

МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В СТРУКТУРЕ Cu–Cr–S

А. М. Воротынов^{a*}, Г. М. Абрамова^a, А. И. Панкрац^{a,b}, Г. А. Петраковский^a,
С. М. Жарков^{a,b}, Г. М. Зеер^b, В. И. Тугаринов^a, М. В. Раутский^a, В. В. Соколов^c

^a Институт физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук
660036, Красноярск, Россия

^b Сибирский федеральный университет
660041, Красноярск, Россия

^c Институт неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук
630090, Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 29 апреля 2013 г.

Методами магнитного резонанса и растровой электронной микроскопии исследована слоистая структура состава Cu–Cr–S, состоящая из монокристаллических слоев CuCrS_2 и внедренных в них тонких пластин фазы CuCr_2S_4 . Определены температура Кюри и намагниченность насыщения шпинельной фазы исследуемых образцов. Сделана оценка толщины слоев фазы CuCr_2S_4 . Установлена зависимость топологии выращиваемых кристаллов от условий синтеза. Предложена интерпретация аномального поведения интенсивности магнитостатических колебаний.

DOI: 10.7868/S0044451013110126

1. ВВЕДЕНИЕ

Поиск и исследование новых материалов с особыми магнитными и электрическими свойствами является одним из приоритетных направлений развития физики магнетизма и твердого тела. Накопленные к настоящему времени экспериментальные результаты позволяют сделать вывод о том, что взаимосвязь магнитных и электрических свойств наиболее выражена в «слоистых» структурах, представляющих собой чередование плоскостей анионов и катионов. Подобная кристаллическая структура характерна для моносульфидов и дисульфидов $3d$ -металлов [1, 2].

Известно, что слоистый дисульфид хрома–меди CuCrS_2 является антиферромагнетиком с температурой Нееля $T_N = 40$ К, имеющим упорядочение магнитных моментов, 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 $R3m$ [3]. 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 [1, 3]. Соединение CuCrS_2 рассматривается [4] 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 $\text{CrS}_2\text{–Cu–CrS}_2$. Как показали дальнейшие исследования [5], магнитная структура CuCrS_2 оказалась сложнее, чем предполагалось в первых работах.

При комнатной температуре CuCrS_2 является парамагнитным электрон-ионным полупроводником, при 670 К он претерпевает суперионный переход проводник–полупроводник [6], при 110 К — электронный переход [7], а при 37 К — переход в антиферромагнитное состояние [8, 9].

Перспективными матрицами для создания новых многослойных материалов могут быть квазидвумерные слоистые структуры, которые представляют собой трехмерные кристаллы с сильной анизотропией химических связей. Использование различных технологий выращивания таких кристаллов позволяет получить мультислойные (магнитные/немагнитные, диэлектрик/металл) структуры.

*E-mail: sasa@iph.krasn.ru

Ранее [10] установлено, что физические свойства дисульфида хрома–меди существенно зависят от технологии приготовления образцов. В частности, поликристаллические образцы являются однофазными и имеют ромбоэдрическую структуру, типичную для CuCr_2S_2 , в то время как монокристаллы [11] могут содержать дополнительную фазу шпинели CuCr_2S_4 .

В настоящей работе представлены результаты исследования магнитного резонанса образцов, представляющих собой монокристаллические слои (плоскости) CuCr_2S_2 и тонкие пластины фазы CuCr_2S_4 .

2. ПРИГОТОВЛЕНИЕ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ОБРАЗЦОВ

Монокристаллы синтезированы из поликристаллического порошка CuCr_2S_2 , дифрактограмма которого представлена на рис. 1 в сопоставлении с дифрактограммой из структурного банка данных.

Кристаллическая структура поликристаллов соответствует литературным данным для CuCr_2S_2 . Параметры ромбоэдрической решетки (пространственная группа $R3m$): $a = 3.485 \text{ \AA}$, $c = 18.70 \text{ \AA}$. Сопутствующих фаз не обнаружено в пределах погрешности метода.

Для выращивания монокристаллов дисульфида хрома меди CuCr_2S_2 использовался метод химических транспортных реакций, в качестве переносчика использовался йод. Синтез осуществлялся из предварительно синтезированного поликристаллического порошка CuCr_2S_2 , который загружался в кварцевую ампулу, вдоль ампулы создавался температур-

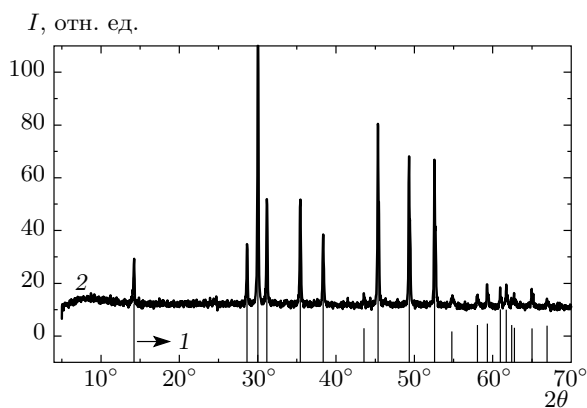


Рис. 1. Рентгенограммы поликристаллического дисульфида хрома меди при 300 К (1 — табличные данные, 2 — эксперимент)

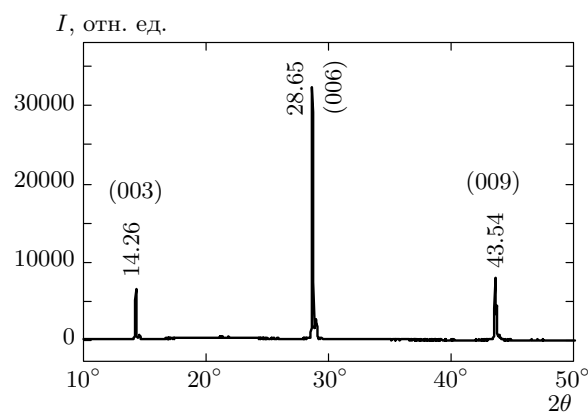


Рис. 2. Рентгенограмма пластинки монокристалла дисульфида хрома меди при 300 К

ный градиент. Геометрические размеры ампул: диаметр 20 мм, длина 160–180 мм, объем 50–56 см³. Загрузка порошка дисульфида меди–хрома составляла около 1 г. Концентрация йода в различных опытах менялась в пределах 1.5–7 мг/см³. Температура горячей зоны 1050 °С, холодный конец ампулы находился в зоне печи при 750–800 °С. Проведено пять опытов длительностью процесса не менее 30 дней каждый. Были выращены тонкие пластинчатые кристаллы размером до 5–10 мм в поперечнике и около 0.2 мм толщиной.

На рис. 2 показана рентгенограмма, измеренная на пластинке монокристалла дисульфида хрома меди. На рентгенограмме наблюдаются линии, характерные для ромбоэдрической структуры CuCr_2S_2 и позволяющие сделать вывод о том, что плоскость роста кристалла соответствует плоскости (001). Это согласуется с ранее опубликованными данными [11]. Фаз йода не обнаружено. В отличие от данных работы [11], в кристаллах, выращенных описанным методом, на рентгенограммах, полученных от поверхности монокристаллической пластины, рефлексов шпинельной фазы не обнаружено. Однако на порошках, приготовленных методом измельчения выращенных монокристаллических пластин, на рентгенограммах дополнительно наблюдалось наличие одной линии (отражение (110)), которую можно отнести к фазе шпинели, так же как в работе [11]. Отсутствие линий, относящихся к фазе шпинели, на рентгенограмме, полученной от поверхности монокристаллической пластины, может объясняться отсутствием фазы шпинели как на поверхности пластины, так и вблизи нее.

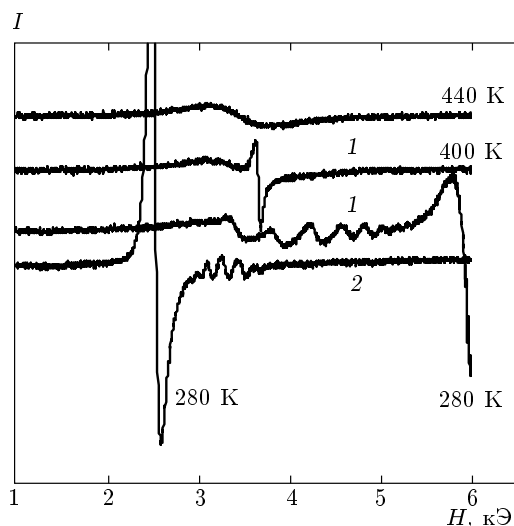


Рис. 3. Температурная эволюция спектров магнитного резонанса. Спектры 1 и 2 соответствуют ориентациям внешнего магнитного поля перпендикулярно и параллельно плоскости пластины образца

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры магнитного резонанса снимались на спектрометре Bruker Elexsys E580, работающем в X-диапазоне при температурах $100 \text{ K} \leq T \leq 440 \text{ K}$. Исследовались температурные и угловые зависимости ширины линии и резонансного поля.

Температурная эволюция спектров магнитного резонанса показана на рис. 3. При температурах выше 420 K в парамагнитной фазе наблюдается одиночная линия лоренцевой формы с параметрами $H_{res} = 3430 \text{ Э}$, $g = 1.99$ и $\Delta H = 690 \text{ Э}$, соответствующая парамагнитному резонансу в образце. Ширина линии (рис. 4), равная примерно 700 Э при $T = 440 \text{ K}$, при понижении температуры увеличивается благодаря росту критических флуктуаций. Одновременно наблюдается появление второй линии ($\Delta H = 70 \text{ Э}$), соответствующей ферромагнитному резонансу фазы CuCr_2S_4 [9]. При дальнейшем понижении температуры ширина этой линии слабо растет. В области температур $T < 370 \text{ K}$ появляются дополнительные магнитостатические моды колебаний (рис. 3), которые проявляются в виде осцилляций на крыльях линии основного ферромагнитного резонанса слева или справа в зависимости от ориентации внешнего магнитного поля.

Существование подобных магнитостатических колебаний наблюдалось ранее в ферроманитном соединении HgCr_2S_4 [12], где образец представлял

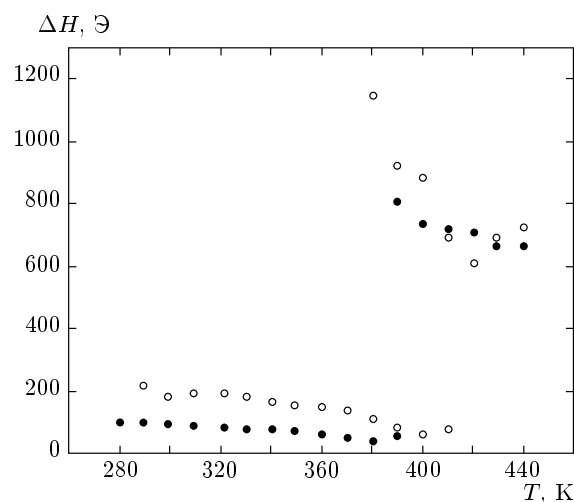


Рис. 4. Температурная зависимость ширины основной линии магнитного резонанса в исследуемом образце. Светлые и темные кружки соответствуют ориентациям внешнего магнитного поля перпендикулярно и параллельно плоскости пластины образца

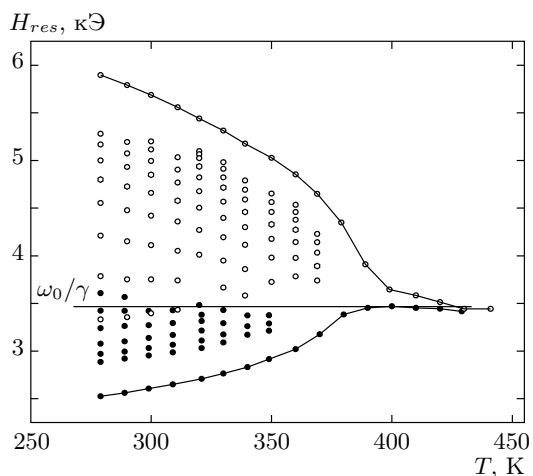


Рис. 5. Температурная зависимость резонансных полей для основной линии ферромагнитного резонанса (сплошные кривые) и магнитостатических мод для различных ориентаций внешнего магнитного поля (см. текст)

собой тонкий диск.

Температурная зависимость резонансных полей наблюдаемых линий показана на рис. 5. Верхняя (светлые кружки) и нижняя (черные кружки) кривые на рис. 5 соответствуют резонансным полям основного сигнала ферромагнитной фазы для ориентаций внешнего магнитного поля перпендикулярно

и параллельно плоскости пластинки образца. Изменения резонансного поля основного сигнала вызваны увеличением размагничивающих полей при понижении температуры и хорошо описываются выражениями для учета размагничивающих полей в тонкой ферромагнитной пластине [13]:

$$\begin{aligned} \omega_0/\gamma &= \sqrt{H_{res\parallel}(H_{res\parallel} + 4\pi M_0)}, \\ \omega_0/\gamma &= H_{res\perp} - 4\pi M_0, \end{aligned} \quad (1)$$

где ω_0 — частота СВЧ-излучения, γ — гиромагнитное отношение, $H_{res\parallel,\perp}$ — резонансные поля для соответствующих ориентаций магнитного поля, $M_0 = 420$ Гс — намагниченность насыщения, экстраполированная к $T = 0$ К. По данным измерения намагниченности в работе [14] $M_0 = 365$ Гс. Точки, расположенные между верхней и нижней кривыми на рис. 5, соответствуют положениям магнитостатических мод для ориентаций внешнего магнитного поля перпендикулярно (светлые кружки) и параллельно (черные кружки) плоскости пластинки образца. При фиксированной частоте диапазон резонансных полей магнитостатических колебаний при этом равен предсказанному теоретически для тонких пластин [13]:

$$\begin{aligned} \sqrt{\left(\frac{\omega_0}{\gamma}\right)^2 + (2\pi M_0)^2} - 2\pi M_0 &\leq H \leq \frac{\omega_0}{\gamma}, \\ \omega_0/\gamma &\leq H \leq \omega_0/\gamma + 4\pi M_0 \end{aligned} \quad (2)$$

соответственно для параллельной и перпендикулярной ориентаций. При вращении внешнего магнитного поля в плоскости образца угловые зависимости основного и магнитостатического сигналов не обнаружены.

Для выяснения возможности существования в образце фазы CuCr_2S_4 в виде тонких ферромагнитных пластин конечных размеров нами было проведено исследование микроструктуры и фазового состава монокристаллических образцов (из разных партий синтеза) методами растровой электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-7001F. Элементный анализ образца проводился на торце монокристаллической пластинки вдоль линии, перпендикулярной ее плоскости. Пример электронно-микроскопического изображения торца пластины показан на рис. 6. Видимые слои на рисунке принадлежат фазе CuCrS_2 и обусловлены спецификой роста кристаллов.

Проведенный анализ показал следующий средний состав: S — 49 ат. %, Cr — 24 ат. %, Cu — 27 ат. %.

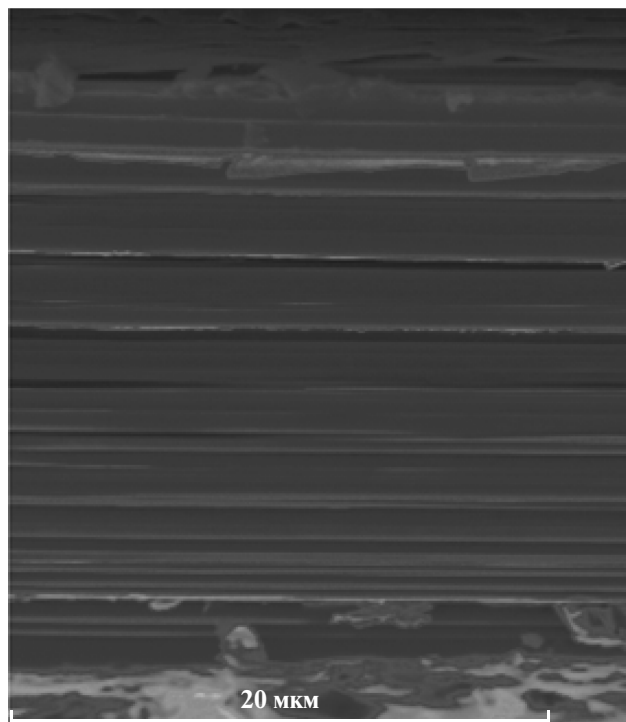


Рис. 6. Электронно-микроскопическое изображение исследуемой области образца

При этом стандартные отклонения при анализе в различных точках образца составляют 1–2 ат. %.

Полученные данные сопоставлялись с данными химического состава, типичными для дисульфида хрома меди CuCrS_2 (Cu — 25 ат. %, Cr — 25 ат. %, S — 50 ат. %) и шпинели CuCr_2S_4 (Cu — 14.3 ат. %, Cr — 28.6 ат. %, S — 57.1 ат. %).

Необходимо отметить, что на исследуемых участках образца в данной работе не обнаружено областей с элементным составом, близким к составу шпинели CuCr_2S_4 . Этот факт можно объяснить, если предположить, что толщина слоев шпинели в этом случае составляет менее 0.1 мкм. Возможна также ситуация, когда пластинка фазы CuCr_2S_4 не выходит на торец образца.

С целью оценки геометрических размеров пластин фазы CuCr_2S_4 нами проделан расчет дисперсионной зависимости резонансных полей магнитостатических мод от их волнового вектора, $H_{res}(k)$, показанный на рис. 7.

Подгонка проводилась методом наименьших квадратов путем решения уравнения для прямых объемных магнитостатических волн, распространяющихся в неограниченной в двух измерениях плоскопараллельной ферромагнитной пластине [13], намаг-

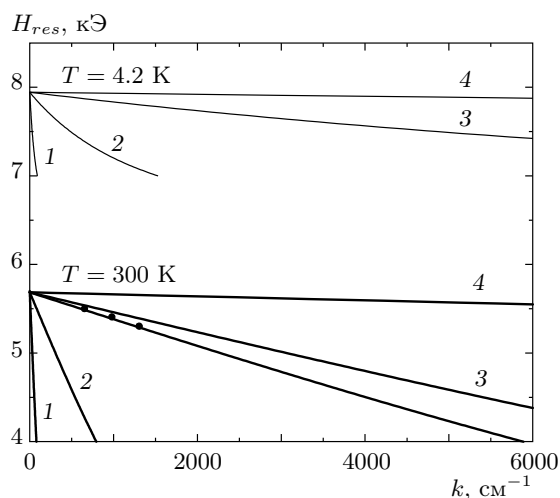


Рис. 7. Дисперсионная зависимость $H_{res}(k)$ тонкой пластины CuCr_2S_4 для различных температур и толщин пластины: $d = 10^{-2}$ см (1), 10^{-3} см (2), 10^{-4} см (3), 10^{-5} см (4). Точками показано положение экспериментальных резонансных полей трех первых мод магнитостатических колебаний

ниченной перпендикулярно ее плоскости:

$$\text{tg } \xi = \frac{2\xi/k_y d}{(\xi/k_y d) - 1},$$

где

$$\xi = \sqrt{-\mu} k_y d, \quad \mu = \frac{\omega_H \omega_H + \omega_M - \omega^2}{\omega_H^2 - \omega^2},$$

k_y — волновой вектор, d — толщина пластины, $\omega_H = \gamma H_0 - \omega_M$, $\omega_M = 4\pi\gamma M_0$. При этом считалось, что магнитостатические волны однородны в направлении, перпендикулярном плоскости пластины.

Наилучшее совпадение теоретической зависимости и экспериментальных значений дают следующие величины: $k_y = 652.74 \text{ см}^{-1}$ для магнитостатической моды с $n = 2$ и $d = 1.35 \cdot 10^{-4}$ см. Таким образом, принимая для пластины конечных размеров $n \cdot 2\pi/L = k$, где L — длина пластины, имеем $L = 0.019$ см.

На рис. 8 показаны спектры магнитного резонанса для двух образцов, различающихся условиями синтеза (скоростью переноса и концентрацией активного агента). Имеются явно видимые различия в спектрах магнитостатических колебаний для различных образцов. На наш взгляд, такие различия могут быть связаны с разными геометрическими размерами слоев шпинельной фазы CuCr_2S_4 . Данный факт свидетельствует о сильной чувствительности топологии выращиваемых кристаллов к условиям их роста.

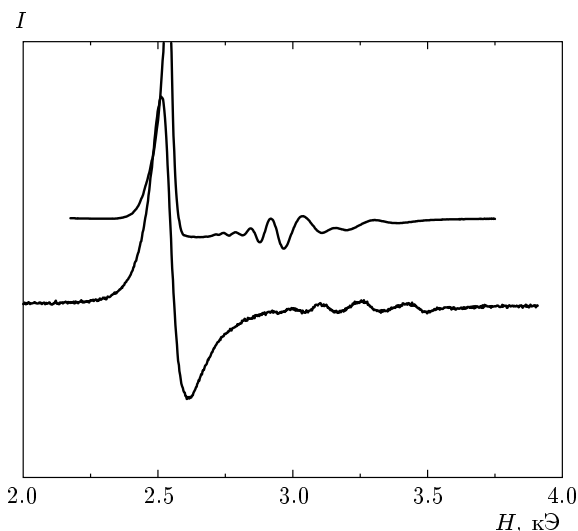


Рис. 8. Спектры магнитного резонанса двух различных образцов системы Cu-Cr-S. Внешнее магнитное поле параллельно плоскости пластин

Обращает на себя внимание необычное поведение интенсивности магнитостатических мод. При обычных условиях наблюдения их интенсивность уменьшается при увеличении расстояния от однородного ферромагнитного резонанса (основной линии). В нашем случае картина обратная (см. рис. 3 и рис. 8).

По нашему мнению, данный факт может объясняться спецификой микроструктуры исследуемых образцов. Мы считаем (см. рис. 6), что образец представляет собой гетероструктуру, где тонкие монокристаллические области CuCr_2S_4 расположены между монокристаллическими слоями CuCrS_2 . Слои CuCrS_2 в исследуемом температурном диапазоне являются парамагнитными ($T_N = 37$ К) с ионом Cr^{3+} ($S = 3/2$). Во внешнем магнитном поле H_0 частота ларморовской прецессии таких ионов равна $\omega_L = \gamma H_0$ и в данном случае совпадает или очень близка с одним из граничных значений области существования магнитостатических мод (ω_0/γ). Таким образом, слой CuCr_2S_4 находится в дополнительном, осциллирующем с частотой $\omega_L = \gamma H_0$ поле, которое модулирует и усиливает магнитостатические моды колебаний преимущественно в области полей $\omega_0/\gamma = 3393$ Э. Для оценки величины модулирующего поля были проведены вычисления дипольного поля в направлении [001], создаваемого слоем CuCrS_2 размером $100 \times 100 \times 100$ постоянных решетки. Расчет проводился для $T = 0$ К. Результаты показаны на рис. 9.

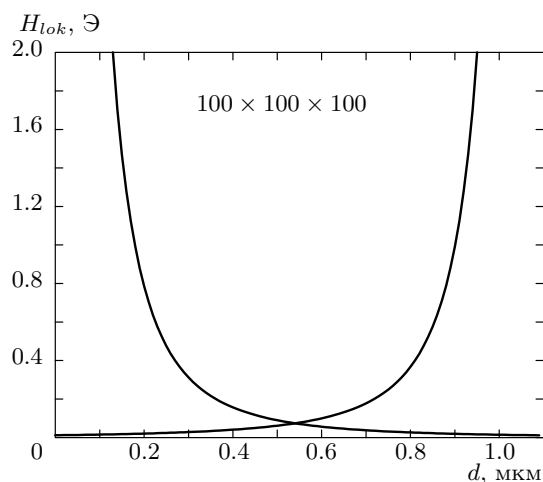


Рис. 9. Оценка распределения модулирующего поля в слое CuCr_2S_4 толщиной d , находящемся между монокристаллическими слоями CuCr_2S_4

На рис. 9 изображен слой шпинельной фазы толщиной 1.1 мкм, слева и справа от которого находится фаза дисульфида CuCrS_2 . Сплошными линиями показана величина модулирующего поля H_{lok} . Для выяснения сходимости дипольных сумм были проведены расчеты дипольного поля, создаваемого слоями фазы CuCrS_2 с размерами $10 \times 10 \times 10$, $50 \times 50 \times 50$ и $100 \times 100 \times 100$ постоянных решетки фазы CuCrS_2 . Установлено, что разность дипольных полей от слоев $50 \times 50 \times 50$ и $100 \times 100 \times 100$ постоянных решетки составляет менее 1 %.

Из рис. 9 видно, что на границах слоя CuCr_2S_4 ($d = 0$ мкм и $d = 1.1$ мкм) модулирующее поле значительно больше 2 Э на границе слоев и уменьшается с увеличением d практически до нуля для $d > 0$ слева и $d < 1.1$ мкм справа.

Таким образом, основной объем слоя CuCr_2S_4 ($0.2 \text{ мкм} \leq d \leq 0.8 \text{ мкм}$) модулируется суммарным полем, имеющим величину около 0.4 Э. Следовательно, магнитостатические моды колебаний с $\omega \sim \omega_L$ значительно сильнее модулируются дипольными полями от слоев CuCrS_2 , увеличивая их амплитуду наиболее сильно в полях порядка 3400 Э.

Кроме того, в области пересечения ветви ЭПР-фазы CuCr_2S_4 и магнитостатических колебаний существуют связанные колебания, которые приводят к расталкиванию и перепутыванию ветвей. Скорее всего, именно из-за этого при низких температурах происходит пересечение областей существования магнитостатических колебаний при двух ориентациях поля (см. рис. 5).

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выращены монокристаллические образцы состава Cu-Cr-S , представляющие собой монокристаллические слои дисульфида CuCrS_2 с расположенными среди них тонкими пластинами шпинельной фазы CuCr_2S_4 . Методом электронного магнитного резонанса определены температура Кюри ($T_C = 420$ К) и намагниченность насыщения шпинельной фазы CuCr_2S_4 ($M_0 = 420$ Гс). Проведена оценка геометрических размеров пластин фазы CuCr_2S_4 и волнового вектора магнитостатических колебаний в них. Обнаружено аномальное поведение амплитуды магнитостатических мод колебаний в пластинах CuCr_2S_4 , обусловленное их модуляцией ларморовской прецессией намагниченности соседних слоев дисульфида CuCrS_2 . Установлена также зависимость топологии исследуемых кристаллов от образца к образцу. Скорее всего, более строгий контроль за условиями роста и выбор оптимальных параметров осаждения исходных компонент позволят контролировать толщину и распределение слоев шпинельной фазы CuCr_2S_4 в матрице дисульфида CuCrS_2 , а следовательно, контролировать параметры спектров однородного ферромагнитного резонанса и магнитостатических колебаний.

Работа выполнена при финансовой поддержке международного гранта CRDF — СО РАН «Новые наноразмерные и слоистые медь-содержащие сульфиды для электроники» за 2012 г. (RUP1-7054-KR-11, № 16854).

ЛИТЕРАТУРА

1. J. A. Wilson and A. D. Yoffe, *Adv. Phys.* **18**, 193 (1969).
2. J. Rouxel, A. Meershaut, and G. A. Wiegers, *J. Alloys and Compounds* **229**, 144 (1995).
3. My. A. Boutbila, J. Rasneur, M. El. Aatmani et al., *J. Alloys and Compounds* **244**, 23 (1969).
4. P. F. Bongers, C. F. van Bruggen, J. Koopstra, and W. P. A. M. Omloo, *J. Phys. Chem. Sol.* **29**, 977 (1968).
5. M. Wintenberger and Y. Allain, *Sol. St. Comm.* **64**, 1343 (1987).
6. R. F. Almukhametov, R. A. Yakshibayev, E. V. Gabitov, and I. B. Ableev, *Ionics* **3**, 292 (1997).

7. G. M. Abramova, A. M. Vorotynov, G. A. Petrakovskiy et al., Phys. Sol. St. **46**, 2225 (2004).
8. J. C. E. Rasch, M. Boehm, C. Ritter et al., Phys. Rev. B **80**, 104431 (2009).
9. N. Le Nagard, G. Collin, and O. Gorochoy, Mater. Res. Bull. **14**, 1411 (1979).
10. G. Abramova, G. Petrakovskiy, R. Szymczak et al., in Proc. of the Int. INTAS Workshop “New Layered 3d-Materials for Spintronics”, Paul Scherrer Institute, Switzerland\PSI Proceedings 08-01, ISSN 1019-6447 (2008), p. 12.
11. G. Abramova, A. Pankrats, G. Petrakovskii et al., J. Appl. Phys. **107**, 093914 (2010).
12. V. Tsurkan, J. Hemberger, A. Krimmel et al., Phys. Rev. B **73**, 22 (2006).
13. А. Г. Гуревич, *Магнитный резонанс в ферритах и антиферромагнетиках*, Наука, Москва (1973).
14. A. A. Samokhvalov, Yu. N. Morozov, B. V. Karpenko, and M. I. Simonova, Phys. Stat. Sol. (b) **73**, 455 (1976).