

# Переход металл-диэлектрик в кристаллах $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$

Г. М. Абрамова<sup>1)</sup>, Н. В. Волков, Г. А. Петраковский, Е. Мита<sup>+</sup>, О. А. Баюков, Д. А. Великанов, А. М. Воротынов, В. В. Соколов\*, А. Ф. Бовина

Институт физики им. Л.В. Керенского Сибирского отд. РАН, 660036 Красноярск, Россия

\* Университет Тойонака, Осака 560-8531, Япония

<sup>+</sup> Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отд. РАН, 630090 Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 20 июля 2007 г.

Представлены результаты экспериментального исследования монокристаллов  $\text{MnS}$ ,  $\text{FeS}$ ,  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ . Методами рентгеноструктурного анализа, мессбауэровской спектроскопии определены фазовый состав, параметры решетки, состояние парамагнитных ионов в  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ . В железо-марганцевом сульфиде с  $x = 0.29$  обнаружена последовательность переходов при температурах  $T_1 \approx 25\text{--}50\text{ K}$ ,  $T_2 \approx 125\text{ K}$ ,  $T_3 \approx 190\text{ K}$  с изменением кинетических свойств и формированием металлического состояния при низких температурах  $T \approx 2\text{ K}$ . Обсуждается возможность перехода Мотта-Хаббарда в сульфидах  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  при изменении состава и температуры.

PACS: 71.27.+a, 71.30.+h, 72.80.Ga, 74.25.Na

**1. Введение.** Интерес к моносulfиду марганца  $\text{MnS}$  и его катион-замещенным твердым растворам связан с обнаружением колоссального магнитосопротивления для ряда поликристаллических сульфидов системы  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  [1,2]. Исходная матрица железо-марганцевых сульфидов  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  – моносulfид марганца [3], так же как и оксиды  $\text{NiO}$  и  $\text{LaMnO}_3$ , относится к классу изоляторов Мотта-Хаббарда (ИМХ) [4], в которых электронные корреляции играют важную роль в формировании структурных, магнитных и электрических свойств. Известно, что фазовая диаграмма ИМХ сложна [4] и в зависимости от концентрации свободных электронов предполагает формирование состояний с разными магнитными и электрическими свойствами. Как отмечено в работе Мотта [4], особое внимание необходимо уделять неупорядоченным системам с малой хаббардовской щелью, когда кроме корреляционных эффектов в веществах проявляются процессы андерсоновской локализации носителей заряда. В этом случае сопоставление физических свойств поликристаллов и монокристаллов одного и того же состава может дать важную информацию о механизме кинетических процессов и основном электронном состоянии вещества. В данной работе представлены результаты экспериментального исследования монокристаллов железо-марганцевых сульфидов  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ .

**2. Образцы и методы эксперимента.** Технология синтеза монокристаллов описана в ра-

боте [5]. Рентгеноструктурный анализ образцов  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  проведен на дифрактометре ДРОН в  $\text{Cu-K}\alpha$ -излучении при 110 и 300 К. Мессбауэровские исследования выполнены на порошках, полученных путем измельчения монокристаллов, на спектрометре с источником  $\text{Co}^{57}(\text{Cr})$  при 300 К. Резонансные исследования проведены на частоте 9.4 ГГц. Температурные исследования выполнены на монокристаллах  $\text{MnS}$ ,  $\text{FeS}$  и трех монокристаллических образцах  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  одного и того же состава  $x = 0.29$  (№ 1, № 2, № 3). Магнитные свойства исследованы в диапазоне температур 4.2–300 К на СКВИД-магнитометре. Электросопротивление измерено 4-контактным методом на постоянном токе в температурном интервале 2–350 К. Коэффициенты Зеебека измерены на специализированной установке в диапазоне 2–350 К. Спектры отражения измерены в среднем инфракрасном (IR) диапазоне при использовании фурье-спектрометра FT/IR-610 (JASCO) и ИК микроскопа с МСТ детектором.

**3. Результаты и их обсуждение.** Комнатная температура. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, кристаллы  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  при 300 К, аналогично  $\alpha$ -фазе моносulfида марганца, имеют гранецентрированную кубическую (ГЦК) структуру  $\text{NaCl}$ -типа. Замещение ионов марганца ионами железа в  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  приводит к уменьшению параметра решетки от 5.22 Å ( $x = 0$ ) до 5.15 Å ( $x = 0.29$ ). Найденная величина параметра элементарной кубической гранецентрированной ячейки при 300 К  $a = 5.15\text{--}5.16\text{ Å}$  (в зависимости от качест-

<sup>1)</sup>e-mail: agm@iph.krasn.ru

ва образцов  $\text{Fe}_{0.29}\text{Mn}_{0.71}\text{S}$ ) соответствует значению, наблюдаемому для  $\text{MnS}$  под давлением  $\approx 4\text{--}5$  ГПа [6]. Следовательно, катионное замещение в системе  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  при 300 К изменяет параметр кубической ячейки  $\text{MnS}$  подобно гидростатическому давлению.

Известно, что сжатие решетки, как правило, приводит к переходу мотт-хаббардовского диэлектрика в металлическое состояние [4] за счет изменения величины интегралов перекрытия и перекрывания двух хаббардовских полос. Для моносульфида марганца  $\text{MnS}$  [6] уменьшение оптической щели и переход в металлическое состояние наблюдаются при комнатной температуре под давлением  $P \approx 23\text{--}26$  ГПа. С целью выяснения наличия оптической щели были выполнены исследования ИР спектров отражения для кристаллов  $\text{Fe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{S}$  при 300 К и разных значениях давления. Результаты (рис.1) показали, что

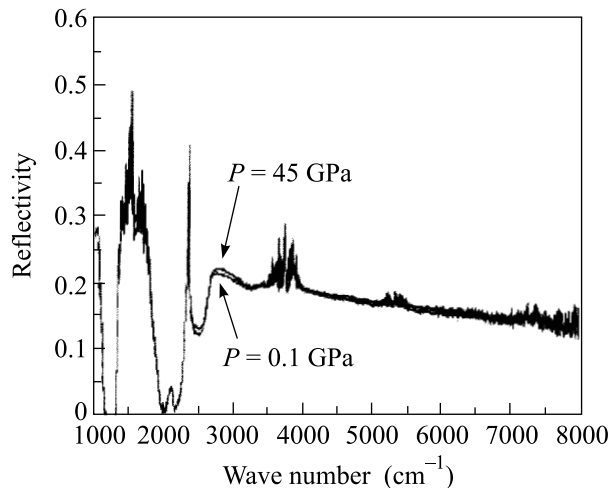


Рис.1. Оптический спектр отражения для  $\text{Fe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{S}$  при 300 К. В области малых значений волновых чисел наблюдается вклад алмазной наковальни

наблюдаемый спектр отражения твердого раствора  $\text{Fe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{S}$  близок к спектру  $\text{MnS}$  при  $P = 25$  ГПа, что указывает на уменьшение оптической щели с ростом степени катионного замещения в  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  и рост концентрации носителей заряда.

На рис.2 представлены величины удельного сопротивления при температурах 300 и 350 К, найденные для кристаллов  $\text{MnS}$ ,  $\text{Fe}_{0.29}\text{Mn}_{0.71}\text{S}$  и  $\text{FeS}$ . На вставке рис.2 показаны температурные зависимости удельного сопротивления кристаллов  $\text{Fe}_{0.29}\text{Mn}_{0.71}\text{S}$  и  $\text{FeS}$  в диапазоне 187–350 К. При комнатной температуре величина удельного сопротивления  $\rho(300\text{ К})$  для  $\text{MnS}$  равна  $1.18 \cdot 10^4$  Ом·см и близка к значению, полученному в работе [7]. Для моносульфида железа  $\text{FeS}$  значение  $\rho(300\text{ К}) = 1.052 \cdot 10^{-3}$  Ом·см согла-

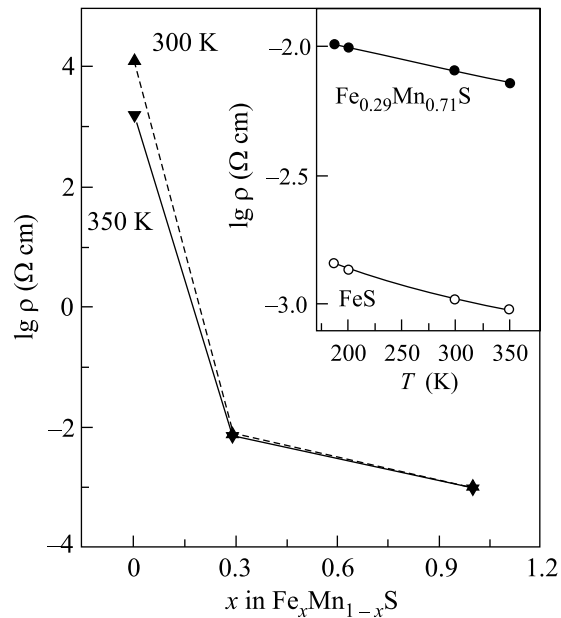


Рис.2. Концентрационные зависимости удельного сопротивления при 300 и 350 К в системе  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  ( $x = 0; 0.29; 1$ ). Вставка: температурные зависимости удельного сопротивления монокристаллов  $\text{Fe}_{0.29}\text{Mn}_{0.71}\text{S}$  и  $\text{FeS}$

суется с данными [3]. Кристаллы  $\text{Fe}_{0.29}\text{Mn}_{0.71}\text{S}$  при 300 К имеют величины  $\rho(300\text{ К}) = 0.18\text{--}0.32$  Ом·см, которые на 6 порядков ниже, чем у  $\text{MnS}$ , что является следствием концентрационного перехода диэлектрика в металлическое состояние. Величина энергии активации  $\text{Fe}_{0.29}\text{Mn}_{0.71}\text{S}$  вблизи комнатной температуры составляет  $10^{-2}$  эВ. Это позволяет отнести кристаллы  $\text{Fe}_{0.29}\text{Mn}_{0.71}\text{S}$  в большей степени к вырожденным полупроводникам или мотт-хаббардовским диэлектрикам с малой величиной хаббардовской щели. Измерения коэффициента Зеебека ( $S$ ) кристаллов  $\text{Fe}_{0.29}\text{Mn}_{0.71}\text{S}$  показали, что катионное замещение при 300 К не изменяет знака  $S$ , что свидетельствует о  $p$ -типе проводимости твердого раствора. Величина  $S$  составляет 10.4 мкВ/К и на два порядка ниже, чем у  $\text{MnS}$  (517–900 мкВ/К) [8]. Значительное понижение величины коэффициента Зеебека в  $\text{Fe}_{0.29}\text{Mn}_{0.71}\text{S}$  может быть следствием как уменьшения концентрации  $p$ -носителей заряда, так и увеличения вклада электронной составляющей проводимости, что обнаружено в поликристаллах  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  [7].

Известно, что основным структурным элементом решетки  $\text{NaCl}$  ионного диэлектрика  $\text{MnS}$  является октаэдр. Ион марганца расположен в правильном октаэдрическом анионном окружении (квадрупольное расщепление  $QS = 0$  мм/с, изомерный сдвиг  $IS = 1.1$  мм/с [9], концентрация изотопа  $^{57}\text{Fe}$  не более

0.5%). На рис.3 представлены результаты исследования спектров Мессбауэра и магнитного резонанса для

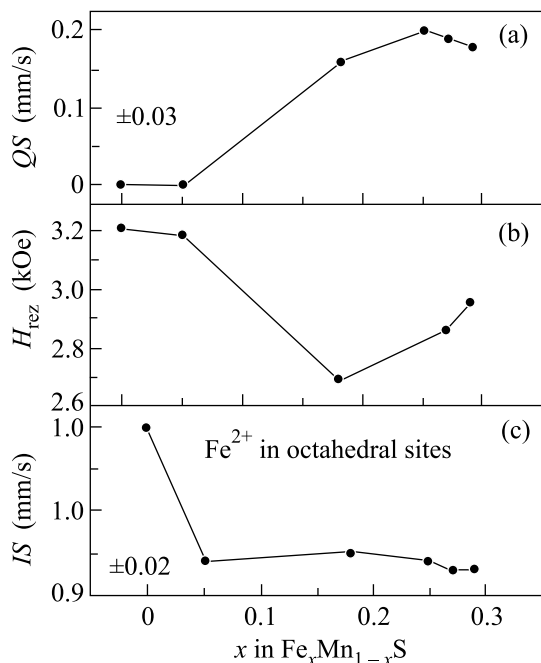


Рис.3. Концентрационные зависимости квадрупольного расщепления (а), резонансного поля (б) и изомерного сдвига (с) для кристаллов  $Fe_xMn_{1-x}S$

кристаллов  $Fe_xMn_{1-x}S$  ( $0.05 \leq x \leq 0.29$ ) при комнатной температуре. Установлено, что замещение ионов марганца,  $Mn^{2+}$ , ионами железа  $Fe^{2+}$ , сопровождается появлением слабого квадрупольного расщепления (рис.3а), свидетельствующего об искажении октаэдров. Результаты хорошо согласуются с данными исследования магнитного резонанса (9.4 ГГц). Деформация решетки сульфидов  $Fe_xMn_{1-x}S$  объясняет наблюдаемое изменение резонансного поля (рис.3б). С ростом степени катионного замещения наблюдалось изменение интенсивности и формы сигнала ЭПР, указывающее на металлизацию вещества (более подробные результаты будут представлены в другой работе). Найденные экспериментальные значения изомерных сдвигов (рис.3с) у кристаллов  $Fe_{0.29}Mn_{0.71}S$  близки к наблюдаемым в ковалентном сульфиде  $FeS$  [10]. Этот результат свидетельствует, что при катионном замещении происходит изменение характера химической связи, что и приводит к уменьшению значений изомерного сдвига.

Таким образом, результаты мессбауэровских и резонансных исследований, измерений удельного электросопротивления и коэффициента Зеебека, выполненные при 300 К, позволяют сделать заключение, что  $d$ -электронная подсистема соединения

$Fe_{0.29}Mn_{0.71}S$  в большей степени подобна ковалентному  $FeS$ . Согласно [11], корреляционные эффекты в моносulfиде железа менее выражены по сравнению с моносulfидом марганца. Это приводит к уменьшению хаббардовской щели и более низким значениям удельного электросопротивления в  $FeS$ . Учитывая этот факт, а также сжатие решетки и уменьшение оптической щели при катионном замещении в системе  $Fe_xMn_{1-x}S$ , можно предположить, что механизм изменения электросопротивления и концентрационного электронного перехода при 300 К в железо-марганцевых сульфидов связан не только с формированием примесной  $Fe$ -зоны [3], но и с уменьшением хаббардовской щели в электронном спектре вещества.

**Низкие температуры.** Экспериментальные исследования показали, что при понижении температуры от 300 до 100 К в образцах  $Fe_{0.29}Mn_{0.71}S$  наблюдается сжатие решетки, а параметр элементарной ячейки уменьшается до  $a = 5.14 \text{ \AA}$ . Заметных отличий на рентгенограммах вещества, измеренных при 300 и 110 К, не обнаружено.

На рис.4а представлены температурные зависимости магнитной восприимчивости монокристалла

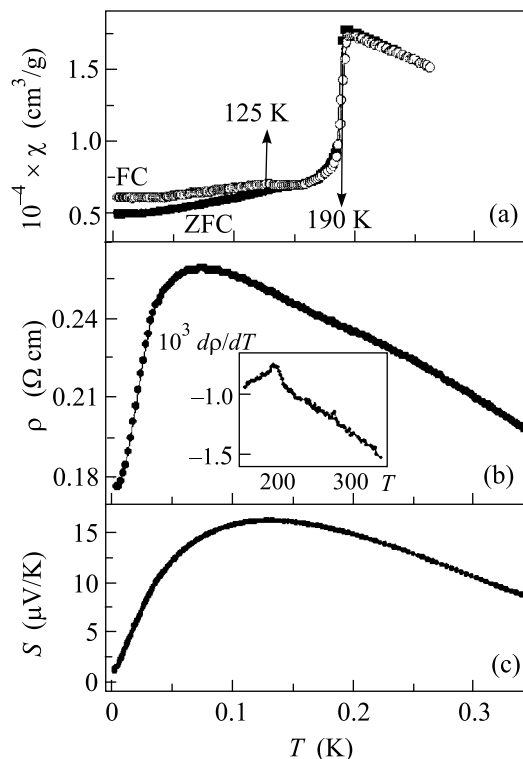


Рис.4. Температурные зависимости магнитной восприимчивости (а), удельного электросопротивления (б) и коэффициента Зеебека (с) для монокристаллов  $Fe_{0.29}Mn_{0.71}S$

$\text{Fe}_{0.29}\text{Mn}_{0.71}\text{S}$  в диапазоне 4.2–260 К. Величина магнитной восприимчивости при 300 К и  $H = 100$  Э составляет  $1.52 \cdot 10^{-4}$  см<sup>3</sup>/г ( $3.05 \cdot 10^{-4}$  см<sup>3</sup>/г – для блочного кристалла). Она на два порядка выше, чем у моносульфида марганца, что согласуется с данными, полученными при исследовании поликристаллических образцов  $\text{Fe}_{0.29}\text{Mn}_{0.71}\text{S}$  [1, 2]. В отличие от поликристаллов [1], в монокристаллах  $\text{Fe}_{0.29}\text{Mn}_{0.71}\text{S}$  при понижении температуры в области  $T_1 = 190$  К наблюдается скачкообразное понижение магнитной восприимчивости. Температура магнитного перехода  $T_1 = 190$  К близка к значению температуры Нееля для моносульфида марганца под давлением [12]. Это позволяет идентифицировать обнаруженную в  $\text{Fe}_{0.29}\text{Mn}_{0.71}\text{S}$  магнитную аномалию при  $T_1 = 190$  К как установление антиферромагнитного порядка. В области  $T_2 = 125$  К наблюдается вторая магнитная аномалия, проявляемая в виде слабовыраженного максимума восприимчивости. Согласно [13], при 123 К в моносульфиде марганца наблюдается дополнительный магнитный переход, природа которого изучена слабо. В монокристаллах  $\text{Fe}_{0.29}\text{Mn}_{0.71}\text{S}$  при температурах 4.2–125 К наблюдается различие в поведении магнитной восприимчивости, измеренной при охлаждении в нулевом (ZFC) и заданном FC магнитных полях. В области 25–30 К на температурных зависимостях магнитной восприимчивости появляется дополнительная слабовыраженная аномалия. Наиболее ярко эта аномалия проявляется на температурной зависимости АС-намагниченности. Величина магнитной восприимчивости  $\text{Fe}_{0.29}\text{Mn}_{0.71}\text{S}$  при 4.2 К близка к значению, характерному для антиферромагнитной фазы моносульфида марганца. Необходимо отметить, что величина и поведение магнитной восприимчивости в области температур ниже 200 К существенно зависят от качества кристалла  $\text{Fe}_{0.29}\text{Mn}_{0.71}\text{S}$ . Для блочных кристаллов аномалия в области 200 К размывается и вместо скачка наблюдается широкий размытый максимум магнитной восприимчивости, подобный наблюдаемому в поликристаллах [1].

На рис.4б представлена типичная температурная зависимость удельного электросопротивления  $\rho(T)$ , наблюдаемая для трех блочных кристаллов  $\text{Fe}_{0.29}\text{Mn}_{0.71}\text{S}$ . Измерения выполнены в диапазоне 2–350 К. Величина электросопротивления при понижении температуры возрастает со слабо выраженным изломом в области 190 К. При температурах ниже 50 К наблюдается достаточно резкое уменьшение электросопротивления с понижением величины в 1.3 раза. На наличие фазовых изменений в электронной системе при  $T = 195$  К и  $T = 25$  К указывают

аномалии температурного коэффициента сопротивления  $d\rho/dT$  (для иллюстрации на рис.4б, вставка, показана его аномалия при 190 К). На основании экспериментальных данных  $\rho(T)$  были вычислены температурные зависимости энергии активации проводимости  $E_a(T)$ . Результаты показали, что в интервале комнатных температур энергия активации  $\text{Fe}_{0.29}\text{Mn}_{0.71}\text{S}$  в зависимости от качества кристалла составляет  $E_a = 0.012 \div 0.016$  эВ. С понижением температуры  $E_a(T)$  уменьшается с изломом в области магнитного перехода  $T_1 = 190$  К, при температурах ниже 75 К знак  $E_a$  изменяется на отрицательный. Поскольку энергия активации – величина всегда положительная, то изменение знака  $E_a$  указывает на то, что при понижении температуры наблюдается переход в металлическое состояние  $\text{Fe}_{0.29}\text{Mn}_{0.71}\text{S}$ .

Дополнительную информацию о состоянии носителей заряда и поведении энергии активации проводимости можно получить из результатов исследования коэффициента Зеебека. Экспериментальная зависимость коэффициента Зеебека  $S(T)$  для монокристалла  $\text{Fe}_{0.29}\text{Mn}_{0.71}\text{S}$  представлена на рис.4с. При понижении температуры величина  $S(T)$  возрастает (что типично для полупроводников) и имеет максимум в области  $T_2 = 125$  К. Отсутствие аномалии коэффициента Зеебека в области магнитного перехода при  $T_1 = 190$  К свидетельствует, что значительных изменений в концентрации носителей заряда  $p$ -типа при установлении АФ порядка не происходит. При температурах  $T < T_2 = 125$  К коэффициент Зеебека  $\text{Fe}_{0.29}\text{Mn}_{0.71}\text{S}$  уменьшается и его величина при 2 К составляет 1.18 мВ/К. Учитывая результаты работы [14], а также понижение  $S(T)$  и  $\rho(T)$   $\text{Fe}_{0.29}\text{Mn}_{0.71}\text{S}$  с уменьшением температуры, можно предположить, что температурная область максимума  $S(T)$  соответствует области кроссовер от активационной к металлической проводимости мотт-халлардовского диэлектрика.

Из сопоставления полученных результатов следует, что при понижении температуры вещество  $\text{Fe}_{0.29}\text{Mn}_{0.71}\text{S}$  претерпевает последовательность фазовых переходов в области  $T_1 = 25$ –50 К,  $T_2 = 125$  К и  $T_3 = 190$  К в нулевом магнитном поле, в результате которой изменяется тип проводимости. При низких температурах вещество имеет металлические свойства. Для выяснения детального механизма обнаруженной последовательности фазовых переходов и изменения типа проводимости необходимы дополнительные экспериментальные исследования.

Работа поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований – Белорусского фонда фундаментальных исследований # 04-02-

81018-Бел2004д, SB RAS-INTAS # 06-100013-9002. Авторы выражают глубокую благодарность С.Г. Овчинникову за полезные дискуссии и замечания.

1. Г. А. Петраковский, Л. И. Рябинкина, Г. М. Абрамова и др., Письма в ЖЭТФ **72**, 99 (2000).
2. Г. М. Абрамова, Г. А. Петраковский, Физика низких температур **32**, 954 (2006).
3. Г. В. Лосева, С. Г. Овчинников, Г. А. Петраковский, Переход металл-диэлектрик в сульфидах *3d*-металлов, Новосибирск: Наука, 1983, с. 144.
4. N. F. Mott and E. A. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, 2nd Ed., Clarendon, Oxford, 1979; Mir, Moscow, 1982.
5. Н. В. Волков, Г. А. Петраковский, Г. М. Абрамова и др., 9-ый Международный симпозиум "Упорядочение в металлах и сплавах"-ОМА-9, Труды симпозиума, Ростов н/Д: Изд-во РГПТУ, ч. 1, 2006, стр. 9.
6. Y. Ishida, Y. Mita, M. Kobayashi et al., J. of Magnetism and Magnetic Materials **272–276**, 428 (2004).
7. Л. И. Рябинкина, Г. М. Абрамова, О. Б. Романова и др., ФТТ **46**, 1038 (2004).
8. H. H. Heikens, G. A. Wiegers, and C. F. van Bruggen, Sol. St. Com. **24**, 205 (1977); H. H. Heikens, C. F. van Bruggen, and C. Haas, J. Phys. Chem. Solids. **39**(8), 833 (1978).
9. R. J. Pollard, V. H. McCann, and J. B. Ward, J. Phys. C: Solid State Phys. **16**, 345 (1983).
10. Дж. Воган, Химия сульфидных минералов, М.: Наука, 1979.
11. A. Rohrbach, J. Hafner, and G. Kresse, J. Phys.: Condens. Matter **15**, 979 (2003).
12. C. A. McCammon, Physics and Chemistry of Minerals **17**, 636 (1991).
13. W. Kleemann and F. J. Schafer, Sol. St. Com. **69**, 95 (1989).
14. V. S. Oudovenko and G. Kotliar, Phys. Rev. B **65**, 075102-1 (2002).