

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

© Г.М. Абрамова^{*,**}, Г.А. Петраковский^{*,**}, А.Н. Втюрин^{**}, А.М. Воротынов^{**}, Д.А. Великанов^{**},
А.С. Крылов^{**}, Ю. Герасимова^{**}, В.В. Соколов^{***}, А.Ф. Бовина^{**}

* 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 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 ($T_{\text{su}} = 675$ К) и магнитного ($T_{\text{N}} = 40$ К) 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 мм/ч (вертикальный вариант). Получены слитки диаметром 10 мм, длиной до 20 мм, массой порядка 6 г. 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 CuCrS_2 . Монокристаллические слитки содержат в качестве включений нано- или микроразмерные капли меди. Поскольку в области 670 К 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 К в магнитном поле до 500 Ое и на вибрационном магнитометре в температурном диапазоне 77–300 К в магнитном поле до 20 кОе. Электросопротивление измерено четырехконтактным методом на постоянном токе в температурном интервале 77–300 К. 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 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 CuCrS_2 и AgCrS_2 [10]. Вдоль тригональной кристаллографической оси z эту структуру можно представить как последовательность тройных слоев сера–металл–сера (сандвичей CrS_2), разделенных двумя рядами (α и β) тетраэдрических позиций. Атомы металла внутри сандвича CrS_2 имеют октаэдрическую координацию и связаны с атомами серы ионно-ковалентными связями. Тетраэдрические позиции (α и β) занимают атомы меди. При этом возможно формирование двух упорядоченных состояний α или β (C_{3v}^5) и неупорядоченного состояния γ . В кристаллографически упорядоченном состоянии CuCrS_2 заполнены либо α , либо β позиции, половина тетрапозиций (либо α , либо β) остается вакантной. Разупорядочение медной подрешетки (γ состояние, симметрия D_{3d}^5) при переходе CuCrS_2 в суперионное состояние в окрестности темпера-

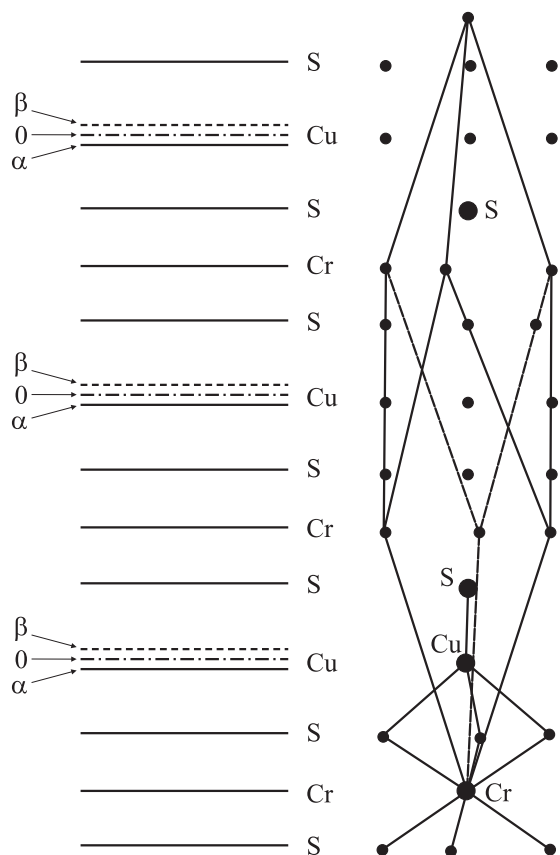


Рис. 1. Ромбоэдрическая элементарная ячейка CuCrS_2 . Выделены атомы, входящие в примитивную ячейку.

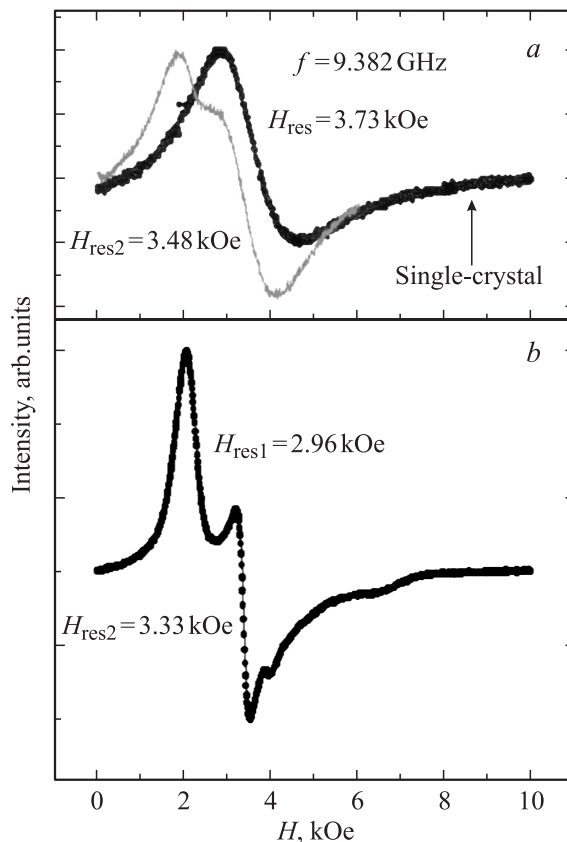


Рис. 2. ЭПР-спектры образцов $\text{CuV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{S}_2$ с $x = 0.1$ в области комнатных температур. a и b соответствуют разным технологиям синтеза.

туры перехода $T = 670 \text{ K}$ связано [10,11] с заполнением и α - и β -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 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 Cu^{2+} . С точки зрения электронейтральности возможны две электронные конфигурации дисульфида 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].

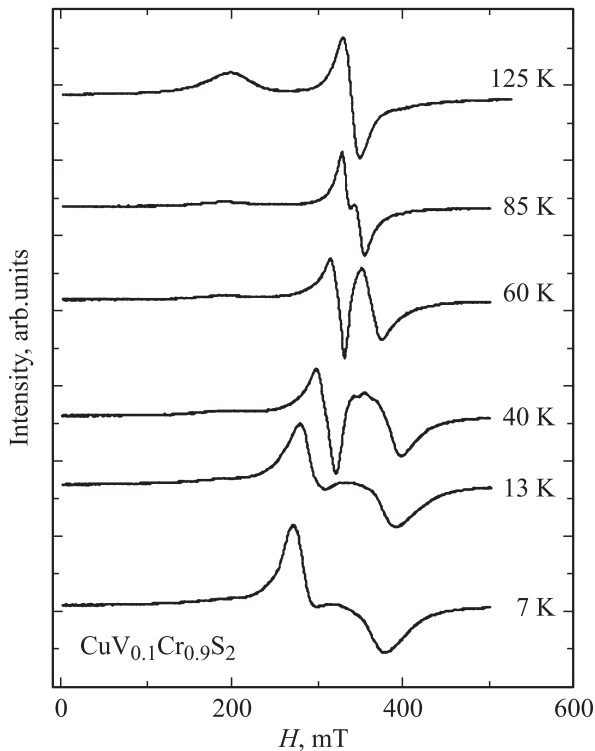


Рис. 3. Спектры электронного магнитного резонанса для поликристаллов $\text{CuV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{S}_2$ с $x = 0.1$ в области низких температур.

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 Cu^+ и 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 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 CuCrS_2 относится к смешанным электрон-

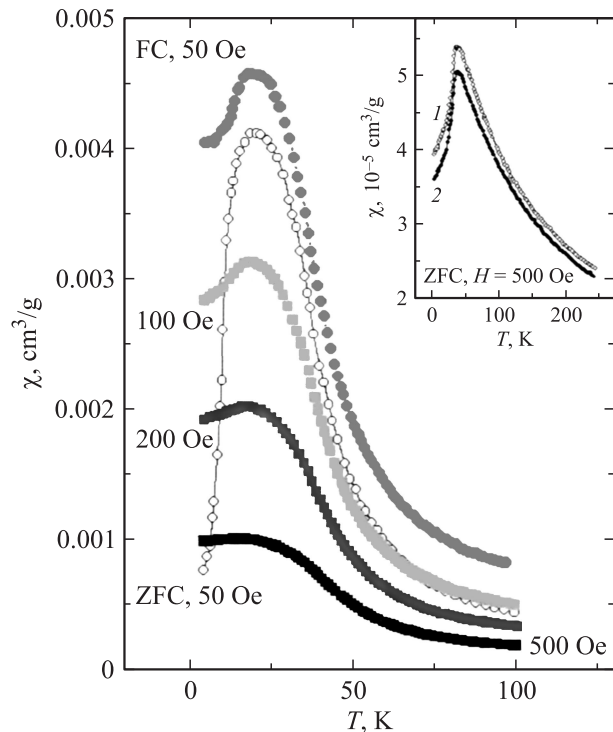


Рис. 4. Температурные зависимости магнитной восприимчивости в разных магнитных полях для поликристалла $\text{CuV}_{0.1}\text{Cr}_{0.9}\text{S}_2$ и монокристаллического слитка (на вставке).

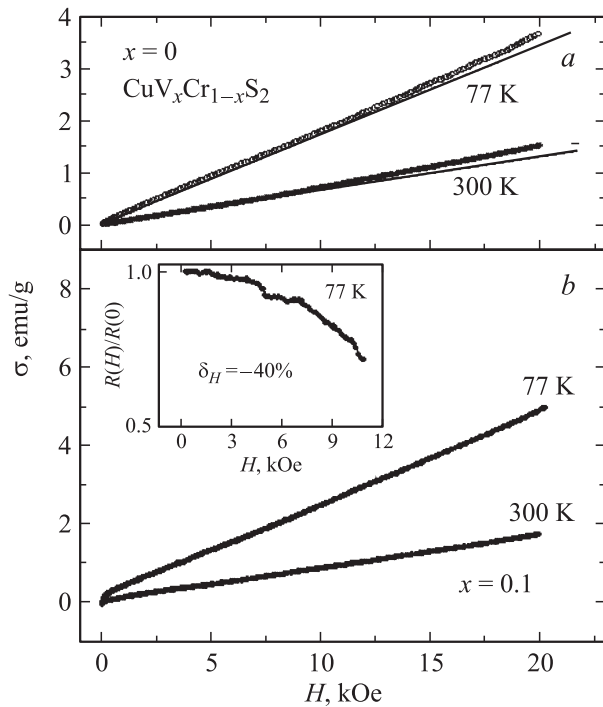


Рис. 5. Полевые зависимости намагниченности и относительного электросопротивления (на вставке) для поликристаллов $\text{CuV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{S}_2$ с $x = 0$ (a) и 0.1 (b).

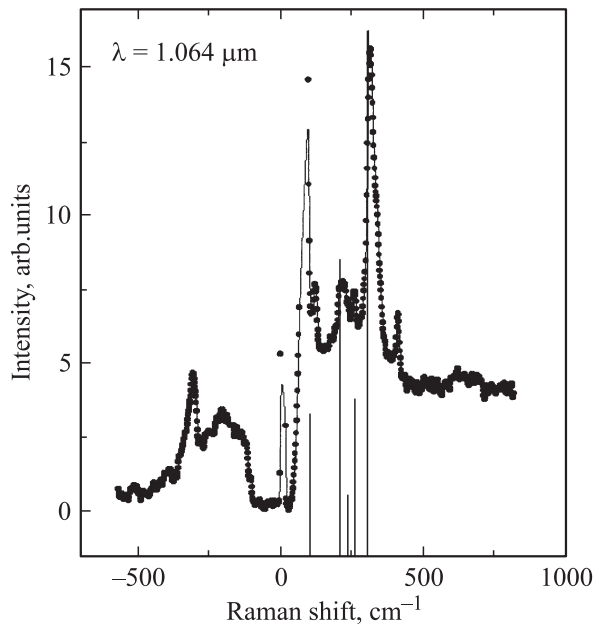


Рис. 6. Спектры КР для дисульфидов $\text{CuV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{S}_2$ при 300 К: расчет — для CuCrS_2 , эксперимент — для поликристалла $\text{CuV}_{0.1}\text{Cr}_{0.9}\text{S}_2$.

ионным системам [11], общая проводимость которых определяется как ионной σ_i , так и электронной σ_e составляющими. За ионную составляющую проводимости отвечают ионы меди. Согласно [10], в изоструктурных соединениях CuCrS_2 и 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 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 CuCrS_2 . Динамические свойства решетки CuCrS_2 подобны 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 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 cm^{-1} соответствует неприводимому представлению A_1 ; главным образом оно связано со смещениями атомов Cu и Cr вдоль оси третьего порядка и атомов S в противоположном направлении. Линия 240 cm^{-1} (A_1) — это колебания Cu и антисимметричные колебания 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 CuCrS_2 к классу материалов с позиционной неупорядоченностью решетки. Для таких материалов характерно наличие жесткого каркаса (в данном случае это сандвич 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>.