

04,05

Магнитный резонанс соединений $M_x Mn_{1-x} S$ ($M = Cu, Cr$)

© А.М. Воротинов¹, Г.М. Абрамова¹, В.В. Соколов², О.В. Воротинова³

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

² Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Новосибирск, Россия

³ Сибирский федеральный университет,
Красноярск, Россия

E-mail: sasa@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 3 апреля 2012 г.)

Методом электронного парамагнитного резонанса исследовался катион-замещенный моносulfид марганца $M_x Mn_{1-x} S$ ($M = Cu, Cr$). Температурные и концентрационные зависимости ширины и формы линии магнитного резонанса рассмотрены с использованием метода моментов Ван-Флека. Показано, что при замещении ионов Mn^{2+} ионами меди и хрома происходит изменение эффективного обменного взаимодействия в системе, существенно влияющее на спектры магнитного резонанса.

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.

Моносulfид марганца MnS с температурой Нееля 150 К относится к диэлектрикам Мотта [1] и является удобной модельной системой для исследования влияния замещения ионов Mn^{2+} другими ионами ряда 3d-металлов. Интерес к таким исследованиям обусловлен, с одной стороны, возможностью подобного замещения без изменения кристаллической структуры исходного компонента в достаточно широком интервале концентраций (до $x = 0.3$). С другой стороны, появляется возможность управлять такими интересными свойствами моносulfида марганца, как колоссальная магнитострикция и переход металл-диэлектрик [2-4].

Исследованию поликристаллических sulfидов системы $Cr_x Mn_{1-x} S$, синтезированных на основе моносulfида марганца, посвящены работы [5-8].

Sulfиды системы $Cu_x Mn_{1-x} S$ изучены слабо [3]. Как правило, кубическую фазу (альфа) моносulfида марганца сопоставляют с монооксидом марганца MnO ($Fm-3m$, NaCl). В отличие от MnO , монооксид меди CuO (d^9) [9] имеет моноклинную структуру, которая представляет собой искаженный вариант кубической NaCl решетки, в которой кристаллизуются моносulfид и монооксид марганца. Предполагается, что ион меди Cu^{2+} вызывает искажение NaCl структуры благодаря эффекту Яна-Теллера.

Несмотря на растущий интерес к чистым и замещенным моносulfидам марганца, магнитные и, в особенности, резонансные свойства составов $Mn_{1-x} M_x S$ ($M = Cu, Cr$) остаются слабоизученными.

В настоящей работе приводится исследование монокристаллов $M_x Mn_{1-x} S$ ($M = Cu, Cr$) методом магнитного резонанса с целью выяснения влияния замещения ионами Cr^{2+} и ян-теллеровскими ионами Cu^{2+} на физические свойства и состояние Мотта в моносulfиде марганца.

2. Технология синтеза

Технология синтеза образцов и методы аттестации кристаллической структуры $Me_x Mn_{1-x} S$ ($Me = Cr, Cu$ $0 \leq x \leq 0.29$) подробно описаны в работах [2,3]. Структурные свойства поликристаллических и монокристаллических образцов исследованы на дифрактометрах класса ДРОН в $Cu-K\alpha$ -излучении и D8-ADVANCE ($Cu-K\alpha$ -излучение, $\theta-2\theta$ -сканирование) с использованием линейного детектора VANTEC. Шаг сканирования по углу 2θ равен 0.016° , экспозиция 0.3 секунд на шаг. Согласно [2,3], область формирования ($0 < x < X_c$) гомогенного твердого раствора $Me_x Mn_{1-x} S$ с кубической структурой NaCl зависит от числа d -электронов катиона замещения. В данной работе представлены только образцы с составами $x < X_c$.

Для исследования резонансных свойств sulfидов $Cu_x Mn_{1-x} S$ использовались монокристаллические образцы с составами $x = 0.01, 0.07, 0.15$. Вещества представляли собой однородные твердые растворы $Cu_x Mn_{1-x} S$ с кубической структурой матрицы MnS , при увеличении степени замещения параметр кубической решетки уменьшался от 5.224 \AA ($x = 0$) до 5.214 \AA ($x = 0.15$).

Для исследования влияния катионного замещения в системе $Cr_x Mn_{1-x} S$ на резонансные свойства исполь-

зовались монокристаллические образцы с составами $x = 0.1, 0.29$. Рентгенограммы образцов были характерны для NaCl структуры моносulfида марганца, кубическая симметрия $Fm-3m$. С ростом степени катионного замещения и формирования твердого раствора $Cr_xMn_{1-x}S$ наблюдалось сжатие решетки в соответствии с ожидаемым ее поведением при замещении двухвалентных ионов марганца на двухвалентные ионы Cr^{+2} в октаэдрических позициях. Так, параметр решетки монокристалла $Cr_xMn_{1-x}S$ с $x = 0.29$ составлял $a = 5.17 \text{ \AA}$ и был близок к ожидаемому значению $a = 5.172 \text{ \AA}$ для данного состава твердого раствора.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Спектры магнитного резонанса снимались на спектрометре Elexsys E580, работающем в X-диапазоне в температурном интервале 100–300 К. Исследовались температурные зависимости ширины и формы линии поглощения при произвольной ориентации внешнего магнитного поля от типа замещающего иона и его концентрации. На рис. 1 представлены зависимости формы линии магнитного резонанса образцов $Cr_xMn_{1-x}S$ и $Cu_xMn_{1-x}S$ при комнатной температуре.

Во всем температурном диапазоне и для всех составов наблюдалась одиночная симметричная линия магнитного резонанса.

Форма линии чистого MnS близка к лоренцевой. Обнаружено, что при замещении, независимо от типа замещающего иона, форма линии отклоняется от лоренцевой и приближается к гауссовой форме. Причем, это

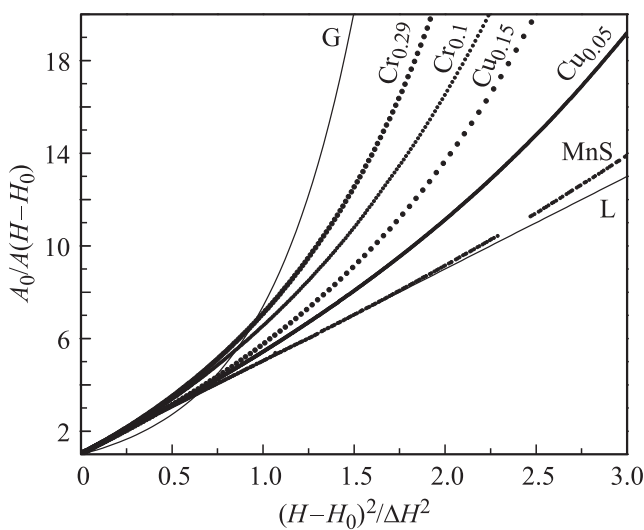


Рис. 1. Изменение формы линии магнитного резонанса в зависимости от типа и концентрации замещающего иона. L и G — форма линии Лоренца и Гаусса соответственно, H_0 , A_0 и ΔH — резонансное поле, максимальная амплитуда линии и ширина линии соответственно.

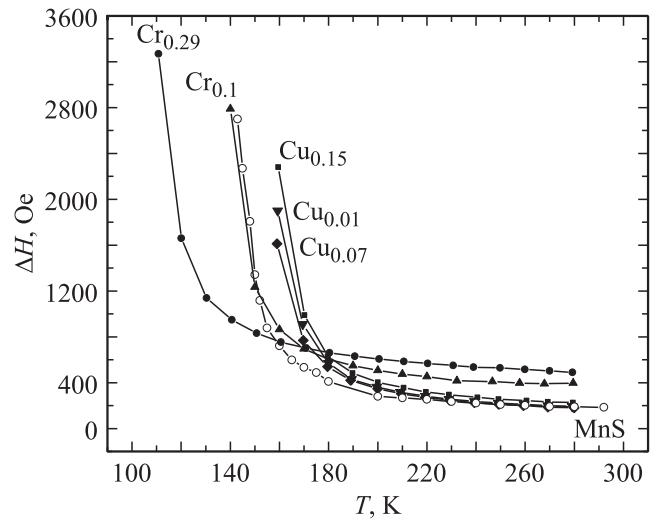


Рис. 2. Температурные зависимости ширины линии магнитного резонанса для замещенных образцов и чистого MnS.

отклонение проявляется сильнее при замещении ионов марганца ионами хрома, нежели ионами меди.

Температурная зависимость ширины линий образцов с хромом и медью показана на рис. 2. Обращает на себя внимание тот факт, что при увеличении концентрации ионов меди до 0.15 ширина линии при комнатной температуре остается неизменной, тогда как для соединений с ионами хрома она монотонно возрастает с увеличением их концентрации. Температура Нееля для образцов с медью, по данным магнитного резонанса, увеличивается по сравнению с чистым MnS (150 К) до 160 К и, таким образом, практически не зависит от концентрации. В то же время для составов с хромом она уменьшается до 110 К для $x = 0.29$.

Анализ изменения ширины линии магнитного резонанса с ростом концентрации и в зависимости от типа замещающего иона удобно провести с использованием метода моментов [10].

Начнем рассмотрение с незамещенного MnS. В случае только диполь-дипольного взаимодействия второй момент поликристаллического образца есть [10]

$$M_2 = 208.14 \frac{1}{a^6} \frac{g^4 \mu^4}{3h^2} S(S+1), \quad (1)$$

где a — постоянная решетки, g — значение g -фактора, μ — магнетон Бора, h — постоянная Планка и S — спин иона. Полученное таким образом значение второго момента составляет $M_2 = 10.27 \cdot 10^6 \text{ Oe}^2$. Понятно, что для монокристаллического образца данная величина будет зависеть от ориентации внешнего магнитного поля. Как показывают вычисления [10], для кубической гранецентрированной решетки этот разброс составляет порядка 10%. В случае наличия обменного взаимодействия, как показано в работах Кубо и Томиты, величина ширины линии магнитного резонанса и второй момент

связаны соотношением [11,12]

$$\Delta H = M_2 / \langle J \rangle, \quad (2)$$

где $\langle J \rangle$ — величина среднего обменного взаимодействия в системе. Используя экспериментальную ширину линии при комнатной температуре для MnS и вычисленный второй момент, получаем значение $|\langle J \rangle| = 7.4$ К. Величины обменных взаимодействий для MnS также можно получить с помощью метода молекулярного поля, подробно описанного в [13]. Используя значения парамагнитной температуры Кюри $\theta = -465$ К [13] и температуру Нееля $T_N = 154$ К [13], имеем величины обменных взаимодействий для первых и вторых соседей $J_1 = -5.3$ К и $J_2 = -4.3$ К соответственно. Отсюда (с учетом количества ближайших соседей) $|\langle J \rangle| = 5$ К, что достаточно хорошо согласуется с величиной, полученной из (2).

Для экспериментального определения второго момента чистого соединения MnS, форма линии магнитного резонанса которого близка к лоренцевой, возникает необходимость прописывать крылья линии поглощения для увеличения точности. В нашем эксперименте второй момент определялся при развертке поля до $6H_0$, где H_0 — резонансное поле

$$M_2 = \frac{\int (H - H_0)^2 f(H) dH}{\int f(H) dH},$$

где $f(H)$ — лоренцева функция формы линии.

Как показывают оценки, ошибка в этом случае составляет порядка 10%. Экспериментально определенный таким образом второй момент равен $M_2 = 3 \cdot 10^6$ Ое².

Теоретический расчет второго момента для образцов с замещением ионами хрома и меди достаточно сложно произвести. Связано это с тем обстоятельством, что, во-первых, функция формы линии магнитного резонанса является промежуточной между гауссовой и лоренцевой. Это свидетельствует о том, что линия резонанса становится неоднородно уширенной. Во-вторых, при наличии в образце ионов разного сорта, обменное взаимодействие между ними дает вклад во второй момент. При этом, ввиду близости значений g -факторов разнородных ионов ($g_{Cu} \approx 2.1$, $g_{Cr} \approx 2$, $g_{Mn} \approx 2$ [11]), линия не разрешается.

Тем не менее, из концентрационной зависимости ширины линии можно сделать определенные выводы. Понятно, что добавление ионов другого сорта в чистое соединение MnS в любом случае должно приводить к увеличению вклада во второй момент (а следовательно, и в ширину линии магнитного резонанса) диполь-дипольного взаимодействия. Связано это с различием g -факторов и спинов разнородных ионов, а также монотонным уменьшением постоянной решетки при увеличении концентрации ионов хрома или меди.

Данная ситуация наблюдается в соединениях $Cr_x Mn_{1-x} S$, где ширина линии магнитного резонанса при комнатной температуре растет от $\Delta H(x=0) = 180$ Ое

до $\Delta H(x=0.29) = 490$ Ое (см. рис. 2). Подобное поведение, а также уменьшение температуры Нееля от $T_N(x=0) = 150$ К до $T_N(x=0.29) = 110$ К (см. рис. 2) свидетельствуют о том, что при замещении ионов Mn ионами Cr величина эффективного обменного взаимодействия в системе $Cr_x Mn_{1-x} S$ уменьшается с ростом концентрации x .

Обратная ситуация наблюдается при допировании соединения MnS ионами меди. Хотя форма линии в $Cu_x Mn_{1-x} S$ с ростом концентрации ионов меди отклоняется от лоренцевой, это изменение происходит существенно слабее, чем в $Cr_x Mn_{1-x} S$ (см. рис. 1). Кроме того, ширина линии при комнатной температуре остается практически постоянной для $0 < x < 0.15$. Данный факт, а также небольшой рост температуры Нееля (см. рис. 2) говорят в пользу того, что при замещении ионов Mn ионами Cu величина эффективного обменного взаимодействия в системе $Cu_x Mn_{1-x} S$ увеличивается с ростом концентрации x .

4. Заключение

Проведены исследования температурного поведения ширины линии и концентрационной зависимости формы линии магнитного резонанса катион-замещенных соединений моносульфида марганца. Показано, что независимо от типа замещающего иона (Cr^{2+} или Cu^{2+}) форма линии магнитного резонанса отклоняется от лоренцевой и становится промежуточной между лоренцевой и гауссовой. Степень отклонения увеличивается с ростом концентрации замещающих ионов. Данный факт свидетельствует о наличии неоднородного уширения в образце. С другой стороны, изменение ширины линии магнитного резонанса в зависимости от типа замещающих ионов ведет себя по-разному. Показано, что замещение ионов марганца ионами меди приводит к увеличению эффективного обменного взаимодействия в системе и усилению эффекта обменного сужения. В противоположность этому, добавление ионов хрома в систему приводит к уменьшению эффективного обменного взаимодействия и, как следствие, значительному изменению формы линии магнитного резонанса, увеличению ее ширины при комнатной температуре и уменьшению температуры Нееля.

Список литературы

- [1] Г.В. Лосева, С.Г. Овчинников, Г.А. Петраковский. Переход металл-диэлектрик в сульфидах 3d-металлов. Наука, Новосибирск (1983). 183 с.
- [2] Г.М. Абрамова, Г.А. Петраковский, В.В. Соколов, Д.А. Великанов, А.М. Воротынов, А.Ф. Бовина, А.А. Амиров, А.М. Алиев, Л.Н. Ханов, Г.С. Патрин. ФТТ **54**, 3, 500 (2012).
- [3] Г.М. Абрамова, Г.А. Петраковский, Д.А. Великанов, А.М. Воротынов, М.С. Молокеев, Е. Мита, В.В. Соколов, Г.С. Патрин. ФТТ **54**, 2, 277 (2012).

- [4] Г.М. Абрамова, Г.А. Петраковский, В.В. Соколов. Патент на изобретение № 2435734. Приоритет от 1 февраля 2010 г.
- [5] P. Burllet. Le titre de docteurs-sciences physiques. De L'Université de Grenoble (1968).
- [6] L.I. Ryabinkina, G.V. Loseva. Phys. Status. Solidi. A **80**, k179 (1983).
- [7] Г.А. Петраковский, Л.И. Рябинкина, С.А. Аплеснин, Г.М. Абрамова, А.Д. Великанов, А.Д. Балаев, А.Ф. Бовина. ФТТ **41**, 9, 1660 (1999).
- [8] Г.А. Петраковский, Л.И. Рябинкина, Г.М. Абрамова, Д.А. Балаев, А.Д. Балаев, А.Ф. Бовина. Письма в ЖЭТФ **72**, 2, 99 (2000).
- [9] S. Abrink, A. Waskowska. J. Phys.: Condens. Matter **3**, 8175 (1991).
- [10] А. Лёше. Ядерная индукция. Иностран. лит. М. (1963). 684 с.
- [11] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс соединений промежуточных групп. Наука. М. (1972). 672 с.
- [12] R. Kubo, K.J. Tomita. J. Phys. Soc. Japan **9**, 888 (1954).
- [13] Дж. Смарт. Эффективное поле в теории магнетизма. Мир, М. (1968). 271 с. [J.S. Smart. Effective Field theories of Magnetism. W.B. Saunders Company, Philadelphia-London (1966).]