

05

## Магнитный резонанс в структуре Cu–Cr–S, допированной галлием

© А.М. Воротынов<sup>1</sup>, А.И. Панкрац<sup>1,2</sup>, Г.М. Абрамова<sup>1</sup>, Д.А. Великанов<sup>1</sup>,  
А.Ф. Бовина<sup>1</sup>, В.В. Соколов<sup>3</sup>, И.Ю. Филатова<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,  
Красноярск, Россия

<sup>2</sup> Сибирский федеральный университет,  
Красноярск, Россия

<sup>3</sup> Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,  
Новосибирск, Россия

E-mail: sasa@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 21 сентября 2015 г.)

Методами магнитного резонанса и магнитной восприимчивости исследована слоистая структура состава Cu–Cr–S, допированная ионами Ga и состоящая из монокристаллических слоев CuCrS<sub>2</sub> и внедренных в них тонких пластинок шпинельных фаз CuCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> и CuGa<sub>x</sub>Cr<sub>2-x</sub>S<sub>4</sub>. Определены температура Кюри и намагниченности насыщения шпинельных фаз исследуемых образцов. Оценена толщина слоев шпинельных фаз.

### 1. Введение

В нашей предыдущей работе по исследованию магнитного резонанса в слоистых структурах Cu–Cr–S было показано, что тонкие пластинки монокристалла CuCrS<sub>2</sub>, выращенные методом химической транспортной реакции, представляют собой монокристаллические слои дисульфида CuCrS<sub>2</sub> с включениями островков шпинельной фазы CuCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> [1]. Проведена оценка геометрических размеров включений фазы CuCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> и волнового вектора магнитоэлектрических колебаний в них. Было высказано предположение, что топология и размеры шпинельной фазы сильно зависят от условий синтеза образцов.

Поскольку 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 позволит получить мультислойные (магнитные/немагнитные, диэлектрик/металл) структуры. Одним из способов влияния на магнитные параметры таких структур является их допирование как магнитными, так и диамагнитными ионами.

В настоящей работе продолжены исследования тонких пластинок CuCrS<sub>2</sub>, допированных ионами галлия.

### 2. Приготовление и характеристики образцов

Кристаллы выращивались методом химической транспортной реакции в запаянной кварцевой ампуле диаметром 22 мм, длиной 15 мм с загрузкой 1 г смеси 1:1

CuGaS<sub>2</sub> и ранее синтезированного CuCrS<sub>2</sub>, концентрация переносчика иода составила около 7 г/см<sup>3</sup>.

Ампула с загрузкой помещалась в горизонтальную печь с температурой „горячей зоны“ 1050°C, другой конец ампулы был в „холодной зоне“ при 950°C. Длительность синтеза составила 30 дней. Полученные образцы представляли собой тонкие пластинки черного цвета.

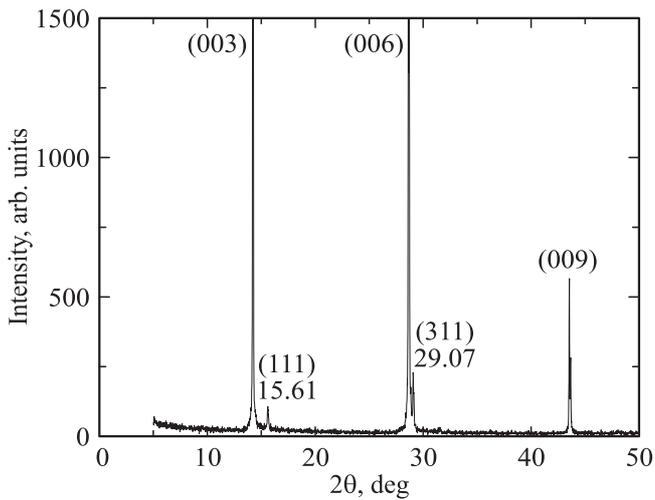
На рис. 1 показана рентгенограмма полученной пластинки CuGaCrS<sub>2</sub>. Интенсивные пики на рентгенограмме отвечают ромбоэдрической структуре CuCrS<sub>2</sub> и позволяют сделать вывод, что плоскость роста кристалла соответствует плоскости (001). Слабые пики при углах 15.61 и 29.07° соответствуют фазе шпинели CuCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub>.

Подобные рентгенограммы наблюдались нами ранее при выращивании методом химической транспортной реакции незамещенных пластинок CuCrS<sub>2</sub> [2].

### 3. Экспериментальные результаты и обсуждение

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

Температурная эволюция спектров магнитного резонанса показана на рис. 2. При температурах выше 372 К в парамагнитной фазе наблюдается одиночная линия лоренцевой формы с параметрами  $H_{\text{res}} = 3363$  Ое,  $g = 2.017$  и  $\Delta H = 490$  Ое, соответствующая парамагнитному резонансу в образце. При  $T_{C1} = 372$  К на ее месте наблюдается появление линии большей интенсивности ( $\Delta H \sim 100$  Ое) (рис. 2), отвечающей ферромагнитному



**Рис. 1.** Рентгенограмма пластинки монокристалла  $\text{CuGaCrS}_2$  при 300 К.

резонансу фазы  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$  [1,3]. Температурная зависимость резонансного поля этого сигнала показана на рис. 3 кружками. Темные и светлые кружки отвечают направлению внешнего магнитного поля перпендикулярно и параллельно плоскости пластины образца соответственно. В области температур  $T < 370$  К появляются дополнительные магнитостатические колебания (МСК) (рис. 2), аналогичные наблюдаемым нами ранее в недопированном соединении  $\text{CuCr}_2\text{S}_2$  [1]. Подобный спектр магнитостатических колебаний наблюдался также в ферромагнитном соединении  $\text{HgCr}_2\text{S}_4$  [4], где образец представлял собой тонкий диск. При дальнейшем понижении температуры при  $T_{C2} = 314$  К появляется дополнительный резонансный сигнал в поле 3365 Ое (рис. 2), отнесенный нами также к фазе шпинели  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$ , которая имеет более низкую температуру Кюри. Температурная зависимость резонансного поля этого сигнала показана на рис. 3 квадратами. Темные и светлые квадраты отвечают направлению внешнего магнитного поля перпендикулярно и параллельно плоскости пластины образца соответственно. Необходимо отметить, что магнитостатических мод для сигнала, появляющегося при  $T_{C2} = 314$  К, не наблюдалось во всем исследуемом диапазоне температур.

Ранее нами в работе [1] было показано, что в процессе синтеза пластинок  $\text{CuCr}_2\text{S}_2$  в образце появляются также тонкие пластины шпинельной фазы  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$  толщиной порядка  $d \sim 1 \cdot 10^{-4}$  см. Было показано, что толщина таких шпинельных прослоек зависит от условий синтеза образцов. Разумно предположить существование подобной фазы шпинели  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$  и в случае допированного образца  $\text{CuGaCrS}_2$ .

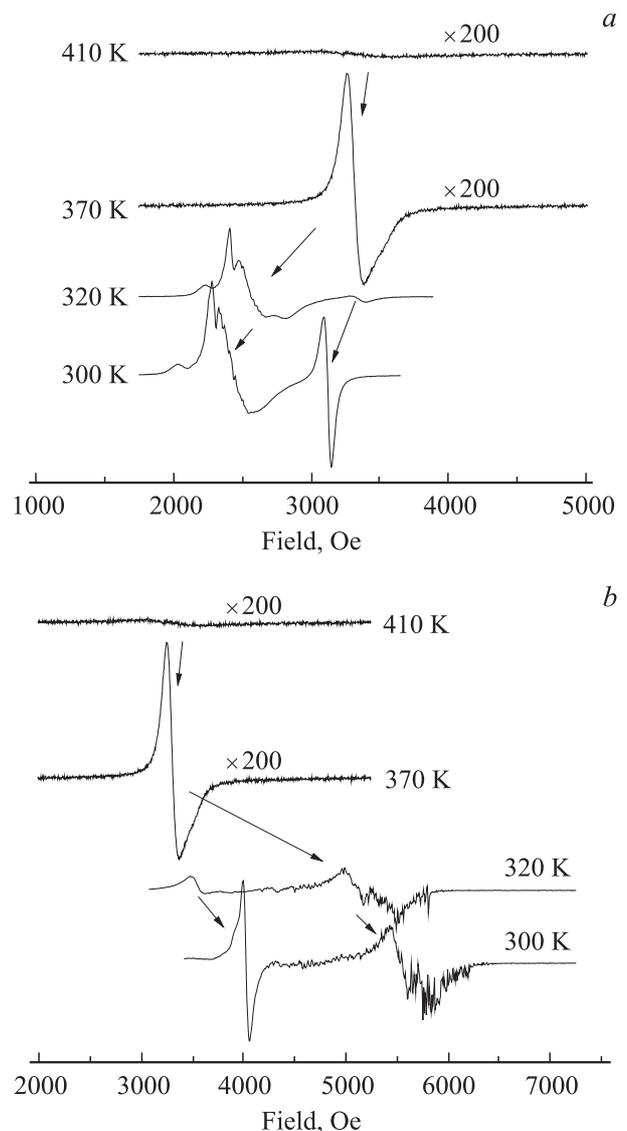
В этом случае изменения резонансного поля интенсивных сигналов фазы шпинели вызваны увеличением размагничивающих полей при понижении температуры и хорошо описываются выражениями для учета раз-

магничивающих полей в тонкой ферромагнитной пластине [5]

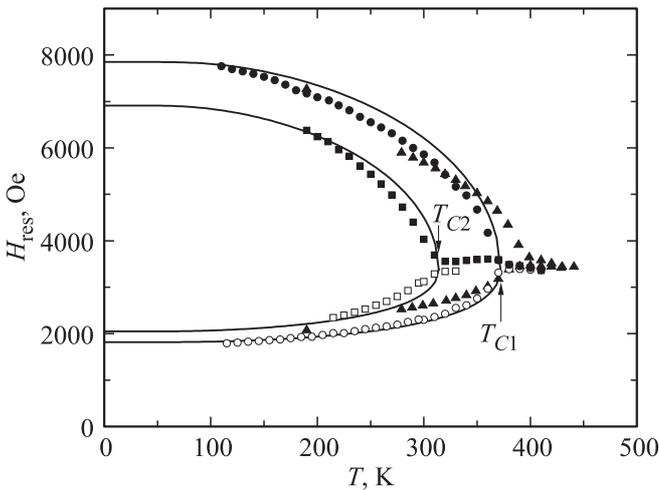
$$\omega_0/\gamma = (H_{\text{res}\parallel}(H_{\text{res}\parallel} + 4\pi M_0))^{1/2},$$

$$\omega_0/\gamma = H_{\text{res}\perp} - 4\pi M_0, \quad (1)$$

где  $\omega_0$  — частота СВЧ-излучения,  $\gamma$  — гиромагнитное отношение,  $H_{\text{res}}$  — резонансные поля для соответствующей ориентации,  $M_0$  — намагниченность насыщения, экстраполированная к  $T = 0$  К. По данным измерения намагниченности [6]  $M_0 = 365$  Г. С учетом полученных нами данных (рис. 3)  $M_0$  для фазы 1 (с  $T_{C1} = 372$  К) равняется 355.8 Г, а для фазы 2 ( $T_{C2} = 314$  К) — 309 Г. Для теоретически рассчитанной намагниченности насыщения фазы шпинели  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$  получаем значение 391 Г,



**Рис. 2.** Температурная эволюция спектров магнитного резонанса в  $\text{CuGaCrS}_2$ . *a* и *b* — спектры отвечают направлению внешнего магнитного поля параллельно и перпендикулярно плоскости пластины соответственно.



**Рис. 3.** Температурная зависимость резонансных полей для двух линий ферромагнитного резонанса в CuGaCrS<sub>2</sub>. Темные и светлые символы соответствуют перпендикулярному и параллельному направлению внешнего магнитного поля относительно плоскости образца. Кружки и квадраты соответствуют сигналам от двух магнитных фаз в образце (см. текст). Сплошные линии — подгонка резонансных полей к  $T = 0$  К с использованием функции Бриллюэна. Треугольники — данные работы [1].

полагая, что ее ферримагнитная структура имеет вид  $\uparrow\text{Cr}^{3+}(S = 3/2) \uparrow\text{Cr}^{3+}(S = 3/2) \downarrow\text{Cu}^{2+}(S = 1/2)$ .

Известно также, что температура Кюри фазы шпинели CuCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> зависит как от геометрических размеров получающихся пластин (вследствие влияния поверхностных эффектов), так и от наличия в ней дополнительных примесей или дефектов. Для наноразмерных частиц она составляет порядка 340 К, тогда как для массивного образца она равняется 420 К [7,8]. Таким образом, можно предположить, что в исследуемом образце CuGaCrS<sub>2</sub> присутствуют тонкие прослойки фазы шпинели CuCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (подобно [1]) с различными температурами Кюри:  $T_{C1} = 372$  К и  $T_{C2} = 314$  К.

С целью проверки данного утверждения были проведены измерения температурной и полевой зависимостей намагниченности CuGaCrS<sub>2</sub>. Полученные результаты показаны на рис. 4.

Как и ожидалось, на температурной зависимости намагниченности CuGaCrS<sub>2</sub> наблюдаются три аномалии при температурах  $T_{C1} = 372$  К,  $T_{C2} = 314$  К и  $T_N = 37$  К для двух фаз шпинели CuCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> и антиферромагнитной фазы CuGaCrS<sub>2</sub> соответственно. Пренебрегая вкладом антиферромагнитной фазы CuGaCrS<sub>2</sub> и считая, что вся намагниченность обусловлена фазами шпинели CuCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, можно оценить процентное содержание в образце фаз шпинели как  $\sim 1.5\%$ .

На основе полученных экспериментальных результатов можно провести более детальный анализ свойств фаз шпинели CuCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, наблюдаемых в образце CuGaCrS<sub>2</sub>.

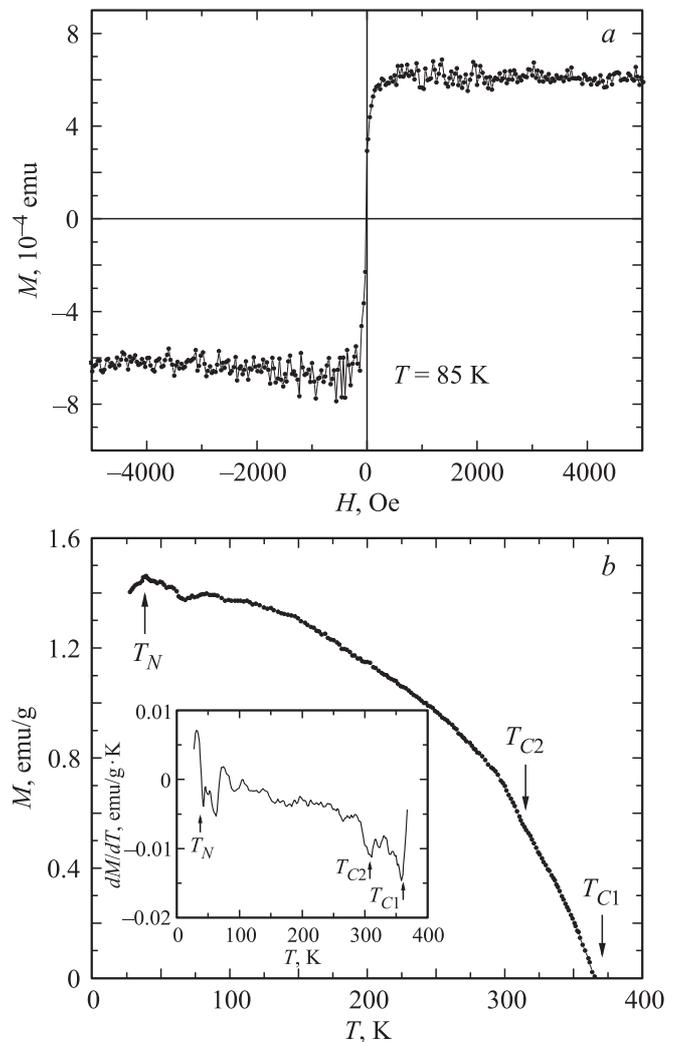
Во-первых, это касается оценки толщины прослоек фазы шпинели. В работе [1] нами было показано, что в чистом CuCrS<sub>2</sub> магнитоэлектрические колебания, обусловленные тонкими прослойками шпинельной фазы CuCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, наблюдаются во всем предсказанном теоретически диапазоне резонансных полей МСК для тонких пластин [5]

$$\sqrt{(\omega_0/\gamma)^2 + (2\pi M_0)^2} - 2\pi M_0 \leq H \leq \omega_0/\gamma,$$

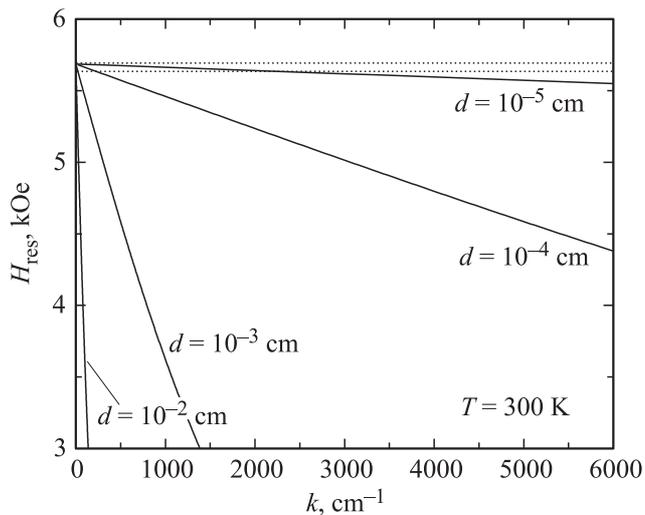
$$\omega_0/\gamma \leq H \leq \omega_0/\gamma + 4\pi M_0 \quad (2)$$

для параллельной и перпендикулярной ориентаций соответственно. В нашем случае МСК наблюдаются только вблизи основного сигнала фазы CuCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> с  $T_{C1} = 372$  К (рис. 2).

На рис. 5 показана дисперсионная зависимость спектра МСК при различных толщинах прослойки фазы шпинели  $d$  из работы [1].



**Рис. 4.** Полевая (a) и температурная (b) зависимости намагниченности CuGaCrS<sub>2</sub>. Внешнее магнитное поле направлено вдоль плоскости пластины. Температурная зависимость  $M(T)$  измерена в поле насыщения 250 Ое. На вставке — производная  $dM/dT$ .



**Рис. 5.** Дисперсионная зависимость  $H(k)$  тонкой пластины  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$  для различных толщин пластины  $d$  [1]. Пунктиром показана область, соответствующая ширине линии однородного резонанса.

Из рис. 5 видно, что при уменьшении толщины пластины практически весь спектр МСК наблюдается вблизи однородных колебаний. Таким образом, можно сделать вывод, что в соединении  $\text{CuGaCrS}_2$  сопутствующая фаза шпинели в виде тонких пластин имеет толщину, по крайней мере на порядок меньшую, чем в чистом (недопированном) соединении  $\text{CuCrS}_2$ .

Во-вторых, подгонка экспериментальных значений резонансных полей обеих фаз шпинели (рис. 3) в предположении, что температурная зависимость намагниченности следует функции Бриллюэна, дает значения  $M_0$ , равные 355.8 и 309 G для фаз с  $T_{C1} = 372$  K и  $T_{C2} = 314$  K соответственно. Если значение  $M_0$ , равное 355.8 G, для фазы с  $T_{C1} = 372$  K составляет 91% от теоретического значения для этой фазы шпинели, и его уменьшение можно отнести за счет малости толщины этой фазы (размерных эффектов), то для фазы с  $T_{C2} = 314$  K это расхождение составляет уже 20%. Кроме того, достаточно низкая температура Кюри этой фазы ( $T_{C2} = 314$  K) не может объясняться размерными эффектами, поскольку известно, что уже в наноразмерных образцах  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$   $T_C = 340$  K [7]. В этом случае можно предположить, что в допированном галлием соединении  $\text{CuGaCrS}_2$  сопутствующая фаза шпинели  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$  также может содержать в себе ионы галлия. В предположении, что ионы галлия в этой фазе замещают ионы хрома (фаза  $\text{CuGa}_x\text{Cr}_{2-x}\text{S}_4$ ), принимая значение  $M_0 = 309$  G, можно оценить концентрацию ионов галлия в такой фазе. Она оказывается равной  $x \sim 0.35$ .

#### 4. Заключение

Методом химической транспортной реакции выращены пластинки соединения  $\text{CuGaCrS}_2$ . Показано, что,

как и в случае недопированных пленок  $\text{CuCrS}_2$  [1], полученные пластинки содержат тонкие включения шпинели  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$  и  $\text{CuGa}_x\text{Cr}_{2-x}\text{S}_4$ . В отличие от чистого соединения  $\text{CuCrS}_2$  в допированном галлием образце включения фазы шпинели имеют на порядок меньшую толщину. Определены температуры Кюри  $T_{C1} = 372$  K,  $T_{C2} = 314$  K шпинельных фаз  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$  и  $\text{CuGa}_x\text{Cr}_{2-x}\text{S}_4$  соответственно, намагниченности насыщения этих фаз ( $M_0 = 355.8$  и 309 G) и концентрация ионов галлия в одной из сопутствующих шпинельных фаз ( $x \sim 0.35$ ) в исследуемом образце.

#### Список литературы

- [1] А.М. Воротынов, Г.М. Абрамова, А.И. Панкрац, Г.А. Петраковский, С.М. Жарков, Г.М. Зеер, В.И. Тугаринов, М.В. Рутский, В.В. Соколов. *ЖЭТФ* **144**, 5(11), 1009 (2013).
- [2] G. Abramova, A. Pankrats, G. Petrakovskii, J.C.E. Rasch, M. Boehm, A. Vorotynov, V. Tugarinov, R. Szumszak, A. Bovina, V. Vasil'ev. *J. Appl. Phys.* **107**, 093 914 (2010).
- [3] N. Le Nagard, G. Collin, O. Gorochov. *Mater. Res. Bull.* **14**, 1411 (1979).
- [4] V. Tsurkan, J. Hemberger, A. Krimmel, H.-A. Krug von Nidda, P. Lunkenheimer, S. Weber, V. Zestrea, A. Loidl. *Phys. Rev. B* **73**, 224 442 (2006).
- [5] А.Г. Гуревич. *Магнитный резонанс в ферритах и антиферромагнетиках*. Наука, М. (1973). 591 с.
- [6] A.A. Samokhvalov, Yu.N. Morozov, B.V. Karpenko, M.I. Simonova. *Phys. Status Solidi B* **73**, 455 (1976).
- [7] K. Ramasamy, D. Mazumdar, Z. Zhou, Y.-H.A. Wang, A. Gupta. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 20 716 (2011).
- [8] J.B. Goodenough. *Solid State Commun.* **5**, 577 (1967); P.K. Baltzer, H.W. Lehmann, M. Robbins. *Phys. Rev. Lett.* **15**, 493 (1965).