

05,11,19

Новые магнитные материалы $\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ с переходом металл–диэлектрик

© Г.М. Абрамова¹, Г.А. Петраковский¹, В.В. Соколов², Д.А. Великанов¹, А.М. Воротинов¹,
А.Ф. Бовина¹, А.А. Амиров³, А.М. Алиев³, Л.Н. Ханов³, Г.С. Патрин⁴

¹ Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,
Красноярск, Россия

² Институт неорганической химии СО РАН,
Новосибирск, Россия

³ Институт физики ДагНЦ РАН,
Махачкала, Россия

⁴ Сибирский федеральный университет,
Красноярск, Россия

E-mail: agm@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 5 июля 2011 г.)

Представлены первые результаты синтеза и исследования тепловых, структурных, электрических, резонансных и магнитных свойств новых сульфидных материалов $\text{Me}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($\text{Me} = \text{Cu}$, $0 < x < 0.2$), синтезированных на основе моносulfида марганца. Вещества имеют кубическую структуру NaCl при 300 К и претерпевают концентрационный переход металл–диэлектрик с ростом степени замещения и при изменении температуры. Магнитный переход установлен в области аномалии теплоемкости. Температура Нееля слабо зависит от концентрации меди. Образцы с высоким содержанием меди имеют металлический тип проводимости при $T < 260$ К и полупроводниковый при $T > 260$ К.)

1. Введение

Поиск, синтез и исследование новых соединений остается одной из важных задач физики твердого тела и магнетизма. Одним из методов поиска и создания веществ с новыми физическими свойствами является метод катионного (анионного) замещения, используемый для синтеза твердых растворов. Выбор матриц для проведения таких исследований определяется, кроме прочих условий, растворимостью катиона замещения в данной матрице. Известно [1], что моносulfид марганца кристаллизуется в трех структурных модификациях (кубические альфа и бета-фазы и гексагональная гамма-фаза). Альфа-MnS имеет кубическую гранцентрированную структуру типа NaCl. Аналогичную структуру имеют монооксиды ряда 3d-элементов: MnO (d^5), FeO (d^6), CoO (d^7), NiO (d^8) [2]. Монооксид меди CuO (d^9) [3], в отличие от указанных выше монооксидов, имеет моноклинную структуру, которая представляет собой искаженный вариант кубической решетки NaCl. Предполагается, что ион меди Cu^{2+} вызывает искажение NaCl-структуры благодаря эффекту Яна–Теллера.

В данной работе сообщаются результаты синтеза и исследования физических свойств сульфидов системы $\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$. Исследования выполнены с целью выяснения возможности образования твердых растворов $\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ и влияния ян-теллеровского иона Cu^{2+} на физические свойства и состояние Мотта в моносulfиде марганца.

2. Образцы и техника эксперимента

Синтез образцов $\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ выполнен двумя методами. Поликристаллические образцы № 1 с составами $x = 0.05, 0.15, 0.3$ синтезированы в вакуумированных кварцевых ампулах путем отжига смеси чистых элементов Cu, Mn, S (взятых в количествах, соответствующих составу шихты) при температуре 960°C в течение недели. Порошки № 2 синтезированы из смеси окислов путем сульфидизации в кварцевом реакторе. Из полученных порошков методом кристаллизации из расплава выращены монокристаллы с составами $x = 0.1, 0.15, 0.18$. Кристаллическая структура синтезированных веществ $\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ исследована методом рентгеноструктурного анализа на установке класса ДРОН в CuK_α -излучении. Измерения теплоемкости проведены на монокристаллах на универсальной установке PPMS 9 (Quantum Design VSA) в диапазоне температур 77–300 К. Измерения магнитной восприимчивости выполнены на высокочувствительном СКВИД-магнитометре MPMS®-XL в интервале 4.2–300 К в магнитном поле 0.5 и 20 кОе. Исследования резонансных свойств проведены на спектрометре ЭПР X-диапазона SE/X-2544 в интервале температур 90–300 К. Исследования электрических свойств проведены 4-контактным методом на постоянном токе на установке PPMS 6000 и специально оборудованной установке с программным управлением.

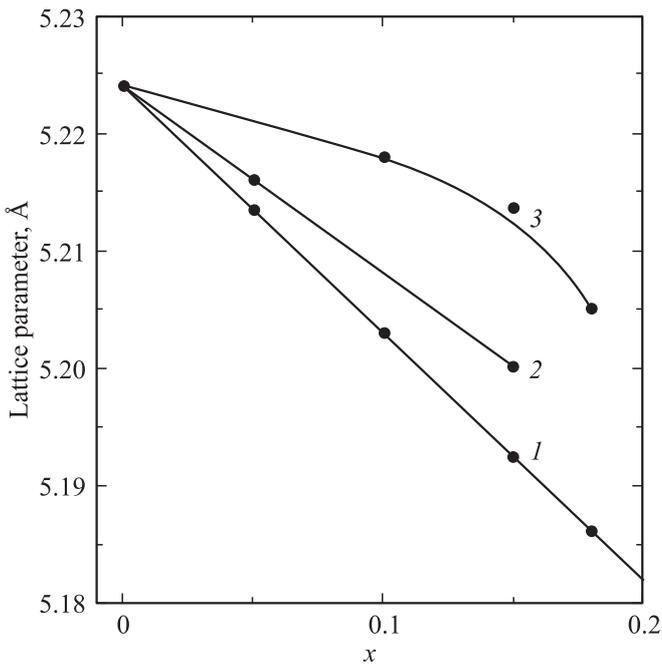


Рис. 1. Концентрационные зависимости параметра элементарной ячейки для $Cu_xMn_{1-x}S$: 1 — вычисленная зависимость для твердого раствора, 2 и 3 — экспериментальные зависимости для поликристалла и монокристаллов соответственно.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Результаты исследования фазового состава и кристаллической структуры $Cu_xMn_{1-x}S$ показали, что однородные твердые растворы $Cu_xMn_{1-x}S$ с кубической структурой матрицы MnS формируются в достаточно узком диапазоне концентраций (до $x = 0.15$). На существенное изменение физических свойств $Cu_xMn_{1-x}S$ указывает изменение цветового оттенка образующегося вещества. Если порошкообразный моносульфид марганца имеет зеленый оттенок, то соединения $Cu_xMn_{1-x}S$ приобретают желтый оттенок, что указывает на изменение оптических свойств и смещение полосы поглощения в красную сторону спектра. На рис. 1 показаны концентрационные зависимости параметра кубической решетки ($NaCl$, $FM-3m$). Кривая 1 соответствует вычисленной зависимости для твердого раствора $Cu_x^{2+}Mn_{1-x}^{2+}S^{2-}$ с $3d$ -ионами в октаэдрических позициях, кривые 2 и 3 соответствуют экспериментально наблюдаемым зависимостям для образцов № 1 и 2 соответственно. Учитывая, что ионный радиус двухвалентных ионов меди Cu^{2+} (0.78 \AA) ниже, чем у марганца Mn^{2+} (0.91 \AA), в случае образования твердого раствора можно было ожидать достаточно существенного уменьшения параметра кубической решетки. Экспериментальные концентрационные зависимости параметра решетки слабо зависят от состава, например, по сравнению с известными данными для систем $Fe_xMn_{1-x}S$ и $Cr_xMn_{1-x}S$ [4]. Исследования стехиометрии показали, что реальный состав образцов

$Cu_xMn_{1-x}S$ с $x = 0.1$ соответствует составу $x = 0.10$, химический состав образцов с $x = 0.15$ соответствует реальным составам $x = 0.15$ и $x = 0.25$. Для образцов с составом по шихте $x = 0.18$ наряду с типичными для $NaCl$ структурными рефлексами на рентгенограммах обнаружены дополнительные структурные рефлексы (с интенсивностью не более 5%). Сопоставление экспериментальных данных с данными картотеки АСТМ показало, что дополнительные структурные рефлексы не описываются примесью гексагональной фазы CuS (синий цвет) или моноклинной фазы CuO . Расчеты с использованием программы „Diamond“ позволили сделать вывод, что дополнительные линии на рентгенограммах образцов можно описать моноклинной структурой $Cu_xMn_{1-x}S$ с параметрами решетки $a = 5.5 \text{ \AA}$; $b = 3.5 \text{ \AA}$; $c = 4 \text{ \AA}$; $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 95^\circ$, пространственная группа $C12/c1$ (15). Совокупность результатов анализа структурных свойств $Cu_xMn_{1-x}S$ позволяет сделать предположение, что отличие в концентрационных зависимостях параметра элементарной $NaCl$ -ячейки твердого раствора от ожидаемой зависимости вызвано локальными искажениями решетки в окрестности ионов меди и последующим формированием (для больших концентраций) сопутствующего раствора с моноклинной структурой.

На рис. 2 представлены наиболее типичные температурные зависимости электросопротивления $Cu_xMn_{1-x}S$, наблюдаемые в интервале 77–300 К. С ростом степени

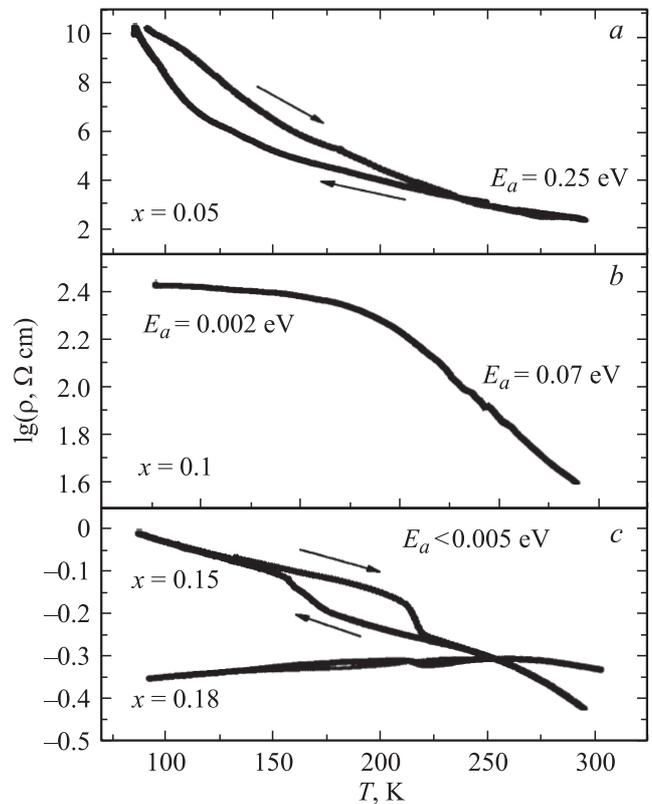


Рис. 2. Температурные зависимости электросопротивления для $Cu_xMn_{1-x}S$.

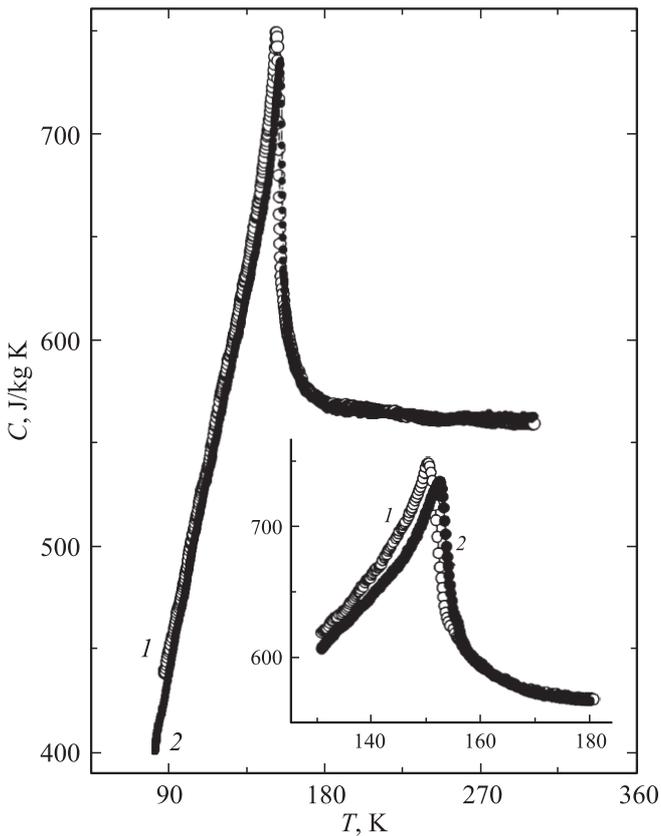


Рис. 3. Температурные зависимости теплоемкости для монокристаллов $\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ с $x = 0.15$ (1) и 0.18 (2).

катионного замещения до $x = 0.18$ (по шихте, здесь и далее) наблюдается весьма существенное понижение величины электросопротивления (на 5 порядков) относительно величины, характерной для моносulfида марганца. Для образцов с составами $0.15 < x < 0.18$ наблюдался разброс в данных, измеренных на разных образцах с одним и тем же составом при 300 К, что объясняется флуктуацией реального химического состава вещества. Проводимость образцов с составами $0 < x < 0.15$ в области 200–300 К можно описать стандартной экспоненциальной зависимостью с энергией активации, уменьшающейся от 0.25 eV ($x = 0.05$) до 0.07 eV ($x = 0.1$). Существенное уменьшение термической запрещенной зоны, наблюдаемое в $\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ для малых концентраций меди, согласуется с результатами визуального изменения цвета образцов. В поликристаллических веществах поведение электросопротивления зависит от скорости изменения температуры в процессе эксперимента, а температурная зависимость удельного электросопротивления, как правило, имеет гистерезисный характер (рис. 2, а). Для монокристаллов с малой степенью замещения температурный гистерезис сопротивления практически не наблюдается при соблюдении условия равномерного изменения температуры в процессе эксперимента (рис. 2, б). В образце ($x = 0.1$) обнаружено уменьшение энергии активации проводимости при понижении температуры $T < 200 \text{ K}$.

В образце с составом $x = 0.15$ энергия активации не превышает 0.003 eV , а на температурной зависимости удельного электросопротивления наблюдается обратимая аномалия с температурным гистерезисом в области 160–220 К. При токе 1.5 мА величина удельного электросопротивления образца с $x = 0.18$ при 300 К составляла $0.36 \text{ } \Omega\text{cm}$. Для этого образца обнаружен металлический тип проводимости в области температур ниже 260 К.

С целью выяснения наличия фазовых переходов и их критических температур были выполнены теплоемкости образцов $\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ с составами $x = 0.15$ и 0.18 . Результаты показаны на рис. 3. Аномалия теплоемкости обнаружена в области $\sim 150 \text{ K}$, что близко к известным данным для моносulfида марганца [5]. Увеличение степени замещения в $\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ в наших образцах, синтезированных одним и тем же методом, вызывает смещение температуры фазового перехода от $144 \pm 5 \text{ K}$ для $x = 0$ до $153 \pm 1 \text{ K}$ для $x = 0.18$ (вставка на рис. 3). Необходимо подчеркнуть, что тепловых аномалий, указывающих на наличие каких-либо фазовых переходов в области температур 200–300 К, не обнаружено.

Исследования резонансных свойств $\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) выполнены на образце с составом $x = 0.15$. В спектре ЭПР $\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ обнаружена одна резонансная линия. Для иллюстрации на рис. 4 представлены температурные зависимости ширины линии (а), резонансного поля (б) и интенсивности (с) линии электронного парамагнитного резонанса для монокристалла $\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ с $x = 0.15$.

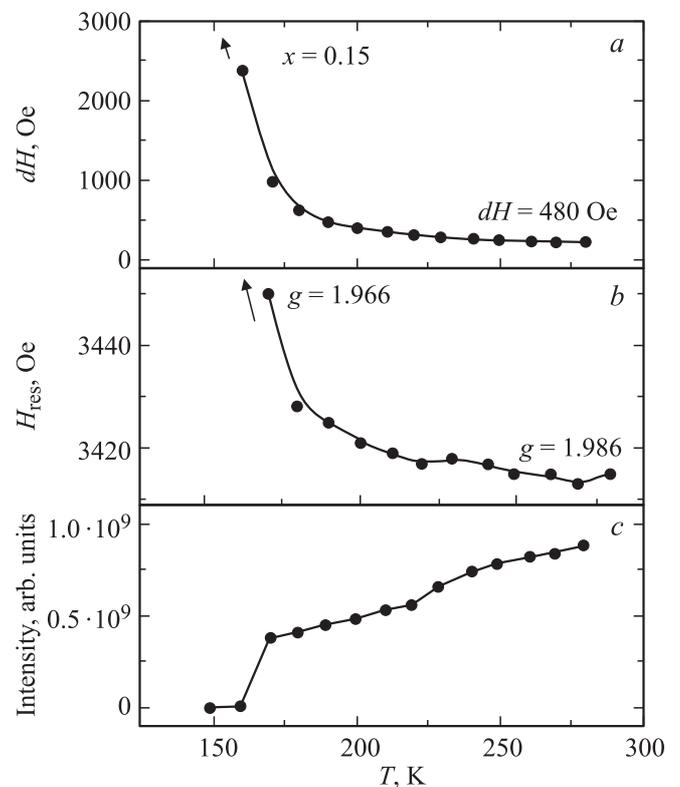


Рис. 4. Температурные зависимости ширины (а), резонансного поля (б) и интенсивности (с) линии электронного парамагнитного резонанса для монокристалла $\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ с $x = 0.15$.

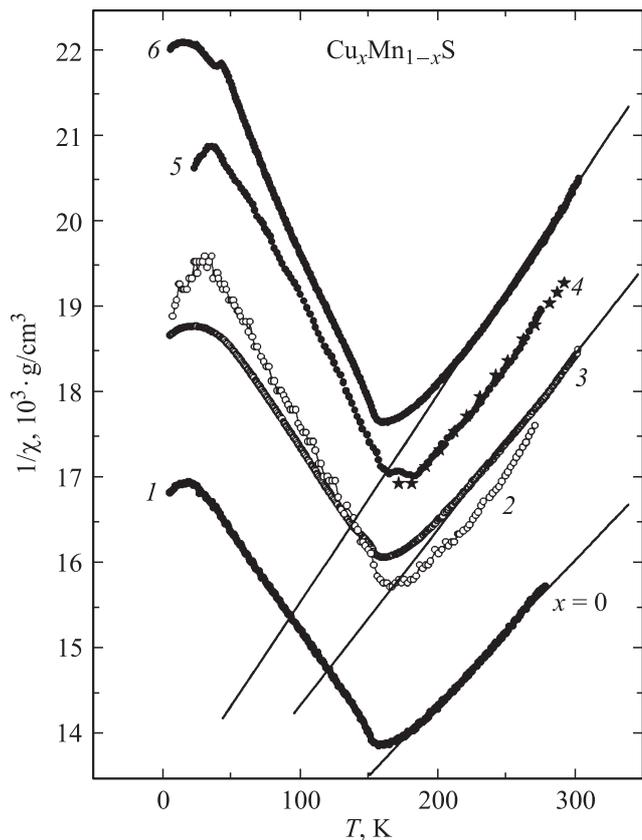


Рис. 5. Температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$ для $Cu_xMn_{1-x}S$. Поликристаллы, x : 2 — 0.05, 5 — 0.15; монокристаллы, x : 1 — 0, 3 — 0.1, 4 — 0.15, 6 — 0.18.

и интенсивности линии (с) для $x = 0.15$. Поведение параметров ЭПР в зависимости от температуры типично для парамагнитного состояния. На наличие перехода в магнитоупорядоченное состояние указывает уширение линии магнитного резонанса и ее исчезновение в области аномалии теплоемкости 150 К. В отличие от моносульфида марганца, в медь-содержащих образцах наблюдается зависимость резонансного поля от температуры. Величина g -фактора для $x = 0.15$ при комнатной температуре составляет 1.986 и понижается при понижении температуры до значения $g = 1.966$. Этот результат указывает на усиление связи магнитной подсистемы с решеткой и более сильное влияние роста локальных полей при понижении температуры.

На рис. 5 представлены результаты исследования магнитной восприимчивости для сульфидов $Cu_xMn_{1-x}S$: кривая 1 представляет данные для монокристалла MnS, кривые 3, 4 и 6 представляют данные для монокристаллов $Cu_xMn_{1-x}S$ с составами соответственно $x = 0.1, 0.15$ и 0.18 . Кривые 2 и 5 представляют данные для поликристаллических образцов $Cu_xMn_{1-x}S$ с составами соответственно $x = 0.05$ и 0.15 . Для монокристалла и поликристалла с составом (по шихте) $x = 0.15$ результаты достаточно близки. Для сопоставления, кривая 4 соответствует температурной зависимости обрат-

ной магнитной восприимчивости, найденной методом ЭПР. Магнитные свойства измерены в режиме ZFC (охлаждение в нулевом магнитном поле) в магнитном поле $H = 0.5$ кОе. В магнитном поле 0.5 кОе (кривая 1) для MnS наблюдается один магнитный переход с максимумом магнитной восприимчивости при 149 К, что близко к известным результатам [5,6]. С ростом степени замещения в твердом растворе $Cu_xMn_{1-x}S$ величина магнитной восприимчивости уменьшается во всем температурном диапазоне, что коррелирует с концентрационным поведением электросопротивления. Вещества являются антиферромагнетиками, о чем свидетельствует минимум на температурной зависимости обратной восприимчивости и отрицательные значения парамагнитной температуры Кюри (рис. 5). Температура, соответствующая температуре Нееля (T_N), при которой имеет место максимум магнитной восприимчивости, близка к температуре, при которой наблюдается аномалия теплоемкости. Общее смещение температуры Нееля в твердом растворе $Cu_xMn_{1-x}S$ при изменении степени замещения не превышает 5° . В области низких температур обнаружена дополнительная аномалия магнитной восприимчивости, которая не описывается парамагнитным вкладом. Исследования полевых зависимостей намагниченности $\sigma(H)$ $Cu_xMn_{1-x}S$ в интервале

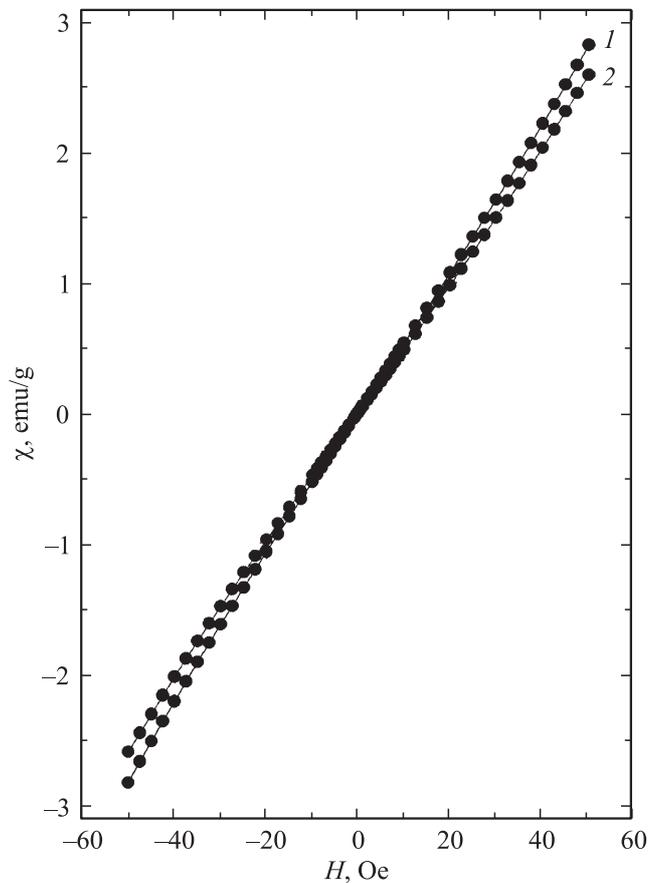


Рис. 6. Зависимости намагниченности от величины магнитного поля при 4.2 К для монокристаллов $Cu_xMn_{1-x}S$ с $x = 0.1$ (1) и $x = 0.15$ (2).

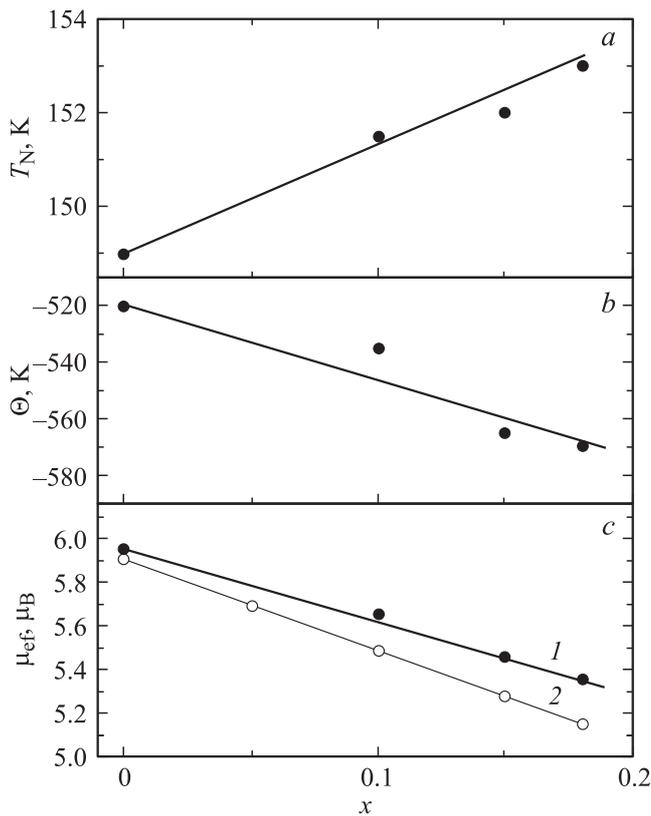


Рис. 7. Концентрационные зависимости температуры Нееля (*a*), парамагнитной температуры Кюри (*b*) и эффективного магнитного момента (*c*, 1 — экспериментальные результаты, 2 — вычисленные значения) для $\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$.

магнитных полей до ± 50 кОе выполнены при температурах 4,2, 77 и 300 К. При комнатной температуре наблюдается линейная зависимость $\sigma(H)$, типичная для парамагнитного состояния. В антиферромагнитном состоянии твердых растворов $\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$, в отличие от моносульфида марганца, обнаружена зависимость магнитной восприимчивости от приложенного поля. На рис. 6 показаны полевые зависимости намагниченности для $x = 0.1$ (кривая 1) и 0.15 (кривая 2), измеренные при 4,2 К. Намагниченность имеет нелинейное изменение с магнитным полем, однако, магнитного гистерезиса не обнаружено. Подобная зависимость магнитной восприимчивости в магнитоупорядоченном состоянии ранее обнаружена для антиферромагнитного MnO [7]. Также, как авторы работы [7], мы предполагаем, что зависимость магнитной восприимчивости от магнитного поля в антиферромагнитном состоянии может быть связана с реорганизацией доменной структуры.

На рис. 7 представлены концентрационные зависимости температуры Нееля (*a*), парамагнитной температуры Кюри (*b*) и эффективного магнитного момента (*c*) в парамагнитной области для образцов $\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$. Поведение магнитной восприимчивости в парамагнитном состоянии можно описать законом Кюри–Вейсса с возрастающей по абсолютному значению парамагнитной температурой Кюри Θ и уменьшающимся эффективным

магнитным моментом μ_{ef} (кривая 1), близким к „чисто“ спиновому состоянию $\text{Cu}_x^{2+}\text{Mn}_{1-x}^{2+}\text{S}^{2-}$ ($S(\text{Mn}^{2+}) = 5/2$, $S(\text{Cu}^{2+}) = 1/2$), кривая 2. Отклонение от закона Кюри–Вейсса в поведении магнитной восприимчивости можно объяснить формированием ближнего магнитного порядка, которое наблюдается в области $T < 200$ К, где обнаружено изменение энергии активации проводимости образцов. Учитывая этот факт, гистерезис и аномалию электросопротивления для состава $x = 0.15$ можно связать с магнитным переходом. Однако для более корректных выводов необходимы исследования кристаллической структуры образцов в этой температурной области.

Обнаруженный разброс в значениях электросопротивления для монокристаллических образцов $\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ одного и того же состава можно объяснить следующим образом. Рост монокристаллов $\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ осуществлялся из уже готовых синтезированных веществ. Технология роста кристаллов связана с нагреванием порошков до температуры плавления с последующим медленным охлаждением при наличии температурного градиента. Этот процесс осуществляется в интервале температур 1000–1600°С. Для моносульфида марганца в области высоких температур $T > 700^\circ\text{C}$ характерны диффузионные процессы [8]. Мы предполагаем, что, благодаря высокотемпературной диффузии распределение примесей в матрице становится неоднородным по объему и возможно формирование кластеров. В результате образующиеся монокристаллы с высокой степенью замещения имеют флуктуации состава и соответствующий разброс в экспериментальных параметрах.

4. Заключение

Таким образом, синтезированы новые вещества $\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ на основе моносульфида марганца. Установлено, что катионное замещение ионов марганца Mn ионами меди Cu в моносульфиде марганца вызывает уменьшение электросопротивления и магнитной восприимчивости в диапазоне 4,2–300 К, которое сопровождается изменением типа проводимости. Вещества являются антиферромагнетиками с температурой Нееля, слабо зависящей от степени замещения.

Список литературы

- [1] Г.В. Самсонов, С.В. Дроздова. Сульфиды. Металлургия, М. (1972).
- [2] A.K. Cheetham. Phys. Rev. B **5**, 290 (1972); B **2**, 306 (1972).
- [3] S. Abrink, A. Waskowska. J. Phys.: Condens. Matter **3**, 8175 (1991).
- [4] Г.М. Абрамова, Г.А. Петраковский, О.А. Баюкова, А.Ф. Бовина, В.В. Соколов. ФТТ **52**, 1, 87 (2010).
- [5] D.R. Huffman, R.L. Wild. Phys. Rev. **148**, 2, 526 (1966).
- [6] H.H. Heikens, G.A. Wiegers, C.F. van Bruggen. Solid State Commun **24**, 205 (1977).
- [7] F. Keffer, O. Sullivan. Phys. Rev. **108**, 3, 637 (1957).
- [8] J. Gilewicz-Wolter. Solid State Commun **93**, 1, 61 (1995).