

# Переход от режима Кондо к дальнему магнитному порядку в системе $\text{Fe}_x\text{V}_{1-x}\text{S}$

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

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

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

(Поступила в Редакцию 10 ноября 1999 г.)

В окончательной редакции 24 декабря 1999 г.)

Сообщаются результаты электрических и магнитных измерений системы твердых растворов  $\text{Fe}_x\text{V}_{1-x}\text{S}$  с  $x \leq 0.5$ . Для малых  $x$  ( $x < 0.01$ ) обнаружен максимум в температурной зависимости удельного сопротивления  $\rho(T)$ , характерный для эффекта Кондо. Для  $x > 0.1$  в системе устанавливается дальний магнитный порядок с  $T_K \sim 100$  К. В окрестности  $x = 0.05$  наблюдается переход от режима примесных ионов  $\text{Fe}^{2+}$  к магнитоупорядоченной фазе. Электронные свойства  $\text{Fe}_x\text{V}_{1-x}\text{S}$  типичны для сильно коррелированных электронных систем. Как из электрических, так и из магнитных данных следует, что наибольшая делокализация носителей имеет место при  $x = 0.4$ .

Авторы благодарят РФФИ за финансовую поддержку (грант № 99-02-17405).

Множество соединений ванадия, имеющих различную кристаллическую структуру, например оксидные шпинели  $\text{Li}_x\text{Me}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$  ( $\text{Me} = \text{Zn}, \text{Mg}$ ) [1], перовскиты  $\text{Sr}_x\text{La}_{1-x}\text{TiO}_3$  [2], сульфиды со сверхструктурой типа NiAs, такие как  $\text{Me}_x\text{V}_{1-x}\text{S}$  ( $\text{Me} = 3d$ -металл) [3,4], обладают переходом металл–диэлектрик и активно исследуются с целью понимания особенностей электронного и магнитного состояний в высококоррелированных электронных системах. В подобных электронных системах существенную роль играют спиновые флуктуации.

В настоящей работе сообщаются результаты температурных исследований удельного электросопротивления  $\rho$  и намагниченности  $\sigma$  соединений системы  $\text{Fe}_x\text{V}_{1-x}\text{S}$  составов  $0 < x \leq 0.5$  в интервале 4.2–300 К. Концентрационные зависимости  $\rho$  и  $\sigma$  для составов  $0.1 \leq x \leq 0.5$  представлены в [3].

## 1. Техника эксперимента

Одинаковая для всех составов системы технология синтеза поликристаллических образцов  $\text{Fe}_x\text{V}_{1-x}\text{S}$  описана в [3].

Измерения удельного сопротивления проведены четырехзондовым потенциометрическим методом на постоянном токе. Образцы для резистивных измерений прессовались в форме параллелепипедов размерами  $10 \times 5 \times 2$  мм и отжигались в вакуумированных кварцевых ампулах при 1200 К в течение часа.

Намагниченность измерялась на автоматизированном вибрационном магнитометре со сверхпроводящим соленоидом в магнитном поле до 0.1 Т.

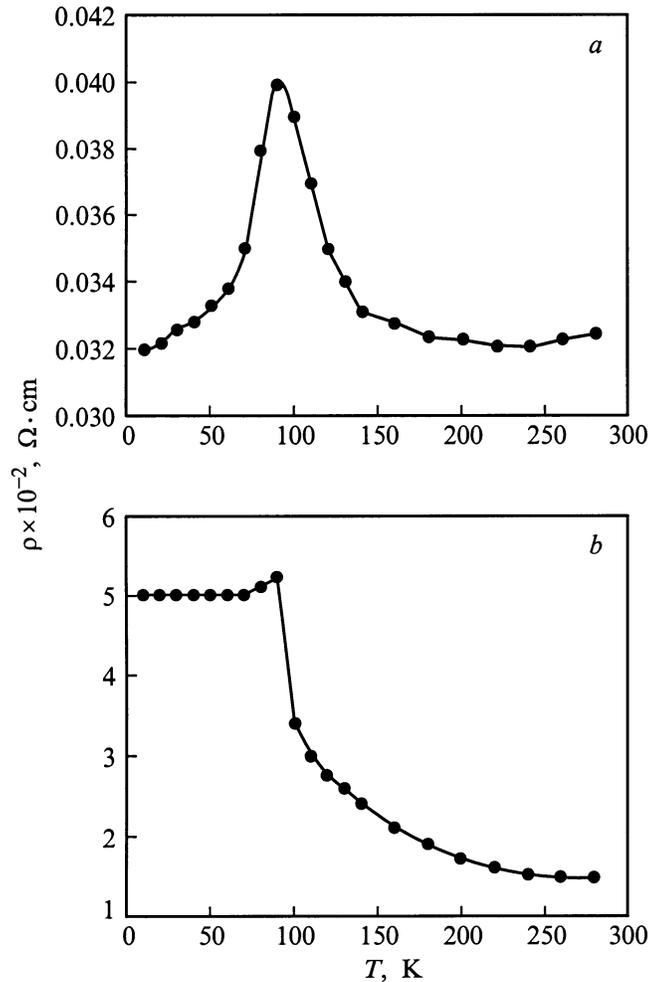
Температурные измерения действительной компоненты начальной магнитной восприимчивости  $\chi'$  проведены на установке с мостом индуктивности и фазочувствительным детектором.

Магнитные и резистивные измерения выполнены на одних и тех же образцах.

## 2. Экспериментальные результаты

2.1. Рентгеноструктурный и ДТА-анализы. Рентгеноструктурные исследования при  $T = 300$  К соединений  $\text{Fe}_x\text{V}_{1-x}\text{S}$  с изоморфным замещением V на Fe показали, что при  $0.1 \leq x \leq 0.5$  эти составы изоструктурны  $\text{V}_5\text{S}_8$  (моноклинная сверхструктура  $F2/m-C^3$ ) [3]. Составы с малой концентрацией железа  $x = 0.005, 0.01, 0.02, 0.05$  имели искаженную сверхструктуру, близкую  $\text{V}_5\text{S}_8$ . У всех исследуемых составов в кривых ДТА были обнаружены два обратимых эндозффекта при температуре 800–900 К, попадающие в область перехода металл–диэлектрик исходного моносulfида VS [3]. В настоящей работе температурная область ДТА-исследований была расширена до 1300 К, что позволило обнаружить для составов с  $0.1 \leq x \leq 0.5$  на кривых ДТА при 1020–1100 К пик, соответствующий температуре Кюри  $\theta_C$ , что послужило косвенным методом ее определения.

2.2. Электросопротивление. Концентрационная зависимость удельного электросопротивления при 80 и 300 К показывает резкое возрастание величины  $\rho$  до  $0.6 \Omega \cdot \text{cm}$  для  $x = 0.1$  при комнатной температуре с последующим падением на порядок при увеличении концентрации железа, что свидетельствует о наибольшей локализации электронов при  $x = 0.1$ . На рис. 1 представлены кривые температурной зависимости  $\rho(T)$  для составов с малой концентрацией железа. На рис. 1, а видно, что для состава с  $x = 0.005$  (0.25 at.% Fe) зависимость  $\rho(T)$  имеет максимум при  $T \sim 90$  К. Подобное поведение  $\rho(T)$  обнаружено для разбавленных сплавов металлов, содержащих малые концентрации парамагнитных примесей в кристаллической решетке при отсутствии магнитного порядка (эффект Кондо [5]).



**Рис. 1.** Температурные зависимости удельного электросопротивления образцов  $\text{Fe}_x\text{V}_{1-x}\text{S}$  для составов  $x = 0.005$  (a) и  $x = 0.05$  (b).

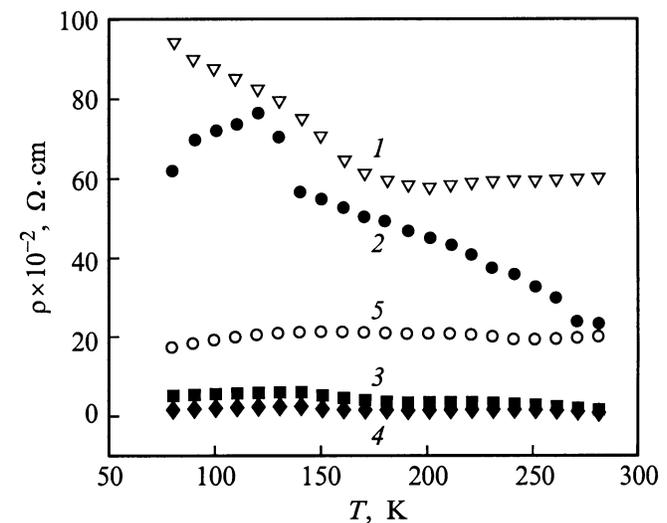
Величина пика в  $\rho(T)$  при этом зависит от концентрации парамагнитных примесей и внешнего магнитного поля, которые, возрастая, подавляют эффект.

По мере увеличения концентрации железа до  $x = 0.05$  при общем увеличении величины сопротивления более чем на 2 порядка обнаружено исчезновение пика на кривой  $\rho(T)$ , хотя следы температурной аномалии около 90 К еще прослеживаются (рис. 1, b). При  $T > 90$  К ход кривых  $\rho(T)$  для обоих составов близок к активационному.

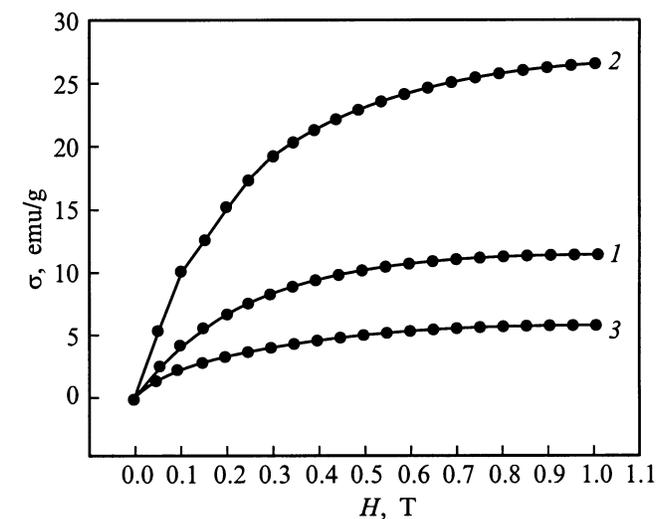
Влияние дальнейшего увеличения концентрации железа отражено на рис. 2, из которого видно, что зависимость  $\rho(T)$  выполаживается с ростом  $x$  и при  $x = 0.4$  реализуется полуметаллический тип проводимости во всей исследованной области температур.

**2.3. Магнитные свойства.** Измерения низкочастотной магнитной восприимчивости  $\chi'(T)$  не зарегистрировали дальнего магнитного порядка в образцах с концентрацией железа  $x < 0.1$ .

Что касается составов с большей концентрацией железа, то, как видно из представленных на рис. 3 кривых намагничивания, поле насыщения примерно одинаково для всех образцов с  $x \geq 0.1$ , при этом величина намагниченности является существенно различной. Высокие значения  $\theta_C$ , по-видимому, обуславливают тот факт, что значения  $\sigma(H)$  при 68 и 300 К различаются не более, чем на 5%. Выход кривых намагничивания на насыщение в области магнитных полей около 0.1 Т и высокие значения намагниченности свидетельствуют о безусловном присутствии в обменных взаимодействиях ферромагнитной компоненты, что также подтверждается наличием петель гистерезиса с коэрцитивной силой  $H_C \sim (3-5) \cdot 10^{-4}$  Т.



**Рис. 2.** Температурные зависимости удельного электросопротивления образцов  $\text{Fe}_x\text{V}_{1-x}\text{S}$ .  $x$ : 1 — 0.1, 2 — 0.2, 3 — 0.3, 4 — 0.4, 5 — 0.5.



**Рис. 3.** Кривые намагничивания образцов  $\text{Fe}_x\text{V}_{1-x}\text{S}$ . 1 — 0.1, 2 — 0.2, 3 — 0.4.

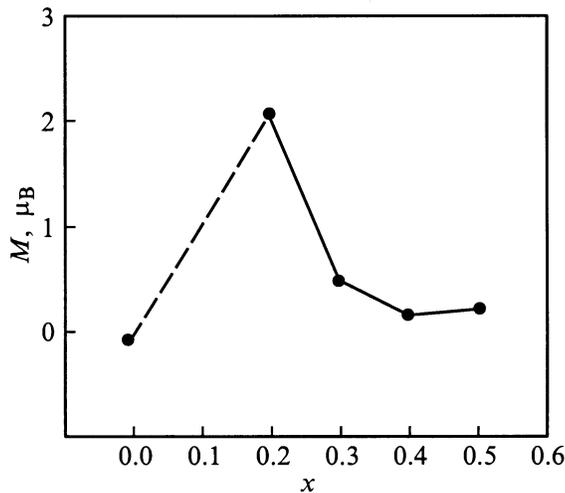


Рис. 4. Концентрационные зависимости магнитного момента  $M$  на атоме железа.

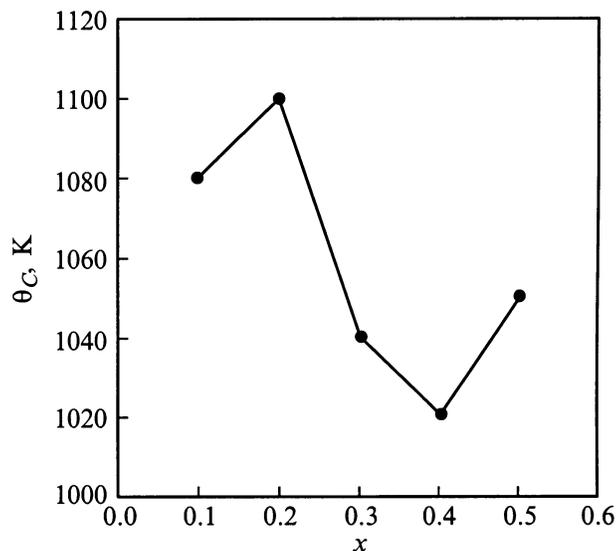


Рис. 5. Концентрационные зависимости температуры Кюри  $\theta_C$ .

Рассчитанные из кривых намагничивания значения магнитного момента  $M$  на атом железа приведены на рис. 4, а на рис. 5 — значения  $\theta_C$  для различных составов. Интересно отметить корреляцию этих двух зависимостей в исследуемом интервале концентраций.

### 3. Обсуждение результатов

Согласно данным рентгеноструктурного анализа о сходстве структур  $\text{Fe}_x\text{V}_{1-x}\text{S}$  и  $\text{V}_5\text{S}_8$  с упорядоченными слоями вакансий, атомы замещения Fe упорядочиваются в гексагональных слоях. Анализ электронной структуры, проведенный в [3], показал, что при малой концентрации каждый атом железа формирует локализованную

магнитную примесь  $S = 1$ . Рассеяние носителей тока на таких примесях и дает, как известно, эффект Кондо, поэтому неудивительно его проявление на кривых  $\rho(T)$  с  $x = 0.005$ . Для  $x \geq 0.1$  существует дальний магнитный порядок, где эффект Кондо подавляется. Переход между режимом Кондо и дальним магнитным порядком происходит при концентрации примесей  $x_C$  такой, что  $T_K \sim x_C \theta_C$  [5], где  $T_K$  — температура Кондо,  $\theta_C$  — температура Кюри концентрированной магнитной системы. В нашем случае  $T_K \sim 100$  К,  $\theta_C \sim 1000$  К, так что  $x_C \sim 0.1$ . В самом деле, для  $x = 0.05$ , как видно из рис. 1,  $b$ , поведение  $\rho(T)$  — промежуточное с отчетливым спин-флуктуационным вкладом при  $T > 100$  К, т.е. этот состав лежит, очевидно, в окрестности перехода от одного режима к другому.

Магнитоупорядоченная фаза характеризуется локализованными при  $x \sim 0.1-0.2$  спинами на атомах Fe, что свидетельствует о сильных электронных корреляциях  $d$ -электронов Fe. С дальнейшим ростом  $x$  усиливается перекрытие волновых функций  $d$ -электронов и проявляется их частичная делокализация, что видно как из резкого падения магнитного момента на Fe, так и из выполаживания температурной зависимости сопротивления  $\rho(T)$ . Как по электрическим, так и по магнитным данным, максимальная делокализация происходит в окрестности  $x = 0.4$ .

### Список литературы

- [1] M. Onada, H. Imai, Y. Amako, H. Nagasawa. J. Phys. Rev. **57B**, 7, 360 (1997).
- [2] Y. Fusukawa. Physica **C285**, 68 (1997).
- [3] Г.В. Лосева, С.Г. Овчинников, Г.А. Гайдалова, Э.К. Якубайлик, Н.И. Киселев. ФТТ **40**, 10, 1890 (1998).
- [4] Г.В. Лосева, Л.И. Рябинкина, С.С. Аплеснин, А.Д. Балаев, А.В. Бовина, А.М. Воротынов, К.И. Янушкевич. ФТТ **39**, 8, 1428 (1997).
- [5] С.В. Вонсовский. Магнетизм. Наука, М. (1971). 1032 с.