

Корреляция магнитных и электрических свойств системы оксисульфидов $(VS)_x(Fe_2O_3)_{2-x}$

© Г.В. Лосева, С.Г. Овчинников, В.К. Чернов, Н.Б. Иванова, Н.И. Киселев, А.В. Бовина

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

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

(Поступила в Редакцию 9 июля 1999 г.
В окончательном виде 5 октября 1999 г.)

В твердых растворах оксисульфидов $(VS)_x(Fe_2O_3)_{2-x}$, $0.9 < x < 1.25$ исследована корреляция магнитных и электрических свойств. Смена типа проводимости с полуметаллического на полупроводниковый сопровождается изменениями магнитной восприимчивости, характерными для перехода от делокализованных электронов к локализованным. Для $x = 1.25$ выявлена область ферромагнитного упорядочения в интервале температур 90–120 К.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 99-02-17405).

Обнаружение колоссального магнитосопротивления в легированных манганитах $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ подняло интерес и к другим магнитоупорядоченным материалам, в которых изменение магнитных свойств сопровождается изменениями в электрических свойствах — сменой типа проводимости и резким усилением магнитосопротивления.

Магнитоупорядоченные смешанные соединения $3d$ -металлов, к которым относятся: легированные халькогениды $Me^I Me^II A$ и $Me A^I A^{II}$ (Me — $3d$ -металл, A — S, Se), халькогенидные шпинели, например $M_{1-x}Cu_xCr_2Se_4$ (M — Zn, Ca, Hg), а также соединения типа $(MeO)_x(MeA)_{1-x}$, обладают широким спектром обменных взаимодействий и электрических свойств [1]. Изменение состава в подобных соединениях, а также внешних воздействий (температура, электрические и магнитные поля, облучения и т.д.) позволяют целенаправленно создавать новые материалы с заданными физико-техническими параметрами, а также вызывать такие эффекты, как фотомагнитный, переходы металл–изолятор, возникновение ферромагнитного состояния в антиферромагнитной фазе и т.д. Подобные смешанные магнитоупорядоченные соединения $3d$ -металлов достойны детальных экспериментальных и теоретических исследований в связи с особенностями их электронного и магнитного состояний.

В настоящей работе сообщаются результаты структурных, тепловых, электрических и магнитных свойств системы оксисульфидов $(VS)_x(Fe_2O_3)_{2-x}$ со структурой шпинели типа магнетита Fe_3O_4 .

1. Получение образцов

Поликристаллические образцы оксисульфидов системы $(VS)_x(Fe_2O_3)_{2-x}$ составов $0.9 < x < 1.25$ получены спеканием соответствующих количеств моносulfида ванадия VS и окисла α - Fe_2O_3 в вакуумированных

кварцевых ампулах при 1100 К в течение трех суток с последующим охлаждением со скоростью 40°/h.

Моносulfид ванадия VS был приготовлен отжигом чистого электролитического металла ванадия и серы чистоты 99.999% в вакуумированных кварцевых ампулах при 1200 К в течение трех суток. Полученный моносulfид при 300 К имел структуру β -фазы VS (MnP-тип, $P_{mcn}-D_{2h}^{16}$).

Тонкодисперсный порошок гематита α - Fe_2O_3 был получен как конечный продукт дегидратации синтезированной α -гидроокиси железа (α - $FeO(OH)$ -гетит) путем прокаливании при 558 К. Полученный α - Fe_2O_3 имел структуру типа Al_2O_3 (D_{3d}^6-R3C) с параметрами элементарной ячейки, соответствующими табличным значениям гематита α - Fe_2O_3 при 300 К. Температура дегидратации α - $FeO(OH)$ определена из кривых дифференциально-термического анализа (ДТА). Кроме того, из ЯГР-спектра полученного гематита α - Fe_2O_3 оценено $H_{ef} = 515.5$ кОе, которое также соответствует табличному значению α - Fe_2O_3 при 300 К.

2. Техника эксперимента

Рентгенограммы образцов системы сняты на дифрактометре ДРОН-3 в излучении CuK_α при 300 К. Для состава с $x = 1.25$ рентгенограмма снята также при 120 К.

ДТА проведен на дериватографе фирмы MOM в интервале 300–1400 К со скоростью 10°/min. Порошки исследуемых оксисульфидов были помещены в вакуумированные кварцевые ампулы специальной формы. Съемка ДТА-кривых каждого состава повторялась от 3 до 5 термоциклов нагрев–охлаждение.

Измерение удельного электросопротивления ρ проведено четырехзондовым потенциометрическим методом на постоянном токе в интервалах 77–300 К. Спрессованные из порошков образцы-параллелепипеды размерами $10 \times 5 \times 3$ mm были отожжены в вакуумированных кварцевых ампулах при 1300 К в течение часа.

Температурные измерения действительной компоненты начальной магнитной восприимчивости χ' проведены на установке с мостом индуктивности и фазочувствительным детектором в интервале 77–300 К. Измерения χ' осуществлены на порошках оксисульфидов, помещенных в специальный контейнер диаметром 2 и длиной 15 мм. Для измерений $\chi'(T)$ использовались порошки, из которых прессовались образцы для измерений $\rho(T)$.

3. Экспериментальные результаты

3.1. Рентгеноструктурный анализ. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, исследуемые составы с $x = 0.9$; 1.1 и 1.25 системы $(VS)_x(Fe_2O_3)_{2-x}$ при 300 К на 90–95% представляли фазы со структурой шпинели типа магнетита $FeO \cdot Fe_2O_3$ (H_1 ; $O_h^7 - Fd3m$) с близким параметром кубической решетки ($a \sim 8.39 \text{ \AA}$ [2]). Дополнительные фазы четко не определяются. Ранее в [3] для состава с $x = 1.0$ было определено, что преобладающей до 80% фазой являлась сульфощпинель со структурой типа Fe_3O_4 . Для состава с $x = 1.25$ было обнаружено, что понижение температуры от 300 до 120 К сопровождается структурными изменениями с понижением симметрии. Следует заметить, что в Fe_3O_4 электронный переход (переход Вервея при $T_v = 119 \text{ К}$) с понижением температуры $T < T_v$ сопровождается малым орторомбическим искажением решетки $\sim 0.05\%$ [2]. При этом выше T_v ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} в октаэдрических позициях расположены хаотично, ниже T_v — упорядочены.

3.2. Дифференциально-термический анализ. Для всех исследуемых составов системы в кривых ДТА обнаружен обратимый эндоэффект в области $T \sim 880 \text{ К}$, что по аналогии с ДТА-кривыми магнетита Fe_3O_4 и сульфомагнетита $FeS \cdot Fe_2O_3$ (эндоэффектами при 830 и 850 К, соответствующим температурам Кюри T_c) можно отнести к температурам Кюри оксисульфидов ванадия. Кроме того, для состава $(VS)_{1.0}(Fe_2O_3)_{1.0}$, полученного спеканием эквимольных количеств моносульфида и окисла, определенная ранее из магнитных измерений и соответствующего эндопика ДТА величина T_c равна приблизительно 870 К [3].

Из кривых ДТА исследуемых составов системы определена температура плавления, которая составляет 1340 К для $x = 0.9$ и возрастает до 1370 К для $x = 1.25$.

3.3. Электрические свойства. На рис. 1 представлены логарифмические кривые температурной зависимости удельного сопротивления $\lg(\rho(T))$ для составов с $x = 0.9$, 1.1 и 1.25 в интервале 77–300 К. Из рис. 1 видно, что зависимости $\lg(\rho(T))$ для составов с $x = 0.9$ и 1.1 в области температур от 80 до 240 К имеют полупроводниковый характер, и при $T > 240 \text{ К}$ оксисульфид состава $x = 0.9$ показывает плавную смену типа проводимости с полупроводникового на полуметаллический. Для состава с $x = 1.1$ в интервале 240–280 К обнаружено уменьшение величины электросопротивления примерно на порядок с сохранением активационного характера

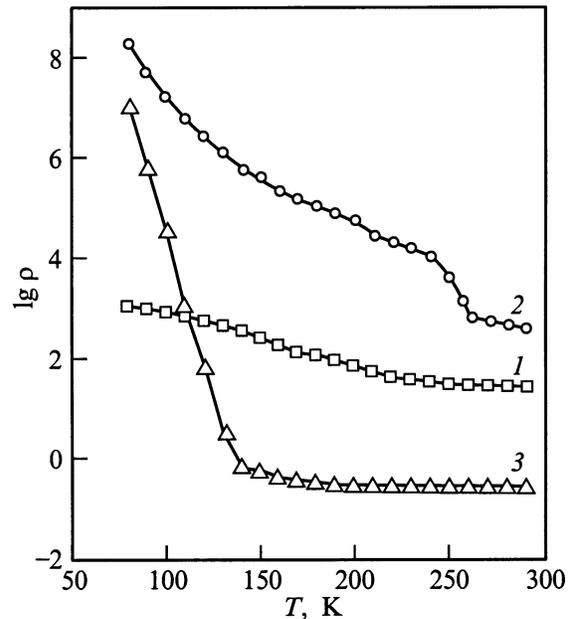


Рис. 1. Температурные зависимости удельного электросопротивления системы $(VS)_x(Fe_2O_3)_{2-x}$. 1 — 0.9, 2 — 1.1, 3 — 1.25.

проводимости до 300 К. Ранее в [3] для состава с $x = 1.0$ в области 280–330 К было обнаружено уменьшение величины ρ в 7–8 раз с сохранением активационного характера проводимости выше 350 К.

Из рис. 1 также видно, что в области 160–240 К температурный ход $\rho(T)$ для составов с $x = 0.9$ и 1.1 имеет активационный характер, а для $x = 1.25$ — полуметаллический. Согласно [4], подобный концентрационный ход кривых в исследуемой системе оксисульфидов характерен для неупорядоченных систем с концентрационным переходом металл–изолятор типа Андерсона при критическом значении концентрации x_c . При этом концентрация $x_c = 1.25$ в системе $(VS)_x(Fe_2O_3)_{2-x}$ является критической, так как при этой концентрации происходит смена типа проводимости от полупроводникового к полуметаллическому.

По мере возрастания концентрации моносульфида (x) в системе оксисульфидов ванадия перепад в изменении величины ρ в области температур от 77 до 300 К возрастает от 1.5 порядков для $x = 0.9$ до 9 порядков для $x = 1.25$.

Оксисульфид состава $x = 1.25$ в области 150–180 К претерпевает смену типа проводимости полупроводник–полуметалл с изменением электросопротивления от 10^8 до $10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$.

3.4. Магнитные свойства. На рис. 2 представлены температурные зависимости действительной компоненты начальной магнитной восприимчивости составов с $x = 0.9$ и 1.1 системы $(VS)_x(Fe_2O_3)_{2-x}$. Для состава с $x = 0.9$ выявлена аномалия в кривой $\chi'(T)$ в интервале 80–210 К с пиком при 125 К. В области 210–280 К кривая $\chi'(T)$ имеет температурно-независимый характер

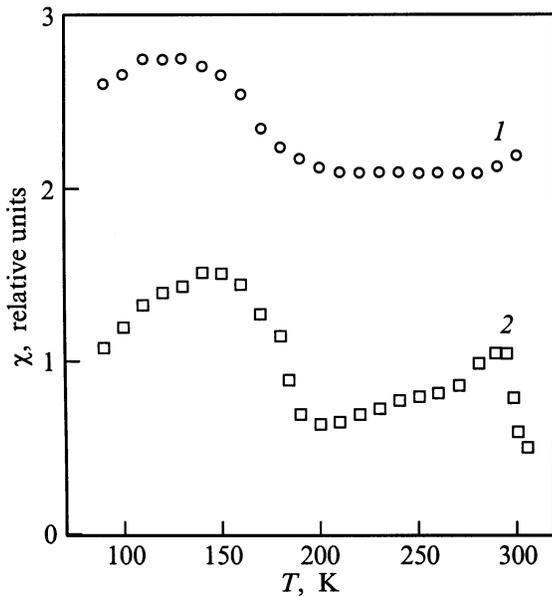


Рис. 2. Температурные зависимости магнитной восприимчивости системы $(VS)_x(Fe_2O_3)_{2-x}$. 1 — 0.9, 2 — 1.1.

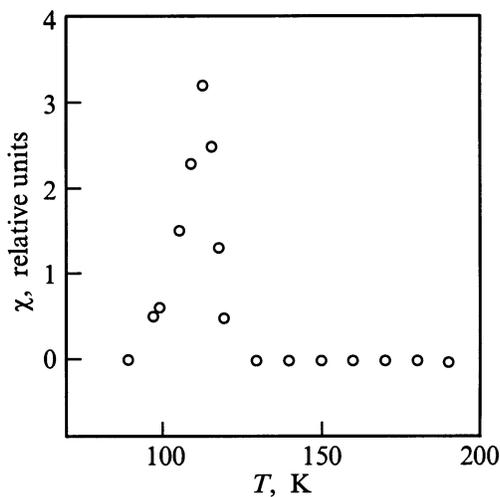


Рис. 3. Температурная зависимость магнитной восприимчивости состава $(VS)_{1.25}(Fe_2O_3)_{0.75}$.

с последующим возрастанием величины восприимчивости к 300 К. Для состава с $x = 1.1$ в кривой $\chi'(T)$ обнаружены два широких пика при 145 и 298 К.

На рис. 3 показана кривая $\chi'(T)$ для состава $x = 1.25$. Как видно из температурной зависимости магнитной восприимчивости, у этого состава обнаружено существование намагниченности в ограниченной области температур 90–120 К с пиком при 115 К и двумя точками магнитных превращений при 90 и 120 К.

Из экспериментальных исследований физических свойств системы окисульфидов $(VS)_x(Fe_2O_3)_{2-x}$ с $0.9 < x < 1.25$ можно сделать выводы о взаимосвязи в изменении электрических и магнитных свойств.

1) По мере возрастания концентрации сульфида (x) в образцах системы обнаружены: а) концентрационный переход полупроводник–полуметалл с $x_c = 1.25$; б) аномалия магнитной восприимчивости в интервале 80–210 К для составов с $x = 0.9$ и 1.1 с последующим возрастанием величины восприимчивости, которая сменяется существованием намагниченности в ограниченной области температур 90–120 К для $x = 1.25$.

2) Температурные измерения электросопротивления и восприимчивости показали: а) для состава с $x = 0.9$ плавная смена типа проводимости от $T > 240$ К сопровождается изменением характера кривой $\chi'(T)$ от температурно-зависимого к температурно-независимому в интервале $210 < T < 290$ К; б) для состава с $x = 1.1$, как и для $x = 1.0$ [3], изменение величины ρ на порядок в области 240–300 К сопровождается пиком в кривой $\chi'(T)$ при 298 К.

3) Интересные результаты получены для состава с $x = 1.25$. Смена типа проводимости полупроводник–полуметалл с изменением величины ρ на 9 порядков в интервале 160–180 К сопровождается структурными изменениями с понижением симметрии. При этом обнаружено существование намагниченности в области 90–120 К с пиком при 115 К в кривой $\chi'(T)$ и двумя точками магнитных переходов.

4. Обсуждение результатов

Электронная структура окисульфидов железа $FeS \cdot Fe_2O_3$ обсуждалась ранее в работе [3] на основе зонной структуры магнетита Fe_3O_4 . Для обоих соединений характерно ферромагнитное упорядочение ионов железа. Ниже точки Вервея формула окисульфида железа может быть записана в виде $Fe_A^{3+}S^{2-}Fe_B^{2+}Fe_B^{3+}O_3^{2-}$. Носителями тока являются t_{2g} -электроны в B -подрешетке, двигающиеся в узкой d -зоне, для которой характерны сильные электронные корреляции. На основании данных, полученных для $FeS \cdot Fe_2O_3$, для соединения $VS \cdot Fe_2O_3$, основываясь на предположении о сохранении решетки шпинели, можно предположить следующую формулу: $V_A^{3+}S^{2-}Fe_B^{2+}Fe_B^{3+}O_3^{2-}$. Ион V^{3+} в тетраэдрической позиции обладает двумя d -электронами на e_g -орбиталях, в кристалле образованная этими электронами e_g -зона будет наполовину заполненной и для нее также важны эффекты сильных электронных корреляций. Вследствие корреляций e_g -зона ванадия расщепляется на нижнюю и верхнюю хаббардовские подзоны, причем для $x = 1$ уровень Ферми попадет в щель Мотта–Хаббарда. В составах с $x = 1$ e_g -зона будет заполнена менее половины для $x < 1$ и более половины для $x > 1$. Перетекание электронов из зон ванадия в зоны железа и обобществление электронов в единые узкие d -зоны усложняет картину электронной структуры. Тем не менее нет сомнений, что в рассматриваемых соединениях носителями являются сильно коррелированные электроны из узких d -зон, для

которых характерны переходы между локализованными и делокализованными состояниями при небольших изменениях внешних параметров (температуры, состава и пр.) [4]. В результате возможны различные режимы поведения, отражающиеся как на электрических, так и на магнитных свойствах.

Поскольку V^{3+} имеет $S = 1$, то система $(VS)_x(Fe_2O_3)_{2-x}$ должна быть ферримагнитной. Сравнивая кривые 1 и 2 на рис. 1 и 2, можно увидеть, что в области полуметаллического типа проводимости имеется слабая температурная зависимость восприимчивости паулиевского типа, что указывает на делокализованный характер d -электронов. С понижением температуры, когда появляется активационный тип проводимости, температурная зависимость восприимчивости становится характерной для локализованных электронов. Таким образом, изменения температурных зависимостей электрических и магнитных свойств составов с $x = 0.9$ и 1.1 коррелируют друг с другом.

Для состава с $x = 1.25$ ситуация более сложная. Здесь узкая по температуре область ферромагнитного состояния появляется ниже $T = 160$ К, где имеет место смена типа проводимости с полуметаллического на полупроводниковый. Подобного типа магнитные фазы предсказывались в [1] как следствие температурно-индуцированного обмена в системе зонных носителей, концентрация которых растет в полупроводниковой фазе с ростом температуры. Другая возможная причина заключается в стабилизации ферронных состояний [5] внутри двухподрешеточной, в данном случае ферримагнитной матрицы. Аналогичная температурная зависимость намагниченности с узким пиком в окрестности 473–533 К известна для системы сульфидов железа FeS_x с $x = 1.11$ [6,7].

Список литературы

- [1] А.А. Бердышев. Обменные взаимодействия в магнитоупорядоченных твердых телах и вызываемые ими эффекты. Автореф. докт. дис. Свердловск (1975).
- [2] L.R. Bickford. Rev. Mod. Phys. **25**, 75 (1953).
- [3] Г.В. Лосева, Г.М. Мукоед, С.Г. Овчинников, Л.И. Рябинкина. ФТТ **34**, 6, 1765 (1992).
- [4] Н.Ф. Мотт. Переходы металл-изолятор. М. (1979). 344 с.
- [5] Э.Л. Нагаев. Физика магнитных полупроводников. Наука, М. (1979). 331 с.
- [6] T. Hihara. J. Sci. Hiroshima Univ., Ser. A, **24**, 1, 31 (1960).
- [7] Г.В. Лосева, С.Г. Овчинников, Г.А. Петраковский. Переход металл-диэлектрик в сульфидах $3d$ -металлов. Новосибирск, Наука (1983). 144 с.