

# Магнитные свойства, магнитосопротивление и спектры комбинационного рассеяния $\text{CuV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{S}_2$

© Г.М. Абрамова<sup>\*,\*\*</sup>, Г.А. Петраковский<sup>\*,\*\*</sup>, А.Н. Втюрин<sup>\*\*</sup>, А.М. Воротынов<sup>\*\*</sup>, Д.А. Великанов<sup>\*\*</sup>,  
А.С. Крылов<sup>\*\*</sup>, Ю. Герасимова<sup>\*\*</sup>, В.В. Соколов<sup>\*\*\*</sup>, А.Ф. Бовина<sup>\*\*</sup>

\* Сибирский федеральный университет,  
Красноярск, Россия

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

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

E-mail: agm@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 7 мая 2008 г.)

Представлены результаты исследования магнитных и КР-спектров, магнитных свойств и магнитосопротивления ванадий-замещенных дисульфидов хрома-меди  $\text{CuV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{S}_2$  ( $x = 0.1$ ).

Работа поддержана грантом SB RAS-INTAS № 06-1000013-9002.

PACS: 75.50.Pp, 75.47.-m, 75.47.Pq, 76.30.-v

## 1. Введение

Обнаружение колоссального магнитосопротивления (КМС) в немагнитных суперионных проводниках (например,  $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$  и  $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$  [1],  $\text{CuV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{S}_2$  [2]) акцентирует новые аспекты в проблеме КМС и спин-зависимого электронного транспорта. К особенностям супериоников можно отнести существенную дефектность и динамику кристаллической решетки [3,4], которая определяет ионный транспорт, возможность образования так называемых „редокс-пар“ или пар с переменной валентностью [5]. Особый интерес для развития спинтроники вызывают слоистые магнитные соединения [6] со смешанной электрон-ионной проводимостью [5], в которых зарядовый транспорт может осуществляться как обычными электронами (дырками), так и ионами. Магнитные свойства таких соединений и их взаимосвязь с электрическими и структурными свойствами изучены слабо.

Соединение  $\text{CuCrS}_2$  (ромбоэдрическая структура, пространственная группа  $R3m$ ) относится к классу смешанных электрон-ионных проводников с быстрым ионным транспортом (супериоников) и является антиферромагнетиком с критическими температурами суперионного ( $T_{\text{su}} = 675 \text{ K}$ ) и магнитного ( $T_{\text{N}} = 40 \text{ K}$ ) переходов [7,8]. В настоящей работе представлены результаты исследования спектров комбинационного рассеяния (КР) и магнитных спектров, магнитных свойств и магнитосопротивления ванадий-замещенных дисульфидов хрома-меди  $\text{CuV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{S}_2$  с  $x = 0.1$  и разными технологиями синтеза.

## 2. Образцы и техника эксперимента

Поликристаллические сульфиды  $\text{CuV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{S}_2$  с  $x = 0.1$  были получены методом твердофазной реакции

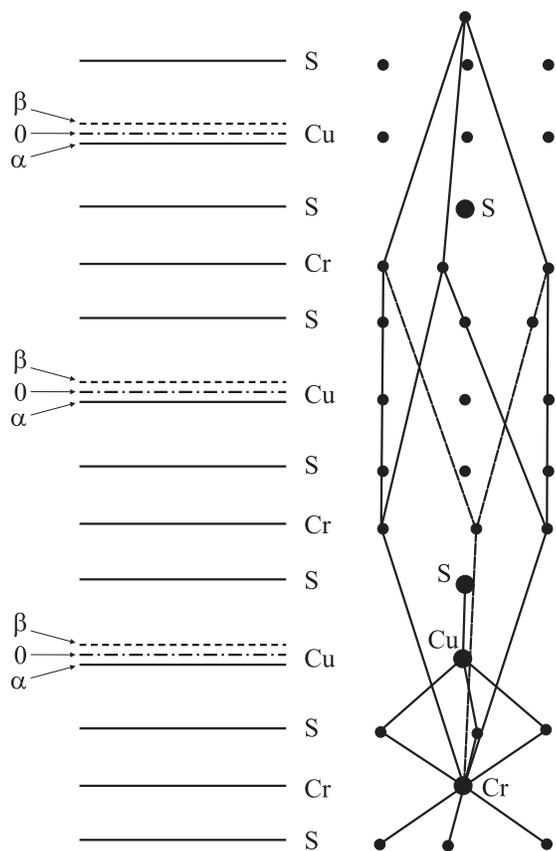
из чистых элементов в вакуумированных кварцевых ампулах (образцы № 1) и сульфидизации смеси окислов (образцы № 2). Из порошковых сульфидов № 2 методом кристаллизации из расплава получены монокристаллические слитки (образцы № 3). Кристаллизация выполнена в парах серы в стеклоуглеродных контейнерах с использованием индукционного нагрева и протягиванием контейнера через одновитковый индуктор со скоростью 3–5 mm/h (вертикальный вариант). Получены слитки диаметром 10 mm, длиной до 20 mm, массой порядка 6 g. Рентгеноструктурный анализ образцов проведен на дифрактометре ДРОН при использовании  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения. Результаты исследования синтезированных образцов  $\text{CuV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{S}_2$  методом рентгеноструктурного анализа показали, что в целом образцы представляют твердые растворы с кристаллической структурой, типичной для  $\text{CuCrS}_2$ . Монокристаллические слитки содержат в качестве включений нано- или микроразмерные капли меди. Поскольку в области 670 K дисульфиды  $\text{CuV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{S}_2$  претерпевают суперионный переход [7], можно предположить, что технология роста кристаллов из расплава из-за высокой подвижности ионов меди является неэффективной.

Спектры магнитного резонанса измерены на спектрометре X-диапазона. Исследования магнитных свойств проведены на СКВИД-магнитометре в диапазоне температур 4.2–240 K в магнитном поле до 500 Oe и на вибрационном магнитометре в температурном диапазоне 77–300 K в магнитном поле до 20 kOe. Электросопротивление измерено четырехконтактным методом на постоянном токе в температурном интервале 77–300 K. Спектры рамановского рассеяния регистрировались при комнатной температуре с помощью Фурье-Раман-спектрометра RFS 100/S (Bruker, Германия). В качестве источника монохроматического излучения использовался YAG:Nd-лазер с длиной вол-

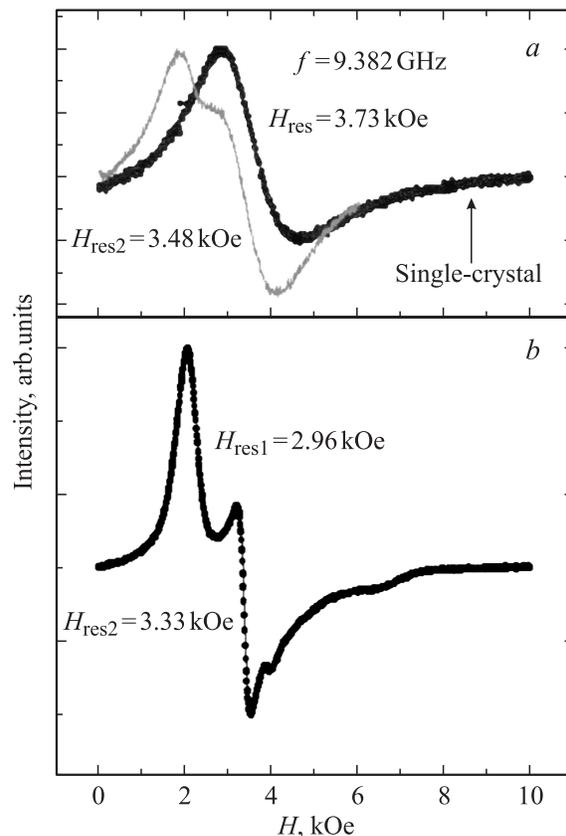
ны  $\lambda_0 = 1.064 \mu\text{m}$ . Расчеты КР-спектров и спектров ИК-поглощения  $\text{CuCrS}_2$  проведены в рамках модели валентно-силового поля с использованием программного пакета LADY [9].

### 3. Результаты и обсуждение

Рис. 1 представляет ромбоэдрическую элементарную ячейку (пространственная группа  $R3m$ ), характерную для изоструктурных сульфидов  $\text{CuCrS}_2$  и  $\text{AgCrS}_2$  [10]. Вдоль тригональной кристаллографической оси  $z$  эту структуру можно представить как последовательность тройных слоев сера–металл–сера (сандвичей  $\text{CrS}_2$ ), разделенных двумя рядами ( $\alpha$  и  $\beta$ ) тетраэдрических позиций. Атомы металла внутри сандвича  $\text{CrS}_2$  имеют октаэдрическую координацию и связаны с атомами серы ионно-ковалентными связями. Тетраэдрические позиции ( $\alpha$  и  $\beta$ ) занимают атомы меди. При этом возможно формирование двух упорядоченных состояний  $\alpha$  или  $\beta$  ( $C_{3v}^5$ ) и неупорядоченного состояния  $\gamma$ . В кристаллографически упорядоченном состоянии  $\text{CuCrS}_2$  заполнены либо  $\alpha$ , либо  $\beta$  позиции, половина тетрапозиций (либо  $\alpha$ , либо  $\beta$ ) остается вакантной. Разупорядочение медной подрешетки ( $\gamma$  состояние, симметрия  $D_{3d}^5$ ) при переходе  $\text{CuCrS}_2$  в суперионное состояние в окрестности темпера-



**Рис. 1.** Ромбоэдрическая элементарная ячейка  $\text{CuCrS}_2$ . Выделены атомы, входящие в примитивную ячейку.

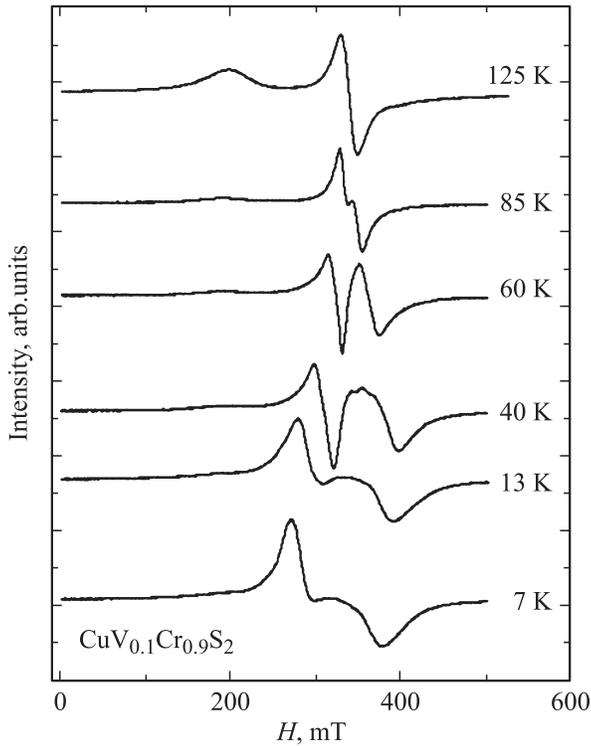


**Рис. 2.** ЭПР-спектры образцов  $\text{CuV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{S}_2$  с  $x = 0.1$  в области комнатных температур.  $a$  и  $b$  соответствуют разным технологиям синтеза.

туры перехода  $T = 670 \text{ K}$  связано [10,11] с заполнением и  $\alpha$ - и  $\beta$ -тетраэдрических позиций, а также ранее пустых октаэдрических позиций решетки (позиции 0, рис. 1).

Результаты исследования образцов  $\text{CuV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{S}_2$  с  $x = 0.1$  показали, что их магнитные свойства существенно зависят от технологии приготовления, что, возможно, является следствием перераспределения вакансий. На рис. 2 представлены спектры магнитного резонанса (частота  $9.4 \text{ GHz}$ ) для образцов системы  $\text{CuV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{S}_2$  ( $x = 0.1$ ) с разными технологиями синтеза, наблюдаемые в области  $150\text{--}300 \text{ K}$ . Спектры ЭПР можно описать присутствием в веществе двух типов парамагнитных ионов с  $g$ -факторами  $1.9\text{--}1.96$  и  $2.18\text{--}2.5$  (соответственно линии ЭПР 1 и 2). Величина второго  $g$ -фактора близка к значению, характерному для иона  $\text{Cu}^{2+}$ . С точки зрения электронейтральности возможны две электронные конфигурации дисульфида  $\text{CuCrS}_2$ , имеющие разные парамагнитные моменты:  $\text{Cu}^{2+}\text{Cr}^{2+}\text{S}_2^{4-}$  ( $S_{\text{Cu}^{2+}} = 1/2$  и  $S_{\text{Cr}^{2+}} = 2$ ) и общепринятая  $\text{Cu}^+\text{Cr}^{3+}\text{S}_2^{4-}$  ( $S_{\text{Cr}^{3+}} = 3/2$ ). На основании этого можно предположить, что наличие двух линий в спектре магнитного резонанса связано с сосуществованием двух электронных фаз.

С целью выяснения валентности ионов  $3d$ -элементов были проведены исследования кристаллов  $\text{CuV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{S}_2$  методом рентгеноэлектронной спектроскопии [12,13].



**Рис. 3.** Спектры электронного магнитного резонанса для поликристаллов  $\text{CuV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{S}_2$  с  $x = 0.1$  в области низких температур.

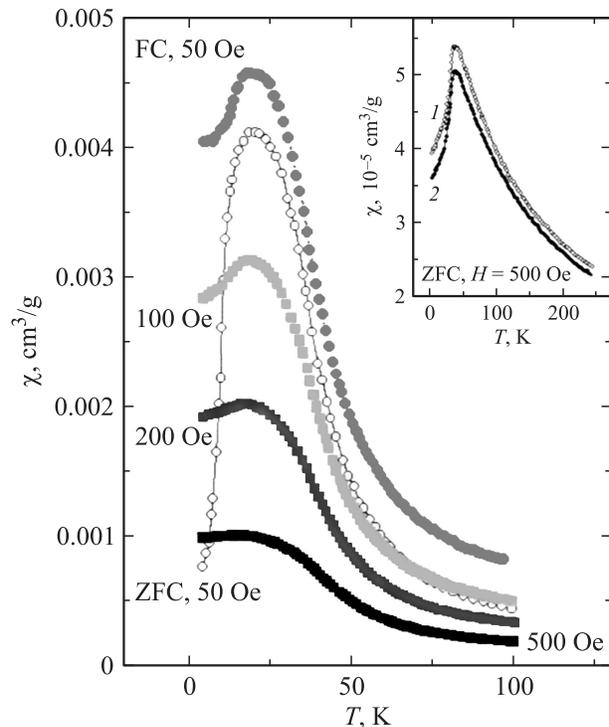
Результаты исследования показали, что в случае  $\text{Cu}2p_{3/2,1/2}$ -спектров наблюдается характерный спин-дублет, главные компоненты которого могут быть разложены на две составляющие с энергиями, соответствующими ионам меди в двух зарядовых состояниях  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$ . Катионное замещение осуществляется преимущественно в слоях хрома.

На рис. 3 представлено изменение спектра магнитного резонанса в диапазоне температур 7–125 К для поликристаллического образца № 1. Понижение температуры сопровождается исчезновением „медной“ линии и расщеплением линии 1, параметры которой можно приписать к ионам хрома. Подобное расщепление линии трехвалентных ионов хрома наблюдалось в слабополярном  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$  в области сегнетоэлектрического перехода [14]. В поликристаллических образцах № 2 расщепления линии 1 магнитного резонанса не наблюдалось. В образце № 3 наблюдалась одна резонансная линия, которая с понижением температуры уширялась и исчезала в области магнитного перехода  $T = 37$  К.

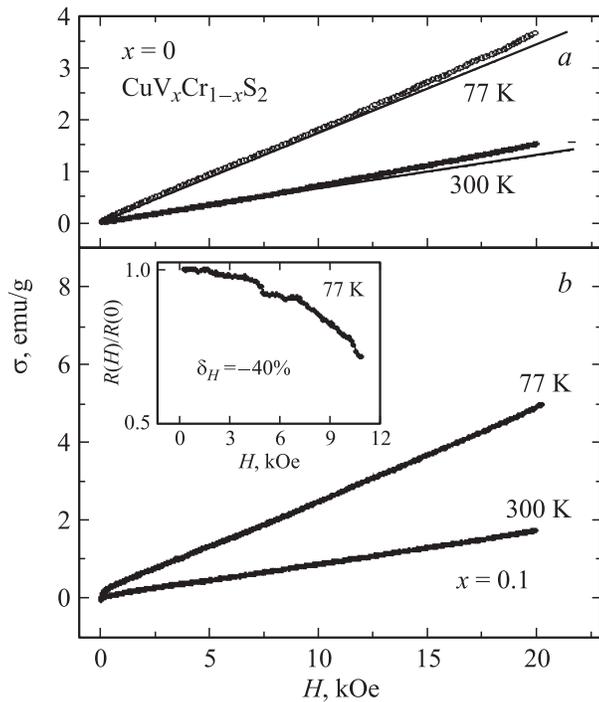
На рис. 4 представлены температурные зависимости магнитной восприимчивости, наблюдаемые для поликристаллических образцов  $\text{CuV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{S}_2$  № 1. Для дисульфида хрома меди  $\text{CuCrS}_2$  температура Нееля составляет 36–40 К [8]. Замещение ионов хрома ионами ванадия в поликристаллах  $\text{CuV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{S}_2$  № 1 и 2 сопровождается понижением температуры максимума

магнитной восприимчивости до 20 К и появлением спин-стекловых свойств ниже 100–140 К (разница в поведении ZFC-(zero-field cooling) и FC-(field cooling) восприимчивостей). На вставке к рис. 4 показаны температурные зависимости магнитной восприимчивости в тех же координатах, что и на основном графике для пластинки, вырезанной из монокристаллического слитка № 3; измерения выполнены для двух направлений магнитного поля — вдоль пластинки (кривая 2) и перпендикулярно ее плоскости (кривая 1). В этом случае температура Нееля составляла 37 К, разница в зависимостях ZFC- и FC-восприимчивостей, измеренных в нулевом и заданном магнитном поле, не наблюдалась. На рис. 5 представлены полевые зависимости намагниченности для поликристаллических образцов  $\text{CuV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{S}_2$  с  $x = 0$  и 0.1. Измеренные зависимости  $\sigma(H)$   $\text{CuV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{S}_2$  нетипичны для парамагнитного состояния. Мы наблюдали также изменение намагниченности во времени при постоянном значении магнитного поля. На вставке к рис. 5 показано изменение величины относительного сопротивления ( $R(0)$  и  $R(H)$  — электросопротивление в нулевом и заданном магнитном поле) при увеличении магнитного поля. При 77 К в магнитном поле 10 кОе величина отрицательного магнитосопротивления (ОМС) составляет –40%. Эффект ОМС наблюдается в поликристаллических образцах и не наблюдается в монокристаллических сплавах с дефицитом меди.

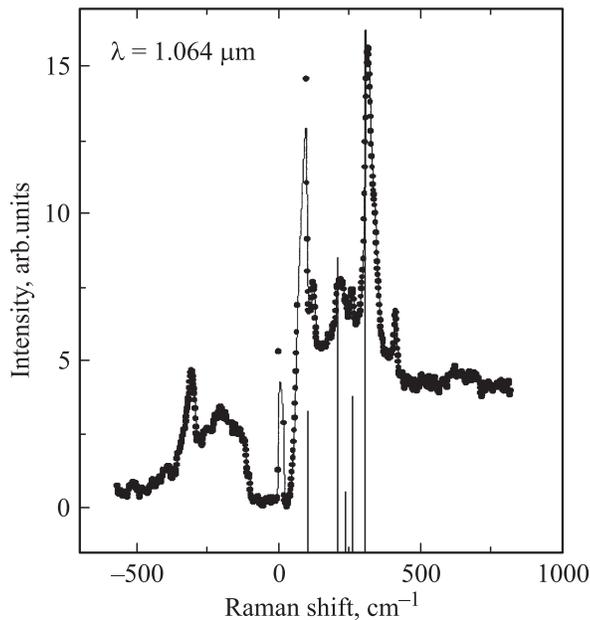
В отличие от классических магнетиков дисульфид хрома-меди  $\text{CuCrS}_2$  относится к смешанным электрон-



**Рис. 4.** Температурные зависимости магнитной восприимчивости в разных магнитных полях для поликристалла  $\text{CuV}_{0.1}\text{Cr}_{0.9}\text{S}_2$  и монокристаллического слитка (на вставке).



**Рис. 5.** Полевые зависимости намагниченности и относительного электросопротивления (на вставке) для поликристаллов  $\text{CuV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{S}_2$  с  $x = 0$  (a) и 0.1 (b).



**Рис. 6.** Спектры КР для дисульфидов  $\text{CuV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{S}_2$  при 300 К: расчет — для  $\text{CuCrS}_2$ , эксперимент — для поликристалла  $\text{CuV}_{0.1}\text{Cr}_{0.9}\text{S}_2$ .

ионным системам [11], общая проводимость которых определяется как ионной  $\sigma_i$ , так и электронной  $\sigma_e$  составляющими. За ионную составляющую проводимости отвечают ионы меди. Согласно [10], в изоструктурных соединениях  $\text{CuCrS}_2$  и  $\text{AgCrS}_2$  вклад в ионную проводи-

мость вносит динамическое состояние решетки. С целью выяснения динамических структурных свойств были выполнены экспериментальные измерения рамановских спектров поликристаллических образцов  $\text{CuV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{S}_2$  ( $x = 0.1$ ) при 300 К. На рис. 6 представлены рассчитанный спектр КР для  $\text{CuCrS}_2$  (линейчатый спектр) и измеренный спектр для поликристалла  $\text{CuV}_{0.1}\text{Cr}_{0.9}\text{S}_2$ . Результаты нашего расчета показали, что катионное замещение ионов хрома на ионы ванадия не приводит к существенному изменению спектра КР  $\text{CuCrS}_2$ . Динамические свойства решетки  $\text{CuCrS}_2$  подобны  $\text{AgCrS}_2$  [10]. В фонном спектре  $\text{CuV}_{0.1}\text{Cr}_{0.9}\text{S}_2$  присутствуют низкочастотные колебания (более подробные результаты будут представлены в другой работе), благодаря наличию которых ионы меди могут смещаться из центра тетраэдрических позиций. В работе [10] отмечается, что смещение одновалентного иона из центра тетраэдра приводит к возможности формирования пирозлектрического состояния со статическим дипольным моментом вдоль оси  $z$ . В свою очередь формирование дипольного состояния может вызывать расщепление линий магнитного резонанса (см., например, [14]).

Колебания, проявляющиеся в ИК- и КР-спектрах  $\text{CuCrS}_2$ , имеют одинаковые частоты, что характерно для кристаллов без центра инверсии. Разложение колебательного представления на неприводимые в центре зоны Бриллюэна для ромбоэдрической фазы имеет вид

$$\Gamma = 4A_1 + 4E.$$

Расчетные значения частот колебаний равны:  $A_1 = 0, 198, 240, 307 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E = 0, 99, 211, 257 \text{ cm}^{-1}$ . Наиболее интенсивная линия спектра  $307 \text{ cm}^{-1}$  соответствует неприводимому представлению  $A_1$ ; главным образом оно связано со смещениями атомов  $\text{Cu}$  и  $\text{Cr}$  вдоль оси третьего порядка и атомов  $\text{S}$  в противоположном направлении. Линия  $240 \text{ cm}^{-1}$  ( $A_1$ ) — это колебания  $\text{Cu}$  и антисимметричные колебания  $\text{S}$  вдоль той же оси. Дважды вырожденные колебания типа  $E$  происходят в плоскости, перпендикулярной оси третьего порядка.

Известно, что в магнетиках без центра инверсии возможно образование длиннопериодических модулированных структур спирального типа. Предварительные исследования [15], действительно, показали, что в поликристаллическом дисульфиде существует спиральная несоизмеримая структура. Наличие дефектов решетки в таких структурах может приводить к пиннингу периода магнитной структуры.

Учитывая изложенное выше, а также слоистый характер кристаллической решетки рассматриваемых соединений и присутствие вакансий, можно ожидать, что распределение ионов меди в разных медных слоях и величины смещения из центров тетраэдров будут зависеть от технологии синтеза. Это предположение позволяет объяснить обнаруженную разницу в резонансных и магнитных свойствах образцов  $\text{CuV}_{0.1}\text{Cr}_{0.9}\text{S}_2$  с разной технологией синтеза.

Таким образом, результаты исследования позволили установить, что магнитные и транспортные свойства  $\text{CuV}_{0.1}\text{Cr}_{0.9}\text{S}_2$  зависят от технологии синтеза. Физическим обоснованием этого свойства может служить врожденная неупорядоченность кристаллической структуры исходного дисульфида хрома-меди. Наличие вакансий, диффузия ионов меди, возможность их смещения из центров тетраэдров, а также независимое распределение ионов в разных медных слоях позволяют отнести  $\text{CuCrS}_2$  к классу материалов с позиционной неупорядоченностью решетки. Для таких материалов характерно наличие жесткого каркаса (в данном случае это сандвич  $\text{CrS}_2$ ) и подвижной, способной перестраиваться подрешетки (в данном случае это медная подрешетка). Для выяснения фундаментальных свойств твердых растворов таких соединений необходимы качественные монокристаллы. С другой стороны, обнаруженные особенности магнитных и транспортных свойств  $\text{CuV}_{0.1}\text{Cr}_{0.9}\text{S}_2$  и их зависимость от технологии позволяют предполагать актуальность исследования нанокристаллических соединений дисульфида хрома-меди.

Авторы выражают глубокую признательность В.И. Зиненко за многочисленные полезные дискуссии.

## Список литературы

- [1] R. Xu, A. Husmann, T.F. Rosenbaum, M.L. Saboungi, J.E. Enderby, P.B. Littlewood. *Nature* **390**, 6, 57 (1997).
- [2] Г.М. Абрамова, Г.А. Петраковский, А.М. Воротынов, Д.А. Великанов, Н.И. Киселев, А.Ф. Бовина, Р. Шимчак, Р.Ф. Альмухаметов. *Письма в ЖЭТФ* **83**, 3, 148 (2006).
- [3] М.Х. Балаланов, Р.А. Якшибаев, У.Х. Мухамедьянов. *ФТТ* **45**, 4, 604 (2003).
- [4] A.K. Ivanov-Schitz. *Solid state ionics: new developments* / Ed. by B.V.R. Chowdari. World Scientific Publ., Singapore (1996); А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мурун. *Ионика твердого тела*. Изд-во СПбГУ, СПб (2000).
- [5] В.М. Арутюнян. *УФН* **158**, 2, 255 (1989).
- [6] J.A. Wilson, A.D. Yoffe. *Adv. Phys.* **18**, 193 (1969).
- [7] K. Wakamura, K. Hirokawa, K. Oria. *J. Phys. Chem. Solids* **57**, 75 (1996).
- [8] F.M.R. Engelsman, G.A. Wiegers, F. Ellinek. *J. Solid State Chem.* **6**, 574 (1873); P.F. Bongers, C.F. van Bruggen, J. Koopstra, W.P.A.M. Omlloo. *J. Phys. Chem. Solids* **29**, 977 (1968).
- [9] M.V. Smirnov, V.Yu. Kazimirov. *LADY: software for lattice dynamics simulation*. Comm. Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, Russia (2001). E14-2001. 159.
- [10] N. Sharma, T. Tanaka. *Phys. Rev. B* **28**, 4, 2146 (1983).
- [11] R.F. Almukhametov, R.A. Yakshibayev, E.V. Gabitov, I.B. Ableev. *Ionics* **3**, 292 (1997).
- [12] Л.Н. Мазалов, Г.А. Петраковский, С.В. Трубина, В.В. Соколов, Г.М. Абрамова, Н.А. Крючкова. *Тез. докл. VI Нац. конф. по применению рентгеновского, синхротронного излучения, нейтронов и электронов для исследования материалов (РСНЭ2007)*. Ин-т кристаллографии, М. (2007).
- [13] Г.М. Абрамова, Г.А. Петраковский, Л.Н. Мазалов, А.Н. Втюрин, В.В. Соколов, А.М. Воротынов, Д.А. Великанов, А.С. Крылов, С.В. Трубина, В.С. Васильев, Ю.В. Герасимов. *Первый Междунар. междисциплинар. симп. „Среды со структурным и магнитным упорядочением“ (MULTIFERROICS-2007)*. Тр. симп. ИПО ПИ ЮФУ, Ростов н/Д (2007).
- [14] М.П. Трубицин, М.Д. Волнянчий, А.Ю. Кудзин. *ФТТ* **46**, 9, 1679 (2004).
- [15] J. Rasch, M. Boehm, J. Schefer, L. Keller, G.M. Abramova, V.V. Sokolov, G.A. Petrakovskii. *Correlated electron materials. 6th PSI summer school on condensed matter research*. Zuoz, Switzerland (2007); <http://sls.web.psi.ch/view.php/events/Conferences/2007/Zuoz2007/Poster.html>.