что три t_{2g} электрона образуют химическую связь, так же как и соответствующие электроны V^{2+} , и два e_u электрона формируют локализованный магнитный момент $S = 1$, так же как и в системе $Fe_xV_{1-x}S$ [7]. Тогда адекватной моделью при малых x будет s - d модель полуметалла с e_u -зоной с малой плотностью состояний на уровне Ферми и магнитными примесями с $S = 1$. Рассеяние носителей на примесях может привести к андерсоновской локализации состояний в окрестности уровня Ферми, чему способствует и небольшая плотность состояний

$N(\epsilon_F)$ в полуметаллической e_u -зоне. Поэтому состав с $x = 0.05$ имеет полуметаллический тип зависимости $\rho(T)$ при низких температурах, а состав с $x = 0.1$ — неметаллический. В то же время энергия Ферми ϵ_F лежит недалеко от порога подвижности ϵ_c , так что $T_A = \Delta\epsilon/K_B = |\epsilon_F - \epsilon_c|/K_B \approx 250$ К (K_B — постоянная Больцмана), и с ростом температуры восстанавливается

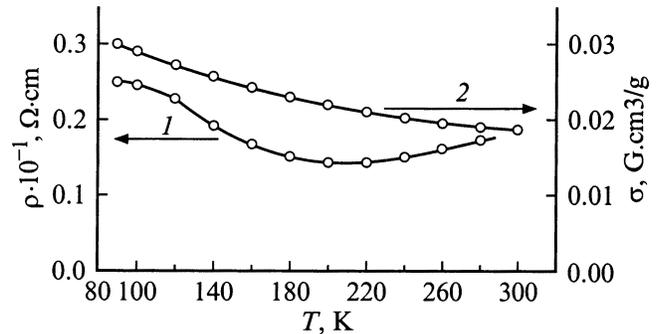


Рис. 6. Температурные зависимости удельного электросопротивления (кривая 1) и намагниченности (кривая 2) в поле 2 кОе для состава $x = 0.3$ $V_{1-x}Mn_xS$ в интервале 80–300 К.

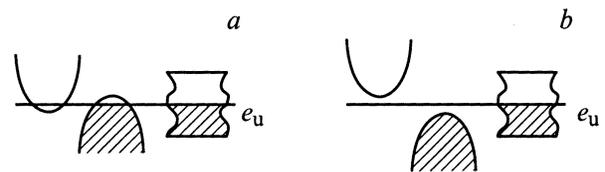


Рис. 7. Схема электронной структуры VS в α (а) и β (b) фазах.

полуметаллический тип проводимости. Примесные магнитные моменты локализованы дают кюри-вейссовский вклад в температурные зависимости магнитной восприимчивости и намагниченности.

3.3. Обсуждение магнитных свойств. В то время как для $x = 0.1$ взаимодействием магнитных примесей можно пренебречь, для больших x эффекты взаимодействия становятся важными. Косвенное взаимодействие РККИ-типа может внести как ферромагнитный, так и антиферромагнитный вклады, косвенный обмен через анионы имеет антиферромагнитный характер, так что ситуация с конкурирующими обменными взаимодействиями представляется реальной. Единственный вид магнитного порядка, который можно исключить из данных рис. 4, — ферромагнетизм. Кроме того, в базисной плоскости в структуре типа MnP катионы образуют треугольную решетку, в которой антиферромагнитное взаимодействие будет фрустрировано даже без конкуренции с ферромагнитным [11]. Наконец, с ростом x происходит делокализация примесных магнитных моментов, и само обсуждение магнитных свойств следует вести на зонном языке. Последнее, судя по нашим данным, следует делать при $x > 0.3$, восприимчивость слабо зависит от температуры и близка к паулиевской, а зависимость $\rho(T)$ — слабая, что характерно для полуметалла.

Что касается составов с $x \approx 0.2$, то здесь, по-видимому, имеет место сложное магнитное поведение, обусловленное описанными выше причинами. Аномалия намагниченности в окрестности $T = 160$ К накладывается на слабую кюри-вейссовскую зависимость. По-видимому, для этой области составов характерен переход от локализованного к зонному описанию, т. е. здесь сильны эффекты электронных корреляций. В этом случае уместно ожидать, что изменения магнитной структуры будут сопровождаться скачком сопротивления, что и видно на рис. 5.

Природа магнитного превращения при $T = 160$ К требует дальнейшего изучения. При сравнении наших данных с результатами работ [1,2] по легированному LaVS_3 можно отметить, что падение намагниченности вблизи T_c в неметаллической фазе связываются с синглетными состояниями пар или кластеров. В нашем случае такие состояния также возможны при учете фрустрации.

В заключение отметим, что режим локализованных примесных состояний при $x = 0.1$ с неметаллическим поведением сменяется на зонное поведение системы при $x = 0.3$. Промежуточные составы показывают изменения электрических и магнитных свойств, свойственные переходам металл–диэлектрик в сильно коррелированных электронных системах.

Авторы благодарят Э.К. Якубайлика за помощь при проведении магнитных измерений, а И.Н. Флерова за измерения теплоемкости при низких температурах.

Список литературы

- [1] Y. Yasui, T. Nishikawa, Y. Kobayashi, M. Sato. J. Phys. Soc. Jpn. **64**, 10, 3890 (1995).
- [2] T. Nishikawa, Y. Yukio, Y. Kobayashi, M. Sato, T. Nishioka, M. Kontani. J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 8, 2543 (1996).
- [3] H. Imai, H. Wada, W. Shiga. J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 11, 3460 (1996).
- [4] T. Nishikawa, J. Takeda, M. Sato. J. Phys. Soc. Jpn. **63**, 4, 1441 (1994).
- [5] Г.В. Лосева, Г.М. Абрамова, С.Г. Овчинников. ФТТ **25**, 10, 3165 (1983).
- [6] А.Д. Балаев, Ю.Б. Бояршинов, М.М. Карпенко, Б.П. Хрусталев. ПТЭ **3**, 167 (1985).
- [7] Г.В. Лосева, С.Г. Овчинников, Т.А. Гайдалова, Э.К. Якубайлик, Н.И. Киселев. ФТТ **40**, 10, 1890 (1998).
- [8] Н. Мотт, Э. Дэвис. Электронные процессы в некристаллических веществах. Т. 1. Наука, М. (1982). 368 с.
- [9] Н.Ф. Мотт. Переходы металл–изолятор. Наука, М. (1979). 344 с.
- [10] А.А. Бугаев, Б.П. Захарченя, Ф.А. Чудновский. Фазовый переход металл–полупроводник и его применение. Наука, Л. (1979). 183 с.
- [11] Г.В. Лосева, С.Г. Овчинников, Г.А. Петраковский. Переход металл–диэлектрик в сульфидах 3d-металлов. Наука, Новосибирск (1983). 144 с.
- [12] H. Liu, W. England, H. Myrol. Solid State Commun. **14**, 1003 (1977).