

Структура и мессбауэровские исследования твердых растворов моносulfида марганца $M_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($M = \text{Cr, Fe}$)

© Г.М. Абрамова, Г.А. Петраковский, О.А. Баюков, А.Ф. Бовина, В.В. Соколов*

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

* Институт неорганической химии Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия

E-mail: agm@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 27 апреля 2009 г.)

Представлены результаты синтеза и исследования структурных и мессбауэровских спектров монокристаллов однородных твердых растворов $M_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ с кубической NaCl-структурой, полученных при катионном замещении двухвалентных ионов марганца $3d$ -элементами в моносulfиде марганца. Показано, что замещение $3d$ -ионами с меньшим ионным радиусом сопровождается сжатием кубической ячейки MnS подобно гидростатическому давлению. Рассчитанные значения параметров решетки согласуются с данными эксперимента. Гомогенная область формирования однородных твердых растворов ограничена по составу x , величина которого зависит от выбора катиона замещения.

Работа подкреплена программой „Спин-зависимые эффекты в твердых телах и спинтроника“ (проект № 2.4.2 СО РАН) и грантом SB RAS–INTAS (проект № 06-1000013-9002). Авторы благодарят научные фонды за поддержку.

1. Введение

Одним из методов управления физическими свойствами вещества является метод катионного (анионного) замещения, используемый для синтеза твердых растворов. В настоящее время довольно интенсивно изучаются многокомпонентные системы, такие как например оксиды (манганиты) и халькогениды $3d$ -элементов с колоссальным магнитосопротивлением и переходом Мотта. При этом экспериментальная информация о строении твердого раствора в оксидах наиболее многочисленна по сравнению с информацией о механизмах формирования твердых растворов на основе сульфидных матриц. Поскольку электросопротивление является структурно-зависимым параметром, для понимания физических явлений, связанных с его изменением, необходимо иметь четкое представление о формировании твердого раствора. Понятие „твердый раствор“ описывает однофазное соединение [1–5], получаемое в результате замещения части атомов исходной матрицы атомами иных элементов. Образование и изменение свойств твердого раствора по сравнению с его прототипом определяется двумя факторами — деформационным и химическим. К деформационному слагаемому приводит разность геометрических размеров атомов замещения и „хозяина“. Для анализа твердых растворов часто используется закон Вегарда, который представляет эмпирический закон, основанный на результатах многочисленных исследований сплавов изоструктурных металлов. Согласно этому закону, в случае образования твердого раствора $A_{1-x}B_x$, исходными веществами которого являются вещества A и B с параметрами решетки a и b соответственно, параметр решетки твердого раствора $A_{1-x}B_x$ будет изменяться линейно от a ($x = 0$) до b ($x = 1$). Как правило, в эксперименте наблюдаются те или иные

отклонения от закона Вегарда в поведении концентрационных зависимостей параметра решетки реального твердого раствора. Взаимная растворимость разных соединений зависит от их кристаллической структуры. Непрерывный ряд твердых растворов можно синтезировать только на основе изоструктурных соединений. Зная величины ионных радиусов R_x (катион) и R_a (анион), можно рассчитать предельное соотношение R_x/R_a , при котором будет устойчива структура с известным координационным числом. Согласно [6], для NaCl-структуры с координационным числом $z = 6$ предельное отношение $R_x/R_a = 0.41$. Соответствующие отношения R_x/R_a для моносulfидов ряда $3d$ -элементов: 0.5 (MnS), 0.44 (FeS), 0.406 (NiS), 0.43 (CoS). Во всех случаях отношение R_x/R_a выше, чем предельное значение (0.41), однако ГЦК NaCl-структура характерна только для моносulfида марганца. Моносulfиды хрома, железа и меди, так же как и другие сульфиды ряда $3d$ -элементов, кристаллизуются в гексагональной NiAs-структуре [7]. Учитывая существенные различия в кристаллических структурах исходных соединений ряда $\text{MnS}–\text{MS}$, можно было ожидать ограниченной растворимости $3d$ -элемента (M) в кубической решетке моносulfида марганца при формировании твердого раствора $M_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$.

В настоящей работе представлены результаты синтеза и исследования кристаллической структуры монокристаллов твердых растворов моносulfида марганца $M_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ методом рентгеноструктурного анализа и мессбауэровской спектроскопии. Основное внимание уделено определению области формирования гомогенных твердых растворов, выяснению концентрационных зависимостей параметров решетки для различных типов катиона замещения при его разном содержании в веществе.

2. Технология синтеза и техника эксперимента

Объектами исследования в настоящей работе были вещества систем $M_xMn_{1-x}S$ ($M = Cr, Fe, Ni, Cu$) с составами $0 < x < 0.3$, синтезированные впервые. Ранее для системы $Fe_xMn_{1-x}S$ [8] изучались поликристаллы с составами $0.3 < x < 0.6$, которые по результатам мессбауэровских исследований [9] содержали сопутствующую фазу магнитного сульфида железа. Для синтеза монокристаллов $M_xMn_{1-x}S$ первоначально были синтезированы порошковые сульфиды, которые получены сульфидированием рассчитанных смесей оксидов металлов и чистых металлических элементов в горизонтальном кварцевом реакторе с использованием в качестве контейнера стеклоглеродных лодочек. Нагрев смесей оксидов металлов осуществлялся до $700\text{--}800^\circ\text{C}$ с помощью кварцевых галогенных ламп. В качестве сульфидирующих агентов использовались газообразные продукты термолитиза роданида аммония NH_4CNS , инертным газом-носителем служил гелий. Проверка полноты сульфидирования образцов контролировалась их взвешиванием и рентгеноструктурным анализом. Кристаллизация монокристаллов выполнена методом зонной плавки из расплава порошковых сульфидов в парах серы, помещенных в стеклоглеродный контейнер, с использованием индукционного нагрева и протягиванием контейнера через одновитковый индуктор со скоростью $5\text{--}10\text{ mm/h}$ (вертикальный вариант).

Рентгеноструктурные исследования выполнены на монокристаллической установке и на установке класса ДРОН в $CuK\alpha$ -излучения на порошках (полученных путем растирания монокристаллов). Мессбауэровские исследования выполнены на спектрометре с источником $Co^{57}(Cr)$.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены значения ионных радиусов $3d$ -элементов [10]. Зная закон Вегарда, значения ионных радиусов $3d$ -элементов, а также параметр решетки исходной матрицы для синтеза твердых растворов MnS $a = 5.22\text{ \AA}$, можно выполнить предварительный расчет ожидаемой концентрационной зависимости параметра кубической решетки для твердого раствора, синтезированного на основе моносulfида марганца. На рис. 2, *a* представлены расчетные концентрационные зависимости параметра кубической решетки для твердых растворов $M_xMn_{1-x}S$ ($M = Fe, Cr, Co, Ni, Cu$). В наших экспериментах $3d$ -элементами для катиона замещения M в системах $M_xMn_{1-x}S$ были выбраны хром, железо, никель и медь, ионный радиус которых меньше, чем у иона марганца. Это позволяло предполагать, что катионное замещение будет вызывать изменения в кристалли-

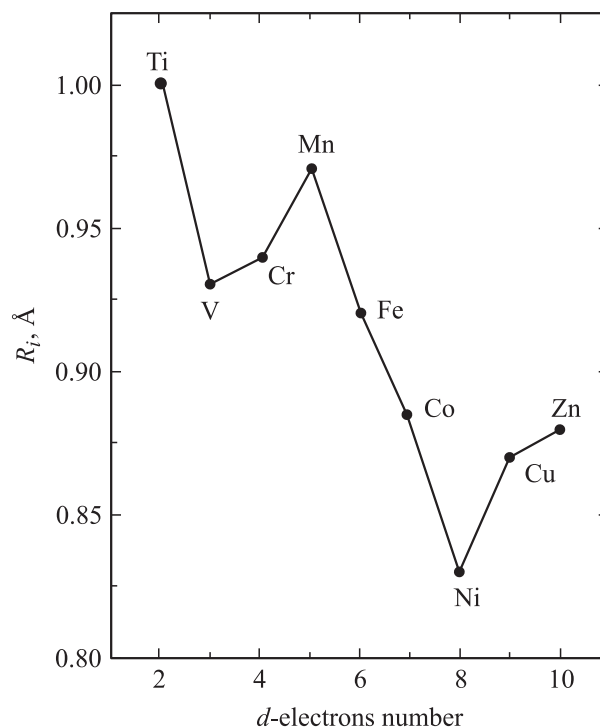


Рис. 1. Ионные радиусы $3d$ -элементов.

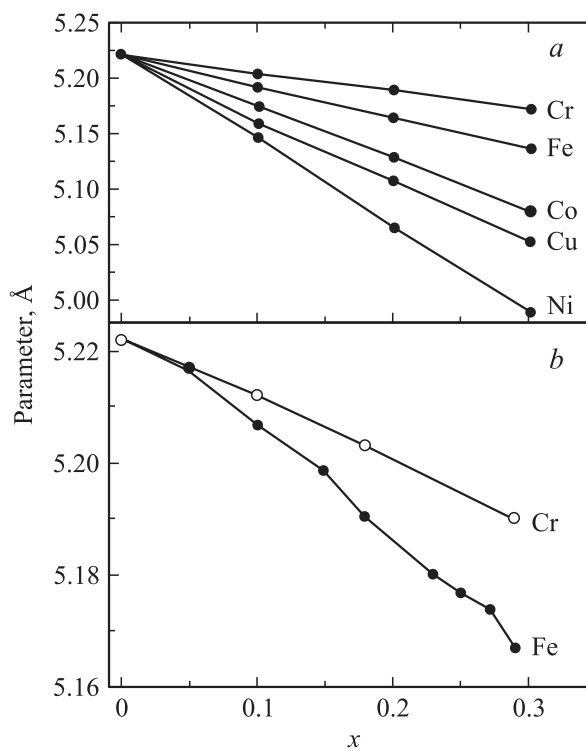


Рис. 2. Ожидаемые (*a*) и экспериментальные (*b*) концентрационные зависимости параметра кубической ячейки для твердых растворов $M_xMn_{1-x}S$.

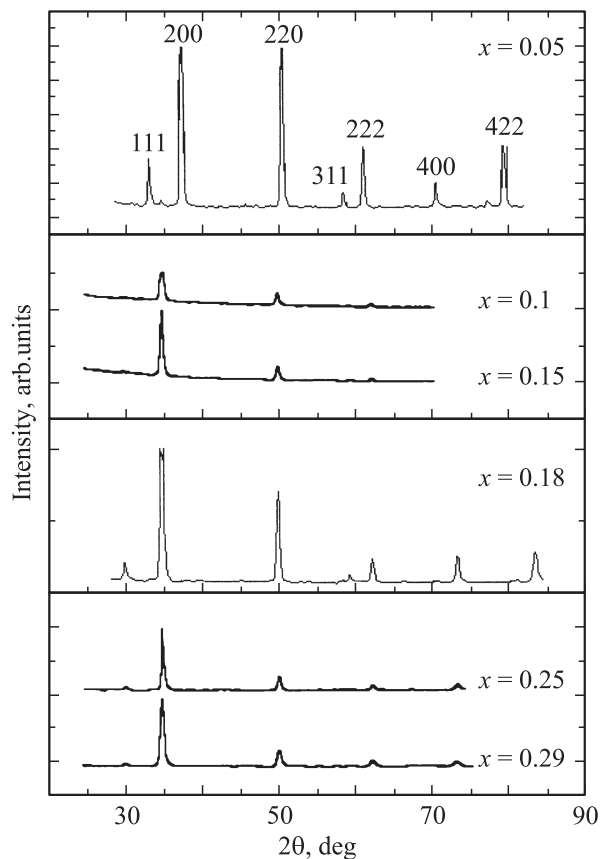


Рис. 3. Рентгенограммы твердых растворов $M_xMn_{1-x}S$ ($M = Fe$).

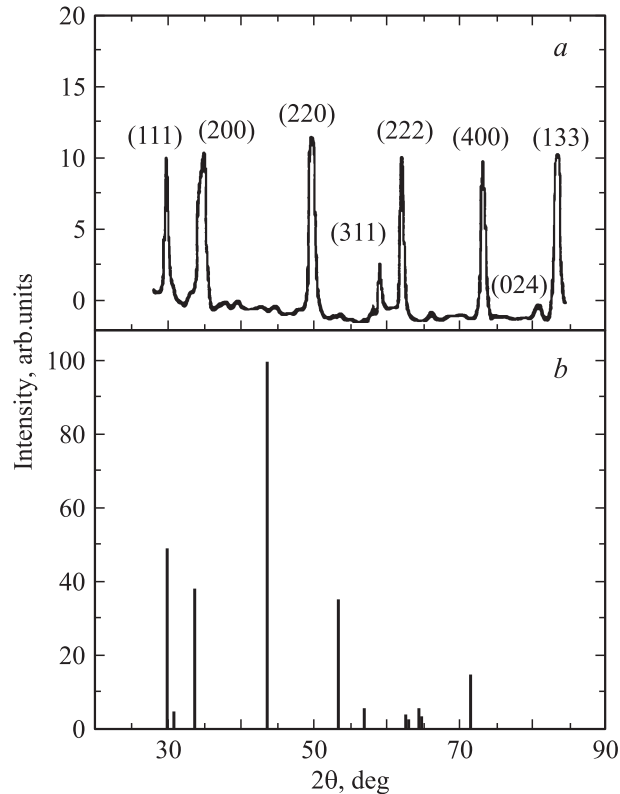


Рис. 4. Рентгенограммы $M_xMn_{1-x}S$ ($M = Fe$, $x = 0.18$) (a) и моносульфида железа (b).

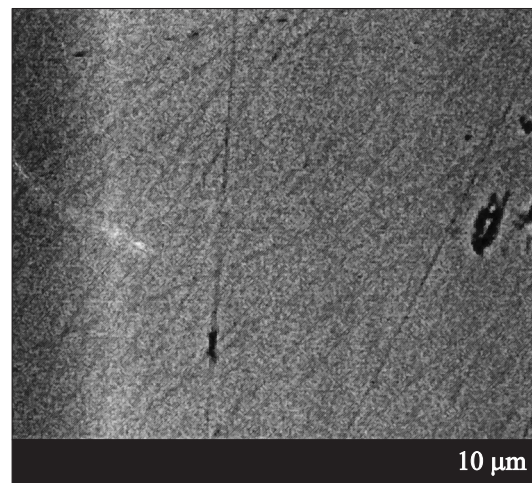


Рис. 5. Электронная микрофотография поверхности кристалла $M_xMn_{1-x}S$ ($M = Fe$, $x = 0.1$).

ческой структуре матрицы подобно гидростатическому давлению.

На рис. 3 для иллюстрации представлены рентгенограммы синтезированных образцов $M_xMn_{1-x}S$, катионом замещения в которых является железо. Аналогичные рентгенограммы регистрируются для $M_xMn_{1-x}S$ с $M = Cr, Cu$. Особенность рентгенограмм сульфидов марганца — это высокая интенсивность малоугловых структурных рефлексов по сравнению с шумом, что может приводить к весьма существенным ошибкам при анализе фазового состава. Присутствие шума на рентгенограммах с интенсивностью более 10% (подобного обнаруженному в работе [11] для системы с кобальтом в качестве катиона замещения) указывает на несовершенство образцов. На рис. 4 показана „обрезанная“ по интенсивности рефлексов рентгенограмма для образца $M_xMn_{1-x}S$ ($M = Fe$) с максимальной намагниченностью в сопоставлении с рентгенограммой, типичной для сульфида железа, который может сопутствовать железо-марганцевым сульфидам [9]. Наблюдаемые на рентгенограммах (рис. 3 и 4, a) структурные рефлексы хорошо индицируются как кубическая гранецентрированная структура NaCl-типа. О качестве образцов свидетельствует отсутствие шума на рентгенограммах с точностью до 5% и отсутствие дополнительных структурных рефлексов. На рис. 5 показана электронная микрофотография поверхности монокристалла с составом $x(Fe) = 0.1$, полученная методом рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа и подтверждающая однородность образцов (черные пятна на микрофотографии — это каверны в монокристалле).

На рис. 2, b показаны экспериментальные зависимости параметра решетки от состава x для систем $M_xMn_{1-x}S$ ($M = Cr, Fe$). Параметр элементарной кубической ячейки NaCl (пространственная группа $Fm\bar{3}m$) синтезированных образцов практически линейно уменьшается с

ростом концентрации катиона замещения в соответствии с изменением ионного радиуса элемента замещения и подобно тому, как это наблюдается в моносulfиде марганца под давлением [12]. При этом экспериментальные значения параметра решетки для составов $x = 0.29$ близки к значениям, ожидаемым в случае формирования твердого раствора. Так, параметр решетки однородного образца $\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ с $x = 0.29$ составляет $a = 5.189 \text{ \AA}$ (рис. 2, *b*) и близок к ожидаемому значению $a = 5.172 \text{ \AA}$ для данного состава твердого раствора (рис. 2, *a*). Для системы $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ соответствующие значения равны 5.166 \AA (рис. 2, *b*) и 5.139 \AA (рис. 2, *a*). Полученные результаты позволяют сделать заключение о формировании твердых растворов с кубической NaCl-структурой в системах $M_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ в интервале концентраций $0 \leq x \leq 0.3$. Сопоставление данных с результатами исследования моносulfида марганца под давлением [12] показало, что катионное замещение железом с составами $x \approx 0.29$ ($a \approx 5.16 \text{ \AA}$) эквивалентно воздействию гидростатического давления 3–4 ГПа.

Область формирования однородного твердого раствора с кубической структурой моносulfида марганца при катионном замещении $M_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$, как и ожидалось, ограничена по составу x . Критический состав зависит от типа катиона замещения. Так, попытка синтеза никель-замещенных монокристаллов с кубической NaCl-структурой не увенчалась успехом. Растворимость меди в кубической фазе моносulfида марганца ограничена составами 0.15–0.18. Результат позволяет предположить, что для формирования твердого раствора на основе моносulfида марганца важным фактором является не только геометрический размер катиона замещения, но и концентрация добавляемых в систему „лишних“ d -электронов (химических фактор) по сравнению с ионом марганца (d^5). Критическим составом для системы $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ (электронная конфигурация двухвалентных ионов железа d^6s^2) является состав $x = 0.3$, в области $x \geq 0.3$ формируются композиты с примесью фазы сульфида железа. Для состава $x = 0.29$ (в разных синтезах) можно получить качественный твердый $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ и композит типа системы прорастания, включающий твердый раствор с кубической структурой и сопутствующую фазу с гексагональной структурой $\gamma\text{-MnS}$. Как правило, состав твердого раствора „по шихте“ не соответствует его реальному составу в композите. Однако на формирование твердого раствора будет указывать изменение параметра решетки кубической фазы в композите. Так, для композита $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ с $x = 0.29$ параметр кубической решетки был равен 5.17 \AA . Ионный радиус Fe^{2+} имеет более высокое значение (рис. 1), чем ионный радиус Co^{2+} , поэтому в кобальтовом твердом растворе следовало ожидать более существенного понижения параметра кубической решетки в случае формирования твердого раствора, чем это установлено в работе [11].

С целью выяснения магнитных и структурных свойств однородных твердых растворов $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ с кубической

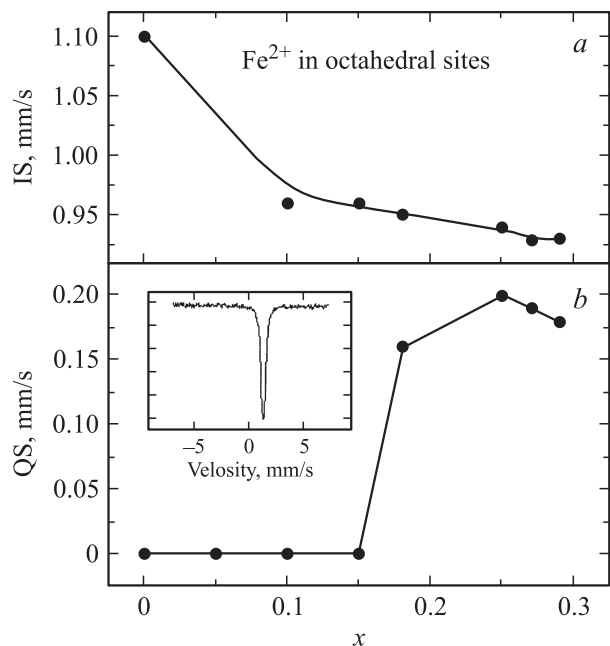


Рис. 6. Концентрационные зависимости изомерного сдвига (*a*) и квадрупольного расщепления (*b*) для твердых растворов $M_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($M = \text{Fe}$). На вставке — мессбауэровский спектр. Точность определения изомерного сдвига и квадрупольного расщепления составляет ± 0.02 и ± 0.03 mm/s соответственно.

структурой были выполнены исследования образцов методом мессбауэровской спектроскопии. Результаты первых мессбауэровских исследований монокристаллов этой системы для составов $0.25 \leq x \leq 0.29$ приведены в [13]. В настоящей работе изучаются вещества в более широкой концентрационной области. Исследования выполнены на тех же самых образцах, на которых выполнялись измерения структурных свойств. Результаты мессбауэровских исследований твердых растворов представлены на рис. 6. Все образцы в области концентраций $0.05 \leq x \leq 0.29$ являются парамагнетиками, о чем свидетельствует наличие синглетного мессбауэровского спектра (вставка на рис. 6, *b*). Спектры описывают двухвалентные ионы железа в октаэдрических позициях, что свидетельствует об изовалентном катионном замещении в $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$: двухвалентные ионы марганца замещаются двухвалентными ионами железа. Обнаруженное уменьшение величины изомерного сдвига с ростом степени замещения (рис. 6, *a*) указывает на изменение характера химической связи и возрастание степени ковалентности, являющейся следствием усиления $sp-d$ -гибридизации. Для составов $x > 0.15$ появляется и возрастает слабое квадрупольное расщепление синглета, что указывает на слабое локальное искажение октаэдров. Наиболее резкое изменение величины квадрупольного расщепления соответствует области составов $0.15 < x < 0.25$ (рис. 6, *b*). Учитывая тот факт [7], что моносulfид железа (ковалентное соединение) кристаллизуется в гексагональной структуре, а моносulfид марганца (ионное соеди-

нение) — в кубической структуре, можно предположить, что степень ковалентности и $sp-d$ -гибридизация (наряду с геометрическим фактором) играют важную роль в механизме формирования твердых растворов $M_xMn_{1-x}S$, синтезированных на основе моносulfида марганца и $3d$ -элементов.

Таким образом, результаты исследования показали, что однородные твердые растворы с кубической гранецентрированной структурой NaCl-типа, характерной для альфа-моносulfида марганца, при катионном замещении $3d$ -элементами в $M_xMn_{1-x}S$ формируются в ограниченной области составов. Увеличение степени катионного замещения вызывает сжатие кубической ячейки моносulfида марганца в соответствии с изменением геометрического размера $3d$ -иона замещения и подобно гидростатическому давлению. Область составов, в которой формируются гомогенные твердые растворы с кубической структурой, зависит не только от геометрического фактора, но и от числа $3d$ -электронов и степени ковалентности.

Список литературы

- [1] Б.Ф. Ормонт. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. Высш. шк., М. (1968). 487 с.
- [2] Д. Воган, Дж. Крейг. Химия сульфидных минералов. Мир, М. (1981). 575 с.
- [3] Г.В. Самсонов, С.В. Дроздова. Сульфиды. Металлургия, М. (1972). 303 с.
- [4] C.N.R. Rao, K.P.R. Picharody. *Progr. Solid State Chem.* **10**, 207 (1976).
- [5] Г.М. Абрамова, Г.А. Петраковский. *ФНТ* **32**, 8–9, 954 (2006).
- [6] М.П. Шаскольская. Кристаллография. Высш. шк., М. (1976). 392 с.
- [7] Г.В. Лосева, С.Г. Овчинников, Г.А. Петраковский. Переход металл–диэлектрик в сульфиды $3d$ -металлов. Наука, Новосибирск (1983). 144 с.
- [8] Л.И. Рябинкина. Автореф. канд. дис. Институт физики СО РАН, Красноярск (1993). 20 с.
- [9] Г.В. Лосева, Л.И. Рябинкина, С.Г. Овчинников, О.А. Баюков. *ФТТ* **25**, 3717 (1983).
- [10] Г.В. Бойкий. Кристаллохимия. Наука, М. (1971); R.D. Shannon. *Acta Cryst. A* **32**, 751 (1976). 400 с.
- [11] С.С. Аплеснин, Л.И. Рябинкина, О.Б. Романова, Д.А. Великанов, Д.А. Балаев, А.Д. Балаев, К.И. Янушкевич, А.И. Галяс, О.Ф. Демиденко, О.Н. Бандурина. *ЖЭТФ* **133**, 4, 875 (2008).
- [12] J.S. Sweeney, D.L. Heinz. *Phys. Chem. Minerals* **22**, 63 (1993).
- [13] Г.М. Абрамова, Г.А. Петраковский, О.А. Баюков, В.А. Варнек, В.В. Соколов, А.Ф. Бовина. *ФТТ* **50**, 2, 229 (2008).