

Мессбаэровские исследования монокристаллов $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$

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

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

* Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук,
630090 Новосибирск, Россия

E-mail: agm@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 5 июня 2007 г.)

Представлены результаты экспериментального исследования методами мессбаэровской спектроскопии и рентгеноструктурного анализа монокристаллов железо-марганцевых сульфидов $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($0.25 \leq x \leq 0.29$). В спектрах Мессбаэра при 300 К обнаружена одиночная уширенная линия, характерная для парамагнетиков. Установлено, что величина изомерного сдвига составляет 0.92–0.94 mm/s и типична для ионов Fe^{2+} в октаэдрической позиции. Величина квадрупольного расщепления 0.18–0.21 mm/s указывает на искажение координационного полиэдра для ионов железа в $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$.

Работа поддержана грантами РФФИ–БРФФИ № 04-02-81018-Бел2004_a, SB RAS–INTAS № 06-1000013-9002.

PACS: 75.50.Pp, 76.80.+y, 75.47.-m

1. Введение

Известно, что моносulfиды 3d-элементов, расположенные в центре ряда (CrS, MnS, FeS), являются полупроводниковыми антиферромагнетиками [1]. Антиферромагнитные свойства определяются ферромагнитным упорядочением магнитных моментов атомов в слоях металлов, разделенных слоями серы, и их антиферромагнитным упорядочением между слоями. Температура Нееля для ионного MnS с кубической гранецентрированной решеткой NaCl и удельным электросопротивлением $\rho(300\text{ K}) = 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ составляет $T_N = 147\text{ K}$, тогда как для более ковалентного FeS с $\rho(300\text{ K}) = 0.6 \Omega \cdot \text{cm}$ и гексагональной структурой NiAs она возрастает до $T_N = 590\text{ K}$. Гексагональную структуру (вюртцит) при 300 К может иметь и стехиометричный моносulfид марганца (гамма-фаза) [2]. Для этой фазы также характерно антиферромагнитное упорядочение ($T_N = 100\text{ K}$).

Среди известных катион-замещенных систем [3–7], синтезированных на основе моносulfида марганца ($\text{Me}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$, Me = V, Fe, Cr, Co), только в системе твердых растворов $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ферромагнетизм обнаружен при 300 К [6,7]. В ферромагнитных поликристаллических образцах этой системы наблюдается колоссальное магнитосопротивление [8,9]. Вопрос об условиях наличия и механизме колоссального магнитосопротивления, а также о природе ферромагнитного упорядочения в железо-марганцевых сульфидов остается предметом обсуждения.

В настоящей работе впервые представлены результаты исследования монокристаллов железо-марганцевых сульфидов $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ с составами $0.25 \leq x \leq 0.29$ методами рентгеноструктурного анализа и мессбаэровской спектроскопии.

2. Образцы и техника эксперимента

Для синтеза монокристаллов $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ первоначально были синтезированы порошковые сульфиды, которые получены сульфидированием рассчитанных смесей оксидов металлов и металлического железа (Fe, FeO, Fe_2O_3 , MnO_2) в горизонтальном кварцевом реакторе с использованием в качестве контейнера стеклоуглеродных лодочек. Нагрев смесей оксидов металлов осуществлялся до 700–800°C с помощью кварцевых галогенных ламп. В качестве сульфидирующих агентов использовались газообразные продукты термоллиза роданида аммония, инертным газом-носителем служил гелий. В процессе синтеза образцы дважды подвергали перетиранию с целью гомогенизации. Проверка полноты сульфидирования образцов контролировалась их взвешиванием. Кристаллизация полученных порошковых сульфидов выполнена из расплава в парах серы в стеклоуглеродных контейнерах с использованием индукционного нагрева в процессе протягивания контейнера через одновитковый индуктор со скоростью 5–10 mm/h (вертикальный вариант). Исследования выполнены на образцах с составами $x = 0.25$; 0.27; 0.29. Образцы с $x = 0.29$ представляли вещества двух разных синтезов № 1 и 2 с одним и тем же режимом синтеза. Рентгеноструктурные исследования выполнены на дифрактометре ДРОН в $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Мессбаэровские исследования проведены на спектрометре с источником Co^{57} (Cr). Исследовались порошкообразные образцы, полученные путем измельчения монокристаллов.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Известны три структурные модификации моносulfида марганца [1]: альфа-фаза (кубическая гранецен-

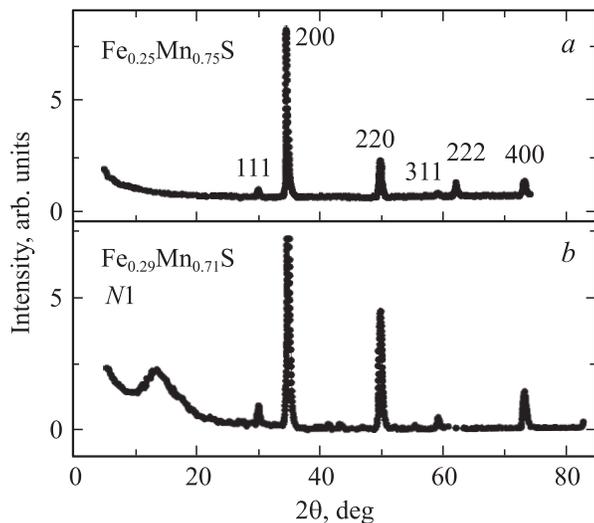


Рис. 1. Рентгеноструктурные спектры твердых растворов $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$.

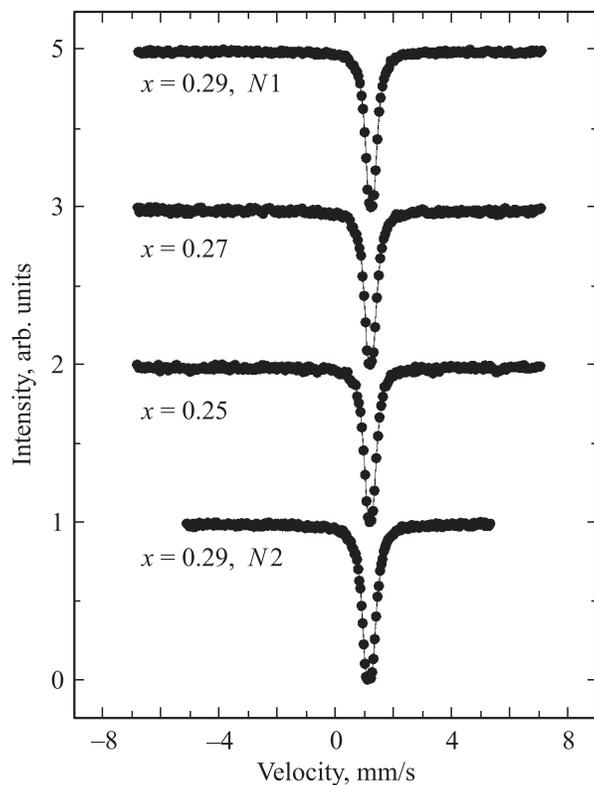


Рис. 2. Мессбауэровские спектры твердых растворов $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$.

трированная решетка типа NaCl), бета-фаза (структура сфалерита) и гамма-фаза (структура вюртцита). В моносulfиде марганца с ГЦК-структурой типа NaCl атомы марганца и атомы серы формируют кубические подрешетки таким образом, что катион и анион располагаются в правильных октаэдрах. Параметр ГЦК-решетки типа NaCl для моносulfиде марганца составляет $a_0 = 5.224 \text{ \AA}$ [1]. При 300 К сжатие под давлени-

ем P приводит к понижению симметрии решетки альфа-фазы MnS и уменьшению диэлектрической щели в электронном энергетическом спектре этого вещества [10,11].

На рис. 1, *a*, *b* для иллюстрации представлены рентгенограммы образцов $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ с составами $x = 0.25$ и $x = 0.29$ (№ 1). Установлено, что экспериментальные рентгенограммы образцов с составами $x = 0.25$, 0.27 и 0.29, № 1 соответствуют кубической структуре альфа-фазы моносulfиде марганца; сопутствующих фаз в пределах точности метода не обнаружено. Дополнительный широкий рефлекс в области малых углов, наблюдаемый для образца $\text{Fe}_{0.29}\text{Mn}_{0.71}\text{S}$ № 1 и 2, характерен для рентгеноаморфного состояния и, возможно, отражает неупорядоченность твердого раствора. В то же время кристаллическую структуру образца с $x = 0.29$ (№ 2) можно было описать совокупностью двух кристаллических фаз моносulfиде марганца (кубической типа NaCl и гексагональной типа вюртцита). Сосуществование гексагональной и кубической фаз наблюдалось и для моносulfиде марганца [2]. Параметры ГЦК-решетки образцов $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ при 300 К составляют $a = 5.177 \text{ \AA}$ ($x = 0.25$), 5.174 \AA ($x = 0.27$), 5.151 \AA ($x = 0.29$, № 1), 5.160 \AA ($x = 0.29$, № 2). При катионном замещении $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ионов марганца ионами железа происходит сжатие кубической решетки NaCl подобно тому, как это наблюдается в MnS при 300 К под давлением. Отношение параметров решетки $a(x)/a_0$ для монокристалла $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ с $x = 0.29$ составляет 0.986. Значение отношения $a(P)/a_0$, равное 0.990 в MnS, соответствует гидростатическому давлению $P = 26 \text{ kbar}$ [10]. Учитывая, что сжатие решетки в MnS сопровождается изменением симметрии, а порошковый рентгеноструктурный метод фиксирует усредненную картину, можно было предполагать, что в твердых растворах $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ существуют локальные искажения решетки.

Известно [12], что одним из эффективных методов изучения локального искажения координационного окружения в веществах является метод мессбауэровской спектроскопии. Если локальное окружение иона металла не обладает идеальной кубической симметрией, то в спектре Мессбауэра фиксируется квадрупольное расщепление, величина которого соответствует степени искажения координационного полиэдра.

Результаты экспериментального исследования спектров Мессбауэра представлены на рис. 2, 3 и в таблице. Мессбауэровский спектр монокристаллов $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ (рис. 2) представляет собой одиночную уширенную линию поглощения, характерную для парамагнитного состояния вещества. Расшифровка спектров проведена в два этапа. На первом этапе определена функция распределения квадрупольных расщеплений $P(QS)$ при подгонке химического сдвига, общего для всей группы дублетов (рис. 2). На втором этапе построен модельный спектр как сумма дублетов, отвечающих максимумам на функции $P(QS)$, и этот спектр подогнан к экспериментальному спектру при варьировании всего набора параметров сверхтонкой структуры. Результаты расшифровки сведены в таблице.

Мессбауэровские параметры $Fe_xMn_{1-x}S$

x	№	IS, mm/s	QS, mm/s	W, mm/s	S
0.29, № 2	1	0.92	0.21	0.30	0.87
	2	0.89	0.53	0.23	0.07
	3	0.84	0.98	0.38	0.06
	4	0.94	1.58	0.20	0.002
0.25	1	0.94	0.20	0.33	1
0.27	1	0.93	0.19	0.33	1
0.29, № 1	1	0.93	0.18	0.32	1

IS — изомерный химический сдвиг относительно αFe , ± 0.02 mm/s;

QS — квадрупольное расщепление, ± 0.03 mm/s;

W — ширина линии поглощения на полувысоте, ± 0.03 mm/s;

S — долевая заселенность позиции, ± 0.03 .

Установлено, что в образцах $Fe_xMn_{1-x}S$ с составами $x = 0.25, 0.27, 0.29$ (№ 1) основной вклад в спектр создают позиции с химическим сдвигом 0.92–0.94 mm/s, характерным для высокоспинового катиона Fe^{2+} , находящегося в октаэдрическом окружении анионов (серы). Значения химического сдвига типичны, например, для синтетического троилита $Fe_{1.125}S$ с двухвалентными ионами железа в октаэдрических позициях гексагональной решетки серы [13] (изомерный сдвиг 0.92 mm/s, квадрупольное расщепление 0.10 mm/s, $H_{eff} = 313$ kOe). Величина квадрупольного расщепления QS в монокристаллах $Fe_xMn_{1-x}S$ для позиций железа (0.18–0.21 mm/s) меньше ширины линии поглощения, т.е. координационные октаэдры имеют небольшое искажение. Из сопоставления значений квадрупольного расщепления для $Fe_xMn_{1-x}S$ и $Fe_{1.125}S$ следует, что степень искажения октаэдра в железо-марганцевых сульфидах более выражена. По мере увеличения x в $Fe_xMn_{1-x}S$ (образцы $x = 0.25, 0.27$ и 0.29 , № 1) величина квадрупольного расщепления и ширина линии уменьшаются. Этот результат свидетельствует о том, что с ростом степени катионного замещения координационные октаэдры (или локальное окружение) становятся более симметричными, а кристаллическая структура — более упорядоченной.

Из таблицы и рис. 3 видно, что в монокристалле $Fe_{0.29}Mn_{0.71}S$ № 2 функция $P(QS)$ имеет четыре явных максимума, которые указывают на то, что в данном материале возможны четыре неэквивалентные позиции или состояния железа, из них три — значимые. Основной вклад, 87%, создают позиции с химическим сдвигом 0.92 mm/s, характерным для высокоспинового катиона Fe^{2+} в октаэдрическом окружении, аналогично тому, как это наблюдается для кристалла $Fe_{0.29}Mn_{0.71}S$ (№ 1). Деформация решетки в кристалле № 2 более выражена, о чем свидетельствует большая величина квадрупольного расщепления (см. таблицу). Малозаселенные позиции (7 и 6%, см. таблицу) в мессбауэровском спектре образца $Fe_{0.29}Mn_{0.71}S$ (№ 2), вероятно, связаны с железом, имеющим ближайшими соседями различное число катионов Mn^{2+} и/или вакансий. Для этих позиций наблюдается меньшая величина химического сдвига (0.89 и 0.84 mm/s), или большая величина электронной плотности на ядре железа, т.е. катионы

этих позиций имеют более высокую степень ковалентности химической связи с окружением, чем катионы позиций основной матрицы. Величины квадрупольных расщеплений для „ковалентных“ позиций довольно велики, 0.53 и 0.98 mm/s, что свидетельствует о существенном искажении локального окружения. Экспериментальные значения QS близки к наблюдаемым [14] в вюртцит-те $ZnS:Fe$ (квадрупольное расщепление 0.56–0.80 mm/s, изомерный сдвиг 0.64–0.66 mm/s). В решетке вюртцита $ZnS:Fe$, которая изоструктурна одной из полиморфных форм MnS (гамма-фаза), атомы металла и атомы серы располагаются в тетраэдрах.

Из сопоставления данных исследования мессбауэровских и дебаевских спектров образцов $Fe_xMn_{1-x}S$ одного и того же состава $x = 0.29$ (№ 1 и 2) можно сделать вывод, что формирование детальной кристаллической структуры твердого раствора $Fe_{0.29}Mn_{0.71}S$ (симметрия, параметры решетки, локальное окружение катионов) определяется технологией синтеза.

Известно [12], что величину изомерного сдвига в спектре Мессбауэра можно рассматривать как степень делокализации электронов (для металлического железа это значение равно нулю). В сульфидах железа, относящихся к разным кристаллическим структурам, наблюдается примерно линейное увеличение изомерных сдвигов с увеличением расстояния Fe–S [14]. При возрастании длины связи Fe–S на каждые 0.1 Å изомерный сдвиг возрастает на 0.25 mm/s. Для моносulfида FeS длина связи Fe–S составляет 2.5 Å, тогда как для

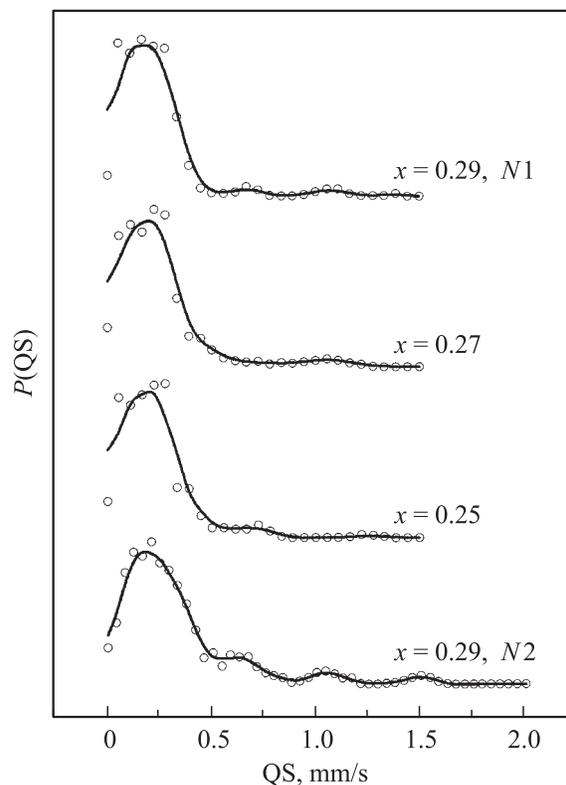


Рис. 3. Функция распределения вероятности квадрупольного расщепления для твердых растворов $Fe_xMn_{1-x}S$.

MnS расстояние Mn–S составляет 2.6 Å. Подобие значений изомерных сдвигов в FeS и $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ позволяет сделать заключение о подобной степени ковалентности *d*-электронной подсистемы этих двух соединений. Это предположение согласуется с результатами измерения удельного электросопротивления поликристаллов $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ (см., например, обзор [15]). Более ковалентный характер проводимости моносульфида железа по сравнению с моносульфидом марганца связывают [16] с прямым *d*–*d*-взаимодействием атомов железа и слабой выраженностью корреляционных эффектов.

В отличие от MnS при 300 К сульфиды железа находятся в магнитоупорядоченном состоянии, что обуславливает характерный шестикомпонентный спектр Мессбауэра для этих веществ. Из результатов исследования спектров Мессбауэра твердых растворов железо-марганцевых сульфидов $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$, представленных в настоящей работе, следует, что в монокристаллах при 300 К в пределах ошибки измерения (1%) не наблюдается вкладов от локальных магнитных полей, указывающих на наличие магнитоупорядоченной структуры при комнатной температуре.

Таким образом, результаты исследования монокристаллов $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ с составами $x = 0.25, 0.27, 0.29$ методами рентгеноструктурного анализа и мессбауэровской спектроскопии показали, что при катионном замещении формируются вещества с кубической решеткой типа NaCl. Ионы железа в твердом растворе $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ имеют высокоспиновое состояние Fe^{2+} ($3d^64s^2$). При формировании железо-марганцевых сульфидов возможно образование неэквивалентных позиций катионов, которые располагаются в искаженных октаэдрах кубической решетки. Катионное замещение сопровождается слабой деформацией решетки и изменением характера химической связи твердого раствора.

Список литературы

- [1] Г.В. Лосева, С.Г. Овчинникова, Г.А. Петраковский. Переход металл–диэлектрик в сульфидах 3*d*-металлов. Наука, Новосибирск (1983). 144 с.
- [2] S. Biswas, S. Kar, S. Chaudhuri. *J. Cryst. Growth* **284**, 129 (2005).
- [3] Г.А. Петраковский, С.С. Аплеснин, Г.В. Лосева, Л.И. Рябинкина, К.И. Янушкевич. *ФТТ* **33**, 406 (1991).
- [4] Г.А. Петраковский, Г.В. Лосева, Л.И. Рябинкина, Н.И. Киселев, К.И. Янушкевич. *ФТТ* **38**, 2131 (1996).
- [5] Г.В. Лосева, Л.И. Рябинкина, С.С. Аплеснин, А.Д. Балаев, А.Ф. Бовина, А.М. Воротынов, К.И. Янушкевич. *ФТТ* **39**, 1428 (1997).
- [6] Г.В. Лосева, Л.И. Рябинкина, А.Д. Балаев. *ФТТ* **40**, 276 (1998).
- [7] Г.А. Петраковский, Л.И. Рябинкина, Г.М. Абрамова, А.Д. Балаев, О.Б. Романова, Г.И. Маковецкий, К.И. Янушкевич, А.И. Галяс. *ФТТ* **44**, 1836 (2002).
- [8] Г.А. Петраковский, Л.И. Рябинкина, Г.М. Абрамова, Д.А. Великанов, Н.И. Киселев, А.Ф. Бовина. Письма ЖЭТФ **69**, 895 (1999).
- [9] Г.А. Петраковский, Л.И. Рябинкина, Г.А. Абрамова, Д.А. Балаев, А.Д. Балаев, А.Ф. Бовина. Письма ЖЭТФ **72**, 99 (2000).
- [10] L. Clendenen, H.G. Drickamer. *J. Chem. Phys.* **44**, 4223 (1966).
- [11] Y. Ishida, Y. Mita, M. Kobayashi, S. Endo, S. Mochizuki. *J. Magn. Magn. Mater.* **272–236**, 428 (2004).
- [12] Химические применения мессбауэровской спектроскопии / Под ред. В.И. Гольданского. Мир, М. (1970).
- [13] Д.Н. Абишев, Н.З. Балтыкова. Терромагнитное обогащение пиритосодержащего сырья. Наука, Алма-Ата (1986). 165 с.
- [14] Д. Воган, Дж. Крейг. Химия сульфидных минералов. Мир, М. (1981). 573 с.
- [15] Г.М. Абрамова, Г.А. Петраковский. *ФНТ* **32**, 954 (2006).
- [16] J.B. Goodenough. *J. Alloys Comp.* **262–263**, 1 (1997).