

# $^{57}\text{Fe}$ MÖSSBAUER SPECTROSCOPY OF $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ AT LOW TEMPERATURE

G. M. Abramova<sup>1\*</sup>, O. A. Bayukov<sup>1</sup>, Yu. V. Knyazev<sup>1</sup>, S. P. Kubrin<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Kirensky Institute of Physics, Federal Research Center KSC SB RAS,  
Krasnoyarsk, Russia

<sup>2</sup>Southern Federal University, Rostov-na-Donu, Russia

\* [agm@iph.krasn.ru](mailto:agm@iph.krasn.ru)

Изучено влияние химического давления на спиновое состояние ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в монокристаллах  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  ( $0.12 \leq x \leq 0.29$ ) методом мёссбауэровской спектроскопии в интервале 4.2-300 К. Установлено, что замещение ионов марганца  $\text{Mn}^{2+}$  ион-теллеровскими катионами железа приводит к сильному росту локальных искажений октаэдров при сохранении кубической структуры монокристаллов. В полупроводниковых образцах ионы  $\text{Fe}^{2+}$  имеют высокоспиновое состояние в антиферромагнитном и парамагнитном состояниях твердых растворов. В образцах, относящихся к металлической области фазовой диаграммы системы, наблюдается сосуществование высокоспинового и низкоспинового состояний ионов  $\text{Fe}^{2+}$ . Это порождает лигандные поля пониженной симметрии (ниже кубической), что, наряду со спин-орбитальной связью, приводит к расщеплению орбитальной части состояния  $^5\text{T}_2$  ( $^4\text{t}_{2g}^2\text{e}_g$ ). Спиновое вырождение состояния  $^5\text{T}_2$  снимается, и в образцах  $x=0.25, 0.29$  формируется низкоспиновое  $^1\text{A}_{1g}$  ( $^6\text{t}_{2g}^0\text{e}_g$ ).

Спиновый кроссовер возможен для переходных ионов с конфигурациями  $d^4$ ,  $d^5$ ,  $d^6$  и  $d^7$ . Из ионов, которые демонстрируют типичное поведение спинового кроссовера, наибольшее число примеров найдено для конфигурации  $d^6$  [1], и большое количество из них представляет катион  $\text{Fe}^{2+}$ , что удобно с точки зрения применения мёссбауэровской спектроскопии [2-12]. Ещё одним катионом с электронной конфигурацией  $d^6$  является  $\text{Co}^{3+}$  [13-16]. Катион  $d^6$  относительно легко получить в низкоспиновом состоянии - энергия спинового спаривания меньше, чем у сравнимых ионов [17], кроме того, такая конфигурация имеет максимальную энергию стабилизации поля лигандов, поскольку LS состояние катиона обладает сферической симметрией [18].

До недавнего времени большинство работ по изучению спиновых кроссоверов под давлением на катионах  $\text{Fe}^{2+}$  было выполнено на молекулярных комплексах [19]. Это связано с тем, что, для наблюдения перехода HS  $\rightarrow$  LS в кристаллических соединениях необходимы огромные гидростатические давления. Изучение спин-кроссоверных переходов при воздействии внешнего давления в кристаллических образцах стало возможным благодаря применению алмазных наковален, которые позволяют достигать давлений до сотен ГПа [11], а в качестве метода измерения — электронную или мёссбауэровскую спектроскопию [2-5]. Спиновые кроссоверы в оксидных веществах, как правило, характеризуются скачкообразным изменением сверхтонких параметров [8-12]. В сульфидных соединениях (в отличие от оксидных соединений) явление спинового кроссовера может осуществляться в широком диапазоне гидростатических давлений и сопровождаться одновременным сосуществованием магнитных ионов с различными спиновыми состояниями. Одним из первых кристаллических сульфидных веществ, в котором обнаружен спиновый кроссовер под воздействием гидростатического давления был  $\text{MnS}_2$  со структурой пирита, обогащённый  $^{57}\text{Fe}$  [20]. Авторами показано, что спиновый кроссовер начинается при давлении 4 ГПа и заканчивается при 12 ГПа.

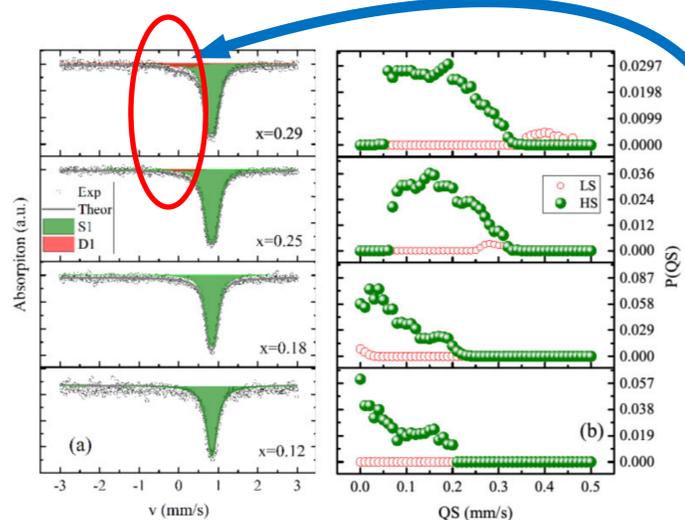


Рис. 1. Мёссбауэровские спектры  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  ( $0.12 \leq x \leq 0.29$ ) при комнатной температуре (а) и вероятности квадрупольного расщепления для высокоспинового (HS) и низкоспинового (LS) состояний железа (б).

В образцах  $x=0.25, 0.29$  наблюдается появление дополнительной компоненты с выраженным квадрупольным расщеплением (Рис.1а). Доля квадрупольного дублета растёт с 4% до 7% в образцах  $x=0.25$  и  $x=0.29$ , соответственно, что отражается и на полученных вероятностях  $P(QS)$  на Рис.1б

Из экспериментальных результатов видно (Таблица 1, рис.3) существование дополнительного квадрупольного дублета при 4.2 К, указывающего на присутствие низкоспиновых состояний двухвалентного железа и в низкотемпературных спектрах образцов  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  ( $x=0.25, 0.29$ ).

**Низкоспиновое состояние железа (LS)**

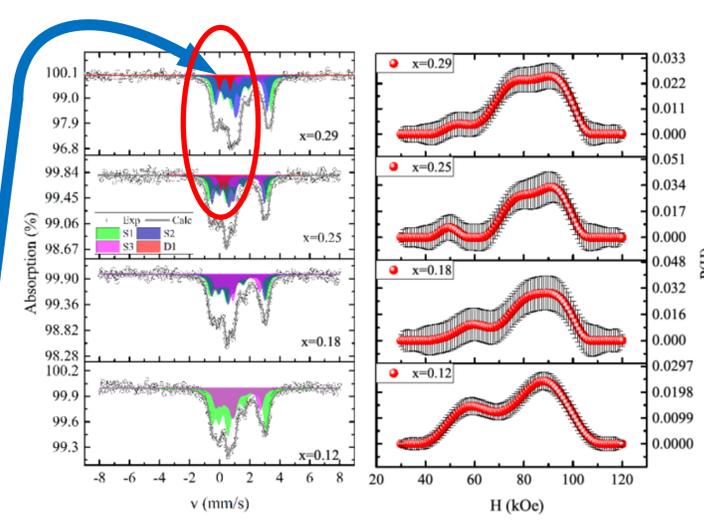


Рис. 3. Мёссбауэровские спектры спектры  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  ( $x = 0.12-0.29$ ) при 4 К (а) и вероятности сверхтонкого поля (б)

Низкотемпературные спектры магнитоупорядоченного состояния изучаемых веществ представляют собой ассиметричные плохо разрешённые секстеты, что указывает на сильные локальные искажения октаэдров и большую величину ГЭП. Выраженность искажений октаэдров в низкотемпературном состоянии  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  ( $0.12 \leq x \leq 0.29$ ) отражается в характерных значениях квадрупольного смещения  $\epsilon$  (Таб.1).

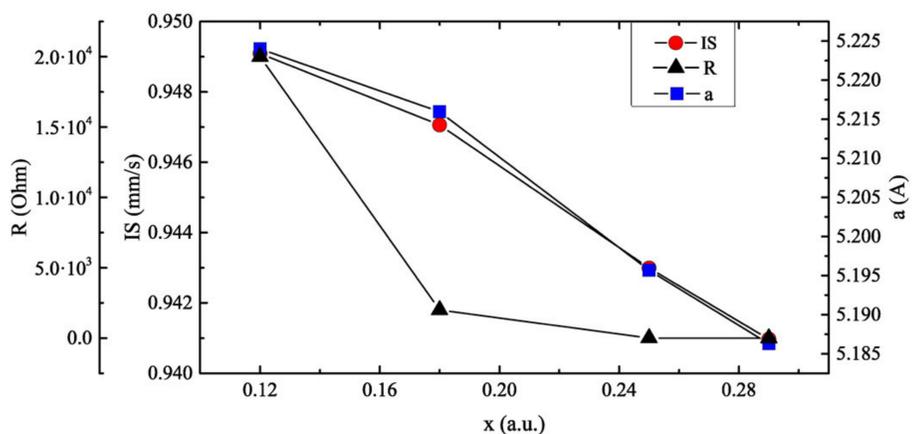


Рис.2. Концентрационные зависимости химического сдвига IS для основной компоненты спектра, постоянной решетки а и энергии активации проводимости  $E_a$  парамагнитного состояния для образцов  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  ( $0.12 \leq x \leq 0.29$ ).

Из рис. 2 видно, что сжатие решётки  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  при  $x > 0.18$  сопровождается достаточно резким уменьшением проводимости образцов, что должно оказывать сильное влияние на величину хим. сдвига благодаря уменьшению электронной плотности на ядрах железа. Однако мы видим, что величина хим. сдвига коррелирует с параметром элементарной ячейки. Это указывает на преобладающее влияние замещения на сверхтонкие параметры.

Таблица 1. Сверхтонкие параметры твердых растворов  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  ( $x=0.12-0.29$ ) при 4 К. IS – химический изомерный сдвиг относительно  $\alpha\text{-Fe}$  ( $\pm 0.010$  мм/с), QS – квадрупольное смещение ( $\pm 0.010$  мм/с), H – сверхтонкое поле ( $\pm 2.0$  kOe),  $\theta$  – полярный угол H относительно ГЭП ( $\pm 2.0^\circ$ ),  $\phi$  – азимутальный угол H относительно ГЭП ( $\pm 2.0^\circ$ ), G – ширина мёссбауэровской линии на полувысоте ( $\pm 0.010$  мм/с), A – относительная доля в спектре ( $\pm 2.5\%$ ).

Component	IS, mm/s	QS, mm/s	H, kOe	$\theta,^\circ$	$\phi,^\circ$	G, mm/s	A, %
<b>x=0.12</b>							
S1	1.032	2.83	56	21	0	0.44	33
S2	1.023	2.57	87	21	0	0.44	67
<b>x=0.18</b>							
S1	1.045	2.70	59	22	0	0.40	26
S2	1.005	2.78	84	22	0	0.40	37
S3	0.985	2.67	91	22	0	0.40	37
<b>x=0.25</b>							
S1	1.070	3.08	58	24	0	0.36	16
S2	1.010	2.73	81	24	0	0.36	41
S3	0.970	2.80	95	24	0	0.36	37
D1	0.244	0.34	-	-	-	0.25	6
<b>x=0.29</b>							
S1	1.061	2.57	55	33	0	0.39	8
S2	1.041	2.89	75	33	0	0.39	44
S3	1.021	2.84	93	33	0	0.39	42
D1	0.340	0.67	-	-	-	0.25	6

[1] P. Gütllich, H. A. Goodwin, Spin Crossover in Transition Metal Compounds (vol. 1), Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York (2004)  
 [2] D. C. Fisher, H. G. Drickamer, J. Chem. Phys. 54(11), 4825-4837 (1971)  
 [3] A.H. Ewald, R. L. Martin, E. Sinn, A. H. White, Inorg. Chem. 8(9), 1837-1846 (1969)  
 [4] L. Sacconi, J. R. Ferraro, Inorg. Chim. Acta 9, 49-50 (1974)  
 [5] R. J. Butcher, J. R. Ferraro, E. Sinn, Inorg. Chem. 15(9), 2077-2079 (1976)  
 [6] E. Meissner, H. Koppen, H. Spiering, P. Gütllich, Chem. Phys. Lett., 95(2), 163-166 (1983)  
 [7] E. König, G. Ritter, J. Waigel, H. A. Goodwin, J. Chem. Phys., 83(6), 3055-3061 (1985)  
 [8] I. S. Lyubutin, A. G. Gavriluk, K. V. Frolov et al., JETP letters, 90(9), 681-686 (2009)  
 [9] I. S. Lyubutin and S. G. Ovchinnikov, J. Magn. Magn. Mater., 324(21), 3538-3541 (2012)  
 [10] I. S. Lyubutin, A. G. Gavriluk, V. V. Struzhkin et al., JETP letters, 84(9), 518-523 (2007)

[11] E. Bykova, L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia et al., Nature Com., 7(1), 1-6 (2016)  
 [12] I. S. Lyubutin, A. G. Gavriluk, I.A. Trojan, R. A. Sadykov, JETP Letters, 82(11), 702-707 (2005)  
 [13] Yu. S. Orlov, L. A. Solovoy, V. A. Dudnikov, et al., Phys. Rev. B, 88(23), 235105 (2013)  
 [14] S.G. Ovchinnikov, Yu. S. Orlov, V. A. Dudnikov, et al., J. Magn. Magn. Mater. 383, 162-165 (2015)  
 [15] A. B. Gaspar, M. Sereyuk, Coord. Chem. Rev., 268, 41-58 (2014)  
 [16] G. Navon, W. Klacui, Inorg. Chem., 23(17), 2722-2725 (1984)  
 [17] E. König, S. Kremer, Theor. Chim. Acta, 23(1), 12-20 (1971)  
 [18] F. J. Berry, Chemical bonding and spectroscopy in mineral chemistry, CHAPMAN AND HALL, London, New York (1985)  
 [19] G. M. Bancroft, M. J. Mays, B. E. Prater, J. Chem. Soc. A: Inorg., Phys., Theor., 956-968 (1970)  
 [20] C. B. Barger, M. Avinor, H. G. Drickamer, Inorg. Chem., 10(7), 1338-1339 (1971)