

Мессбауэровские спектры твердых растворов $\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{S}$

© В.В. Соколович, О.А. Баюков

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

E-mail: sasa@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 13 февраля 2007 г.)

Приводятся результаты мессбауэровских исследований соединений системы CrS–FeS в широкой области составов. Из анализа наблюдаемых мессбауэровских спектров сделан вывод, что исследуемые образцы являются твердыми растворами замещения со случайным распределением хрома и железа. Поэтому было сделано предположение, что наблюдаемые уширенные зеемановские секстеты представляют собой суперпозицию парциальных секстетов, соответствующих железу с различным ближайшим окружением. Наблюдаемое уменьшение величины сверхтонких полей уширенных секстетов с увеличением в образцах содержания хрома хорошо согласуется с изменениями концентраций соответствующих окружений.

PACS: 76.80.+y, 75.50.Dd, 77.80.Bh

1. Моносульфиды $3d$ -металлов (MeS), кристаллизующиеся в структуре типа NiAs, проявляют многообразие физических свойств, среди которых особый интерес вызывают магнитные переходы и переходы металл-диэлектрик (ПМД) [1]. Поскольку структура NiAs и указанные переходы наблюдаются только в соединениях $d(f)$ -металлов, очевидно, что определяющую роль в данном случае играют $3d$ -электроны. Так как $3d$ -металлы в основном различаются числом электронов в d -состояниях, можно ожидать, что наблюдаемые различия в свойствах MeS обусловлены степенью заполнения d -состояний. Интересные возможности для изучения влияния степени заполнения d -состояний на физические свойства предоставляют твердые растворы замещения, т.е. соединения, в которых один элемент замещается элементом с другим числом d -электронов, например соединения системы CrS–FeS. Оба граничных моносульфида в указанной системе имеют гексагональную структуру типа NiAs в области высоких температур. Низкотемпературные фазы указанных сульфидов представляют собой варианты этой структуры и характеризуются более низкой симметрией. Структурные переходы от высокотемпературных фаз к низкотемпературным в CrS и FeS наблюдаются при 870 и 420 К соответственно. В работах, в которых измерялась магнитная восприимчивость χ Cr_{1-x}S с $x < 0.1$, во всех случаях на кривых $\chi(T)$ наблюдались две аномалии: одна при 127 К, а другая при 450 К [2]. С учетом фазового состава Cr_{1-x}S в [3] были сделаны выводы, что указанные температуры являются температурами Нееля Cr_7S_8 и CrS. Согласно нейтронографическим измерениям [4], низкотемпературная модификация CrS является коллинеарным антиферромагнетиком с вектором антиферромагнетизма, направленным вдоль гексагональной c -оси. В FeS переход из антиферромагнитного состояния в парамагнитное происходит при 590 К, а при 445 К имеет место спин-ориентационный переход, при котором спины, направленные вдоль c -оси при $T < 445$ К, при нагреве ($T > 445$ К) выстраиваются перпендикулярно

c -оси [5]. ПМД в CrS сопутствует структурному переходу ($T_n = 870$ К) [6]. По мнению авторов работы [5], ПМД в FeS наблюдается при 420 К в антиферромагнитной фазе, а в работе [7] высказано предположение о том, что ПМД происходит при 590 К. Таким образом, оба рассматриваемых моносульфида имеют структуру, магнитные и электрические переходы, характерные для $d(f)$ -соединений. Изучение электрических и магнитных свойств соединений системы CrS–FeS, полученных с помощью стандартных технологий, было проведено в работах [8,9]. Свойства исследуемых образцов менялись от состава к составу, но, как оказалось, все образцы при комнатной температуре являлись многофазными. Так, например, образцы с составами, близкими к $\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{S}$, содержали FeCr_2S_4 и α -Fe. В результате комплексного исследования образцов данных составов было установлено наличие у них перехода от двухфазной системы к твердому раствору замещения $\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{S}$ с гексагональной структурой типа NiAs. Анализ характера перехода позволил с помощью увеличения скорости охлаждения стабилизировать твердый раствор состава $\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{S}$ при комнатной температуре и провести его изучение [9,10]. Требуемая для стабилизации твердого раствора скорость охлаждения была достигнута с помощью печи-катапульты [11]. В настоящей работе представлены результаты исследования образцов $\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{S}$ с $0 < x < 1$, полученных с помощью высокоскоростной закалки.

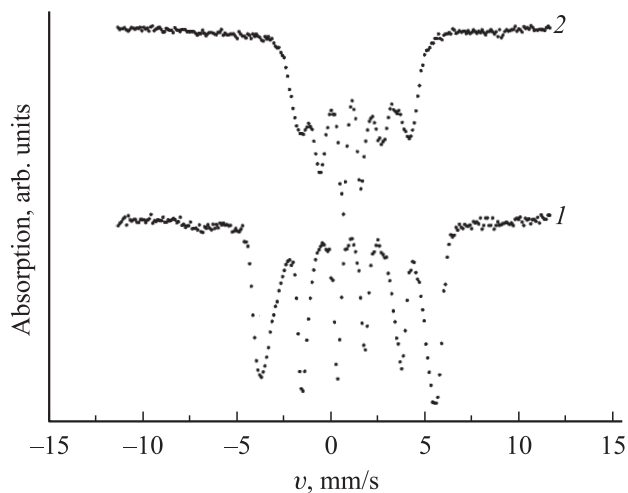
2. Синтез соединений системы CrS–FeS проведен из порошков Cr, Fe, S методом твердофазной реакции в вакуумированных кварцевых ампулах при 1233 К в течение 24 ч. После охлаждения до комнатной температуры все образцы растирались в порошок и подвергались отжигу при 1273 К в печи-катапульте с последующим охлаждением.

Рентгенофазные измерения полученных поликристаллических образцов $\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{S}$ с $0 < x < 1$ были выполнены при комнатной температуре на установке ДРОН-2.0. На рентгенограммах для всех образцов наблюдались

спектры, типичные для сульфидов с гексагональной структурой типа NiAs.

Мессбауэровские измерения быстро охлажденных образцов проводились при комнатной температуре на спектрометре NTA-1024, работающем с источником $\text{Co}^{57}(\text{Cr})$. На рисунке приведены мессбауэровские спектры образцов $\text{Fe}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{S}$ (1) и $\text{Fe}_{0.34}\text{Cr}_{0.66}\text{S}$ (2), которые хорошо отражают изменения, происходящие в спектрах при замене одного переходного элемента другим. Наблюдаемые спектры представляют собой уширенные зеемановские секстеты. В работе [9] было проведено разложение спектра, наблюдаемого для образца $\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{S}$, на три парциальных секстета. Подгонка модельного спектра к экспериментальному проведена в линейном приближении в рамках метода наименьших квадратов при предположении лоренцевой формы линий. В настоящей работе аналогичной обработке были подвергнуты спектры всех быстро охлажденных образцов $\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{S}$ с $0 < x < 1$. Параметры парциальных секстетов (δ -изомерный химический сдвиг относительно нитропрусида натрия, H — сверхтонкое поле на ядре ^{57}Fe , P — заселенность неэквивалентных позиций) приведены в таблице.

3. Для всех парциальных секстетов величины наблюдаемых химических сдвигов характерны для железа Fe^{2+} в октаэдрической координации. По мере увеличения содержания хрома в образцах происходит уменьшение интенсивности секстетов с большими сверхтонкими полями и увеличение интенсивности секстетов с меньшими полями. В работе [9] наличие трех секстетов в спектре для образца $\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{S}$ было объяснено присутствием в образце структурных фаз 1C и 2C, наблюдаемых в FeS [12]. Однако если исходить из результатов рентгенографических измерений и анализа изменений в мессбауэровских спектрах $\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{S}$, возникающих при изменении состава, то можно дать иную интерпретацию. Так, рентгенограммы, измеренные при комнатной тем-



Мессбауэровские спектры твердых растворов $\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{S}$. x : 1 — 0.9, 2 — 0.34.

Мессбауэровские параметры парциальных секстетов быстро охлажденных образцов $\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{S}$

x	δ , mm/s	H , kOe	P	P_m^n	Окружение Fe
0.9	1.02	298	0.38	0.43	8Fe–0Cr
	1.04	276	0.28	0.38	7–1
	1.03	247	0.22	0.15	6–2
0.7	1.05	276	0.19	0.19	7–1
	1.07	250	0.33	0.30	6–2
	1.06	225	0.30	0.25	5–3
	1.06	199	0.10	0.14	4–4
0.5	1.13	229	0.26	0.22	5–3
	1.11	205	0.38	0.27	4–4
	1.11	180	0.27	0.22	3–5
0.34	1.12	212	0.13	0.18	4–4
	1.07	186	0.26	0.28	3–5
	1.10	165	0.19	0.27	2–6
	1.28	121	0.16	0.15	1–7

пературе, указывают на то, что исследуемые образцы являются монофазными, т.е. твердыми растворами замещения. Поэтому отсюда следует, что изменение состава образцов приводит к изменению ближайшего окружения атомов железа. В структуре типа NiAs катионы имеют восемь ближайших соседей. Вероятность распределения соседей вокруг железа ^{57}Fe можно рассчитать по формуле $P_m^n = C_m^n x^{m-n} (1-x)^n$. Для состава $\text{Fe}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{S}$ из всех возможных конфигураций наиболее вероятными являются те, в которых с атомами железа соседствуют 0, 1 и 2 атома хрома. Сопоставление вероятностных данных с приведенными в таблице мессбауэровскими данными для образца $\text{Fe}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{S}$ позволяет сделать предположение о том, что сверхтонкие поля наблюдаемых секстетов определяются ближайшими катионами в окружении ^{57}Fe . При этом замена одного атома железа на атом хрома приводит к уменьшению сверхтонкого поля H приблизительно на 25 kOe. Результаты расчета вероятности P_m^n представлены в таблице. Достаточно хорошее совпадение экспериментально наблюдаемых значений P секстетов и результатов расчета вероятности P_m^n позволяет считать корректным сделанное предположение. Из экстраполяции к моносульфидам можно оценить вклад в сверхтонкое поле каждого атома железа (~ 38 kOe) и хрома (~ 14 kOe).

Таким образом, можно утверждать, что исследуемые образцы являются твердыми растворами замещения и что наблюдаемые изменения в мессбауэровских спектрах в основном определяются изменением ближайшего окружения атомов железа. Наблюдаемые различия между экспериментальными и расчетными данными можно объяснить наличием в исследуемых образцах вакансий и некоторого упорядочения атомов железа. Основанием для последнего утверждения могут служить результаты исследования образцов, полученных с помощью стандартных технологий [10]. Например, в исследуемых

образцах со стороны CrS при медленном охлаждении высокотемпературные твердые растворы распадаются на α -Fe и сульфиды Cr_nS_m с характерным упорядочением вакансий в каждой второй металлической плоскости. При этом, как известно [3], образование сверхструктур в Cr_nS_m происходит поэтапно: так, первоначально происходит упорядочение вакансий в каждой второй металлической плоскости, а затем и в этих плоскостях.

Структурные, электрические и магнитные свойства рассматриваемых моносульфидов существенным образом зависят от степени заполнения d -состояний $3d$ -металлов. В связи с этим представляет интерес изучение изменений в свойствах, возникающих в процессе замещения. Согласно результатам мессбауэровских и предварительных магнитных измерений, исследуемые образцы являются антиферромагнитными твердыми растворами. Поэтому данные образцы представляют интерес для изучения влияния степени заполнения d -состояний на магнитные свойства, например на характер упорядочения и на температуры магнитных переходов.

Список литературы

- [1] Г.В. Лосева, С.Г. Овчинников, Г.А. Петраковский. Переход металл–диэлектрик в сульфидах $3d$ -металлов. Наука, Новосибирск (1983). 144 с.
- [2] T. Kamigaichi. J. Sci. Hiroshima University A **24**, 371 (1960).
- [3] T.J.A. Popma, C.F. Bruggen. J. Inorg. Nucl. Chem. **31**, 73 (1969).
- [4] J.T. Sparks, T. Komoto. J. de Phys. **26**, 567 (1964).
- [5] G. Townshend, J.R. Gosselin, R.J. Tremblay. J. de Phys. **37**, 11 (1976).
- [6] В.В. Соколович. ФТТ **34**, 689 (1992).
- [7] S.J. Sakopoulos. Appl. Phys. **59**, 35 (1986).
- [8] Г.В. Лосева, В.В. Соколович, Е.П. Петухов, А.В. Баранов. ФТТ **21**, 2195 (1979).
- [9] В.В. Соколович, О.А. Баюков. ФТТ **35**, 2043 (1993).
- [10] В.В. Соколович. Вестн. Сибир. гос. аэрокосмич. ун-та им. акад. М.Ф. Решетнева *3(10)*, 38 (2006).
- [11] К.А. Саблина, В.В. Веретенников. Магнитные, электрические и резонансные свойства магнитодиэлектриков. ИФ СО АН СССР, Красноярск (1982). С. 191.
- [12] R.C. Thiel, C.V. van der Berg. Phys. Stat. Sol. **29**, 837 (1968).