

Фазовые переходы и колоссальное магнитосопротивление в слоистых дисульфидах $\text{CuV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{S}_2$

Г. М. Абрамова¹⁾, Г. А. Петраковский, А. М. Воротинов, Д. А. Великанов, Н. И. Киселев, А. Ф. Бовина,
Р. Шимчак⁺, Р. Ф. Альмухаметов*

Институт физики им. Л. В. Киренского Сибирского отд. РАН, 660036 Красноярск, Россия

⁺ Институт физики, 02-668 Варшава, Польша

* Башкирский государственный университет, 450074 Уфа, Россия

Поступила в редакцию 23 декабря 2005 г.

Синтезированы новые вещества $\text{CuV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{S}_2$, в которых при изменении температуры наблюдаются колоссальное магнитосопротивление ($T_C = 95$ К, $\delta_H = -60\%$, $H = 7$ кЭ) и последовательность фазовых переходов с изменением типа проводимости и магнитного порядка. Обнаруженное изменение магнитных и электрических свойств соединений $\text{CuV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{S}_2$ может быть следствием своеобразного расслоения на $\text{Cu}^+\text{Cr}^{3+}\text{S}_2$ и $\text{Cu}^{2+}\text{Cr}^{2+}\text{S}_2$ и изменения концентрационного соотношения этих электронных фаз в объеме вещества.

PACS: 64.70.Kb, 75.47.Gk

1. Введение. Поиск и исследование новых материалов с особыми магнитными и электрическими свойствами является одним из приоритетных направлений развития физики магнетизма и твердого тела. Опыт изучения оксидных [1] и сульфидных [2, 3] твердых растворов 3d-металлов свидетельствует, что одним из эффективных методов разработки и синтеза веществ с качественно новыми физико-техническими параметрами является метод направленного катион-анионного замещения. В этом подходе важен выбор материала-матрицы, на основе которого синтезируются твердые растворы. Накопленные к настоящему времени экспериментальные результаты позволяют сделать вывод, что взаимосвязь магнитных и электрических свойств наиболее выражена в твердых растворах, синтезированных на основе “слоистых” структур, представляющих собой чередование плоскостей катионов и анионов. Подобная кристаллическая структура характерна для манганитов [1], халькогенидов европия EuX и марганца MnX , где $X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ [2, 4], моносульфидов и дисульфидов 3d-металлов [2, 5, 6]. Магнитные свойства этих соединений, представляющих разные кристаллографические группы, определяются особым типом магнитного упорядочения: атомные магнитные моменты катионов упорядочены ферромагнитно в выделенных слоях и антиферромагнитно – между слоями. Если исходная антиферромагнитная матрица такого типа является полупроводником или диэлектриком, то в ре-

зультате катионного замещения можно получить ряд твердых растворов, свойства которых с ростом степени замещения изменяются от антиферромагнитного диэлектрика до ферромагнитного полупроводника и металла [2, 3]. Детальный процесс влияния катионного замещения на электрические свойства трехмерных диэлектриков описывается в рамках теории перколяции [7]. Механизмы спин-зависимого электронного транспорта и взаимосвязи магнитных и электрических свойств твердых растворов магнитных полупроводников до сих пор являются предметом обсуждения. В связи с этим представлялось целесообразным проведение исследований, направленных на выяснение закономерностей проявления перколяционных и спин-зависимых эффектов в “слоистых” магнетиках, кристаллическая структура и химическая связь которых предполагают выраженность квазидвумерных свойств.

Известно [8, 9], что слоистый дисульфид хрома-меди CuCrS_2 является антиферромагнетиком с температурой Нееля $T_N = 40$ К, имеющим упорядочение магнитных моментов атомов, аналогичное манганитам, халькогенидам европия и марганца. Ромбоэдрическая решетка дисульфида хрома-меди (структурный тип $\alpha\text{-NaFeO}_2$) является производной от структуры NaCl и имеет пространственную группу $R\bar{3}m$ [5, 6, 8]. Ромбоэдрическое искажение решетки NaCl в дисульфиде CuCrS_2 можно представить как результат упорядочения атомов меди и хрома в чередующихся плоскостях (111). При этом ионы хрома имеют октаэдрическую симметрию подоб-

¹⁾e-mail: ovm@online.ru

но ионам марганца в оксидах и сульфидах марганца, а ионы меди занимают тетраэдрические позиции. Особый интерес к дисульфиду CuCrS_2 вызван тем, что данное соединение относится к слоистым интеркалированным веществам, в которых наряду с ионно-ковалентными связями важную роль играет слабая (ван-дер-ваальсова) связь [5, 8]. CuCrS_2 рассматривается [9] как квазидвумерный антиферромагнетик, магнитные свойства которого определяются ферромагнитным упорядочением магнитных моментов трехвалентных ионов хрома в чередующихся тройных слоях CrS_2 и их антиферромагнитным упорядочением между слоями $\text{CrS}_2\text{-Cu-CrS}_2$. В данной работе представлены результаты исследования структурных, электрических, магнитоэлектрических, магнитных и резонансных свойств катионзамещенных дисульфидов $\text{CuV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{S}_2$.

2. Техника эксперимента. Экспериментальные исследования выполнены на поликристаллических образцах $\text{CuV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{S}_2$ с составами $0 \leq x \leq 0.25$. Образцы синтезированы из чистых элементов путем твердофазной реакции в вакуумированных кварцевых ампулах при 1000°C . Рентгеноструктурный анализ выполнен на дифрактометре ДРОН-ЗМ в $\text{Cu-K}\alpha$ -излучении при температурах 120–300 К. Удельное электросопротивление измерено в диапазоне 77–300 К в поперечных магнитных полях H до 10 кЭ. Измерения намагниченности проведены на СКВИД-магнитометре в интервале температур 4.2–270 К в магнитных полях до 1 кЭ. Спектры электронного спинового резонанса измерены в диапазоне 4.2–250 К на частоте 9,247 ГГц.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, синтезированные вещества $\text{CuV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{S}_2$ с составами $0 \leq x \leq 0.15$ являются однофазными твердыми растворами и имеют структуру, типичную для CuCrS_2 (пространственная группа $R\bar{3}m$, ромбоэдрическая решетка типа $\alpha\text{-NaFeO}_2$). На рентгенограммах образцов с составами $x = 0.2$ и 0.25 дополнительно наблюдаются слабые линии, соответствующие фазе Cu_3VS_4 . Этот факт указывает, что область существования однородных твердых растворов в системе $\text{CuV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{S}_2$ достаточно узка и соответствует $0 \leq x \leq 0.2$.

На рис.1 представлены температурные зависимости магнитной восприимчивости образцов $\text{CuV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{S}_2$. Измерения проведены в магнитном поле 50 Э на образцах, охлажденных до 4.2 К в нулевом магнитном поле. Температура Нееля для дисульфида хрома-меди CuCrS_2 составляет $T_N = 40$ К (рис.1, кривая 1). В твердых растворах

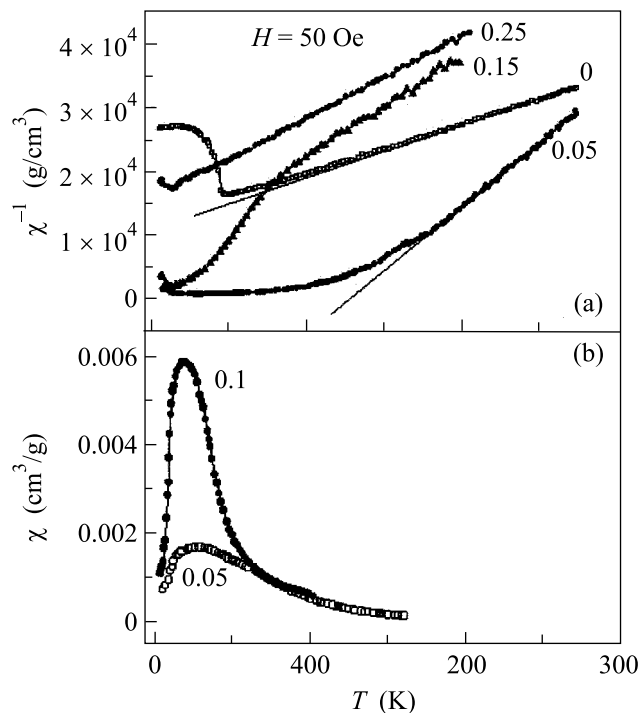


Рис.1. Температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости (а), магнитной восприимчивости (б) для $\text{CuV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{S}_2$. Около кривых указаны значения x

$\text{CuV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{S}_2$ при увеличении x температура магнитного перехода T_{max} , при которой наблюдается максимум магнитной восприимчивости в слабых магнитных полях, понижается до 11 К ($x = 0.25$, рис.1, кривая 4). Величина магнитной восприимчивости χ_{max} при увеличении степени катионного замещения в интервале $0 \leq x \leq 0.1$ возрастает на два порядка от $6.2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3/\text{г}$ ($x = 0$) до $4.2 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{г}$ ($x = 0.1$). Для интервала составов $0.1 \leq x \leq 0.25$ восприимчивость χ_{max} понижается, и для $x \sim 0.25$ ($5.8 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3/\text{г}$) она сравнима с величиной магнитной восприимчивости, характерной для $x = 0$. Поведение обратной магнитной восприимчивости образцов $\text{CuV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{S}_2$ в высокотемпературной области можно описать законом Кюри–Вейсса. Парамагнитная температура Кюри при изменении состава образцов дважды меняет знак. Она имеет отрицательные значения для $x \sim 0$ ($\Theta = -148$ К), положительные значения для составов $x \sim 0.05$ ($\Theta = 120$ К) и вновь принимает отрицательные значения для $0.1 \leq x \leq 0.25$. В низкотемпературной фазе при 4.2 К в веществах ($0.05 \leq x \leq 0.1$) с высокими величинами магнитной восприимчивости наблюдается полевой гистерезис намагниченности (вставка рис.2б, $x = 0.1$), характерный для

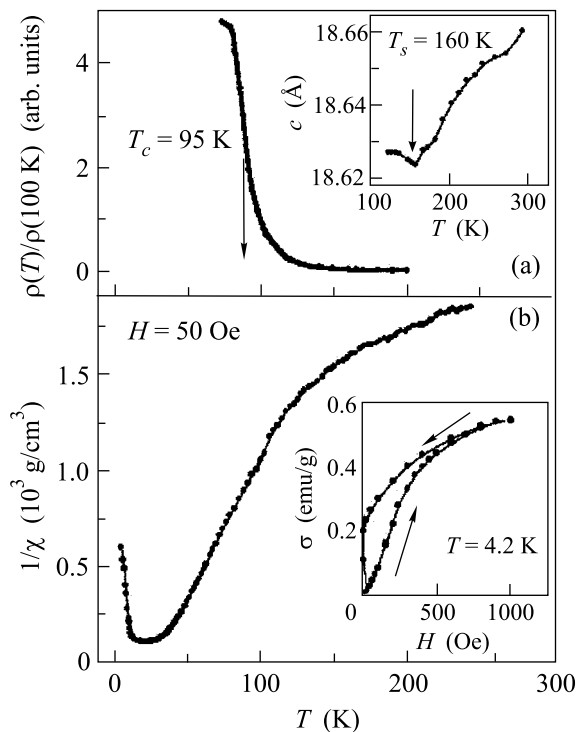


Рис.2. Температурные зависимости электросопротивления (а), параметра решетки (вставка), обратной магнитной восприимчивости (б) для $\text{CuV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{S}_2$ ($x = 0.1$). Вставка: полевая зависимость намагниченности при 4.2 К

ферромагнитных и ферримагнитных соединений. Результаты исследования магнитных свойств свидетельствуют, что при катионном замещении в системе $\text{CuV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{S}_2$ происходит изменение типа магнитного порядка подобно тому, как это наблюдается в катион-замещенных оксидах и халькогенидах марганца.

В результате экспериментального исследования электрических свойств установлено, что дисульфид хрома-меди (состав $x = 0$) при $T_C = 110\text{ K}$ претерпевает электронный переход, который сопровождается изменением валентности ионов хрома и меди [10]. Подобного типа электронный переход обнаружен и в катион-замещенных образцах $\text{CuV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{S}_2$. Для иллюстрации этого факта на рис.2 представлены температурные зависимости удельного электросопротивления и обратной магнитной восприимчивости для состава $x = 0.1$. На вставке рис.2а показана температурная зависимость параметра решетки $C(T)$, свидетельствующая о наличии изменений в кристаллической структуре, предшествующих ($T_S = 160\text{ K}$) электронному переходу ($T_C = 95\text{ K}$). Установлено, что в интервале температур ниже 100 K магнитные свойства образцов зависят от

термомангнитной предыстории. Температура магнитного перехода для состава $x = 0.1$ составляет $T_{\text{max}} = 20\text{ K}$. На рис.3а представлены температурные зависимости магнитосопротивления для дисульфида

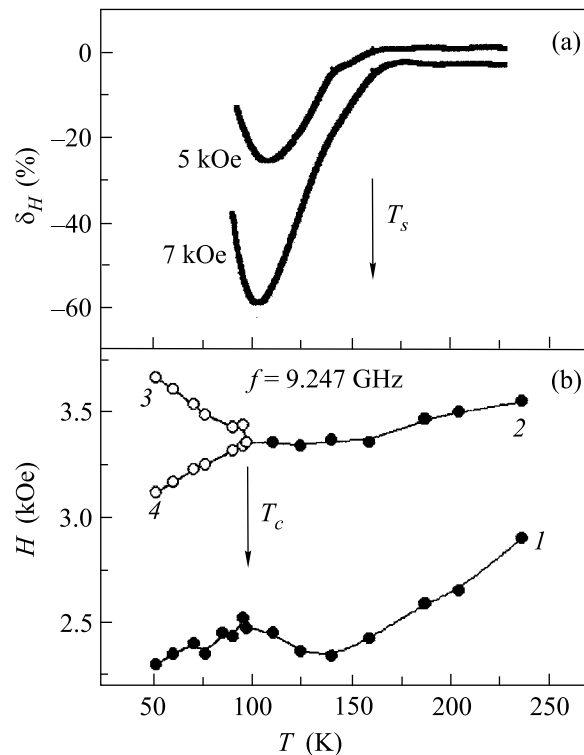


Рис.3. Температурные зависимости магнитосопротивления (а) и резонансного поля (б) для дисульфида $\text{CuV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{S}_2$ с составом $x \sim 0.1$

фиды $\text{CuV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{S}_2$ ($x \sim 0.1$). Видно, что в области температур $T \sim T_C$ наблюдается отрицательное магнитосопротивление, максимальная величина которого $\delta_H = (\rho_H - \rho_0)/\rho_H$ в поле 7 кЭ составляет -60% . На рис.3б представлены температурные зависимости резонансного поля линий поглощения, наблюдаемых в спектре электронного спинового резонанса образцов $\text{CuV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{S}_2$ ($x \sim 0.1$). Установлено, что спектр магнитного резонанса этих соединений подобен спектру стехиометричного дисульфида CuCrS_2 , наблюдаемому при $T \leq T_C = 110\text{ K}$ [10], и содержит две линии поглощения с величинами g -фактора, характерными для двухвалентных ионов меди ($g_1 = 2.4$) и хрома ($g_2 = 1.9$). В окрестности электронного перехода $T_C \sim 95\text{ K}$ в спектре магнитного резонанса появляются линии 3 и 4, указывающие на изменение магнитного и электронного состояний вещества.

Ранее предполагалось [9], что электронная конфигурация дисульфида хрома-меди соответствует

$\text{Cu}^+\text{Cr}^{3+}\text{S}_2^{4-}$. Проведенные нами исследования [10] показали, что электронный переход в области $T_C = 110\text{ К}$ в CuCrS_2 сопровождается аномалиями электрических, магнитных и резонансных свойств, указывающими на изменение валентности 3d-ионов и сосуществование двух магнитно-разных фаз $\text{Cu}^+\text{Cr}^{3+}\text{S}_2^{4-}$ ($S_{\text{tot}} = 3/2$) и $\text{Cu}^{2+}\text{Cr}^{2+}\text{S}_2^{4-}$ ($S_{\text{tot}} = 5/2$). Присутствие одновалентной и двухвалентной меди в оксидных и халькогенидных соединениях меди не является уникальной ситуацией, однако механизм этого сосуществования ранее детально не изучался. Возможной причиной сосуществования магнитно-разных фаз в сульфидах меди может быть близость величин электронного сродства ионов серы (2.15 эВ) и меди (2.4 эВ). Результаты резонансных исследований $\text{CuV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{S}_2$ ($x = 0.1$) можно объяснить, если предположить, что катионное замещение стабилизирует фазу $\text{Cu}^{2+}\text{Cr}^{2+}\text{S}_2^{4-}$ ($S_{\text{tot}} = 5/2$) и приводит к увеличению концентрации двухвалентных ионов меди и хрома. Обнаруженное изменение магнитных и электрических свойств соединений $\text{CuV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{S}_2$, возникающее при изменении температуры, состава и магнитного поля, может быть следствием своеобразного фазового расслоения на $\text{Cu}^+\text{Cr}^{3+}\text{S}_2^{4-}$ и $\text{Cu}^{2+}\text{Cr}^{2+}\text{S}_2^{4-}$ и изменения концентрационного соотношения этих электронных фаз в объеме вещества.

Таким образом, результаты экспериментального исследования показали, что в системе сульфидов $\text{CuV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{S}_2$, синтезированных на основе слоистого интеркалированного антиферромагнетика CuCrS_2 , при изменении степени катионного замещения происходит изменение типа магнитного порядка. При понижении температуры вещества ($x \sim 0.1$) претерпе-

вают последовательность фазовых переходов: структурный переход при $T_S = 160\text{ К}$, электронный переход при $T_C \sim 95\text{ К}$, магнитный переход при $T_{\text{max}} = 20\text{ К}$. Колоссальное магнитосопротивление наблюдается при температурах ниже 160 К и достигает значения -60% в магнитном поле 7 кЭ в области электронного перехода $T_C \sim 95\text{ К}$.

Работа частично поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований БРФФИ (# 04-02-81018Be12004a)

1. É. L. Nagaev, Usp. Fiz. Nauk. **166**, 833 (1996) [Phys. Usp. **39**, 781 (1996)].
2. Г. В. Лосева, С. Г. Овчинников, Г. А. Петраковский, *Переход металл-диэлектрик в сульфидах 3d-металлов*, Новосибирск: Наука, 1983.
3. Г. А. Петраковский, Л. И. Рябинкина, Г. М. Абрамова и др., Письма в ЖЭТФ **72**, 99 (2000).
4. З. Метфессель, Д. Маттис, *Магнитные полупроводники*, М.: Мир, 1972.
5. J. A. Wilson and A. D. Yoffe, Adv. Phys. **18**, 73, 193 (1969).
6. J. Rouxel, A. Meershaut, and G. A. Wieggers, J. Aloys Comp. **229**, 144 (1995).
7. Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос, *Электронные свойства легированных полупроводников*, М.: Наука, 1979.
8. К. Г. Никифоров, *Многокомпонентные магнитные полупроводники*, Калуга: Издательство КГПУ им. К. Э. Циолковского, 2000.
9. P. F. Bongers, C. F. van Bruggen, J. Koopstra, and W. P. A. M. Omlloo, J. Phys. Chem. Solids. **29**, 977 (1968).
10. Г. М. Абрамова, А. М. Воротынов, Г. А. Петраковский и др., ФТТ **46**, 2151 (2004).