

Электронный переход в интеркалированном дисульфиде CuCrS_2

© Г.М. Абрамова*, А.М. Воротинов, Г.А. Петраковский, Н.И. Киселев, Д.А. Великанов, А.Ф. Бовина, Р.Ф. Альмухаметов**, Р.А. Якшибаев**, Э.В. Габитов**

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

* Красноярский государственный университет,
660041 Красноярск, Россия

** Башкирский государственный университет,
450074 Уфа, Россия

E-mail: ovm@online.ru

(Поступила в Редакцию 9 марта 2004 г.)

Сообщаются результаты исследования электрических, резонансных и магнитных свойств интеркалированного дисульфида хрома меди CuCrS_2 . Установлено, что CuCrS_2 является антиферромагнитным полупроводником с температурой Нееля $T_N = 40.7$ К и эффективным магнитным моментом $4.3 \mu_B$. Обнаружены аномалии электрических, магнитных и резонансных свойств CuCrS_2 при температуре $T_c = 110$ К, указывающие на наличие электронного перехода с изменением валентности ионов $3d$ -металла.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования Российской Федерации (грант № Е02-3-4-227).

1. Введение

Благодаря особенностям кристаллического строения и химических связей слоистые дихалькогениды переходных металлов MeX_2 ($X = \text{S, Se, Te}$; $\text{Me} = \text{Ti, Cr, Ta}$) можно рассматривать как основу для разработки материалов, перспективных для электроники будущего. Базисная атомная структура этих веществ образуется из последовательности тройных слоев $X\text{—Me—X}$, атомы в которых связаны ионно-ковалентными связями и имеют тригонально-призматическую или октаэдрическую координацию [1,2]. Между тройными слоями образуются тетраэдрические пустоты со слабой связью (так называемая ван-дер-ваальсова щель). В пустоты решетки дихалькогенидов можно вводить дополнительные атомы (процесс интеркаляции) и создавать интеркалированные структуры [1]. Физические свойства интеркалированных структур в ряде случаев могут быть подобны свойствам многослойных тонкопленочных материалов. Например, в процессе интеркаляции можно получать структуры из последовательности „магнитных“ и немагнитных слоев атомов, диэлектрических и металлических, „магнитных“ и сверхпроводящих слоев атомов [1,3]. Из-за отсутствия достаточного экспериментального материала сложившиеся представления о механизмах электронного транспорта и магнитного упорядочения (тем более о механизмах взаимосвязи электрических и магнитных параметров) в таких интеркалированных структурах имеют в основном полуэмпирический характер. Поэтому представляются актуальными исследования, посвященные поиску и всестороннему изучению физических свойств интеркалированных соединений.

Согласно классификации слоистых дисульфидов $3d$ -металлов, представленной в работе Вильсона и Иоффе [1], дисульфид хрома меди CuCrS_2 относится

к интеркалированным соединениям дисульфида хрома CrS_2 . Тройные слои в решетке интеркалированных дисульфидов MeCrS_2 ($\text{Me} = \text{Na, Cu, Ag}$) образованы из слоев S—Cr—S , между которыми (в ван-дер-ваальсовой щели) расположены одновалентные ионы Me . Соединение CuCrS_2 имеет ромбоэдрическую элементарную ячейку типа $\alpha\text{-NaFeO}_2$ (федоровская группа симметрии $R3m$) [1,4]. Атомы серы в данном веществе образуют деформированную кубическую упаковку, которую часто рассматривают в гексагональном представлении. Атомы хрома расположены в октаэдрических позициях, а атомы меди — в тетраэдрических позициях решетки. Половина тетраэдрических позиций в решетке CuCrS_2 вакантна, что обеспечивает структурную неупорядоченность дисульфида и подвижность катионов меди в области высоких температур. При температуре структурного фазового перехода порядок—беспорядок ($T \sim 670$ К), который сопровождается позиционным разупорядочением Cu -катионной подрешетки, дисульфид хрома меди проявляет суперионные свойства [5]. Нам неизвестны работы по изучению электрических свойств этого вещества в области низких температур. Исследованию магнитных свойств дисульфида хрома меди посвящены работы [4,5–7]. Считается [4], что интеркалированные дисульфиды MeCrS_2 являются двумерным магнитным материалом, магнитные свойства которого определяются ферромагнитным упорядочением магнитных моментов трехвалентных ионов хрома в плоскостях, перпендикулярных кристаллографической оси C , и их антиферромагнитным упорядочением между плоскостями. В работах разных авторов для CuCrS_2 сообщаются разные значения эффективного магнитного момента в парамагнитном состоянии (например, $5.5 \mu_B$ [5], $3.985 \mu_B$ [6], $3.8 \mu_B$ [7]). Исследование магнитных свойств в слабых магнитных полях (до ~ 1 кОе) и резонансных свойств

CuCrS_2 ранее не проводилось. Известно [8], что важную информацию о подвижных неспаренных электронах, природе электронных состояний, их взаимодействии с кристаллической решеткой и друг с другом может дать анализ температурных зависимостей параметров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Если параллельно с ЭПР исследовать проводимость и намагниченность, то можно получить дополнительную информацию об электронных состояниях и механизмах транспорта электрического заряда.

В настоящей работе представлены результаты исследования структурных, электрических, магнитных свойств и спектров электронного парамагнитного резонанса слоистого интеркалированного дисульфида хрома меди CuCrS_2 , проведенного для выяснения наличия взаимосвязи магнитных и электрических параметров.

2. Техника эксперимента

Исследования выполнены на поликристаллических образцах CuCrS_2 . Технология получения образцов подробно описана в работе [5]. Рентгеноструктурный анализ проведен на дифрактометре ДРОН-3М в Cu-K_α -излучении при температурах 113 и 300 К. Удельное электросопротивление измерено стандартным четырехконтактным потенциометрическим методом на постоянном токе $1 \mu\text{A}$ в диапазоне температур 77–300 К. Измерения проведены на образцах в форме параллелепипедов размером $1 \times 0.3 \times 0.5 \text{ cm}^3$, спрессованных из порошков и отожженных в вакуумированных кварцевых ампулах при 1000°C . Точность измерения падения напряжения на образце 10^{-4} mV , величины электросопротивления — 2%. Исследование спектров ЭПР проведено в интервале температур 77–300 К на ЭПР-спектрометре в диапазоне 3 см. Магнитные свойства образцов исследованы в интервале 4.2–300 К в магнитных полях до 1 кОе на SQUID-магнитометре.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Согласно данным рентгеноструктурного анализа синтезированные поликристаллические образцы представляют собой однофазные вещества со структурой типа $\alpha\text{-NaFeO}_2$, характерной для CuCrS_2 , и при 300 К имеют параметры решетки $a = 3.48 \pm 0.01 \text{ \AA}$, $c = 18.705 \pm 0.005 \text{ \AA}$, близкие к параметрам монокристалла дисульфида хрома меди ($a = 3.482 \text{ \AA}$, $c = 18.686 \text{ \AA}$ [6]). При понижении температуры наблюдается сжатие решетки преимущественно вдоль оси C без изменения кристаллической структуры вещества. Параметры решетки при 113 К составляют $a = 3.47 \pm 0.01 \text{ \AA}$, $c = 18.608 \pm 0.005 \text{ \AA}$.

На рис. 1 представлены температурные зависимости удельного электросопротивления $\rho(T)$ образцов (а), производной $d\rho/dT$ (б) и зависимость сопротивления

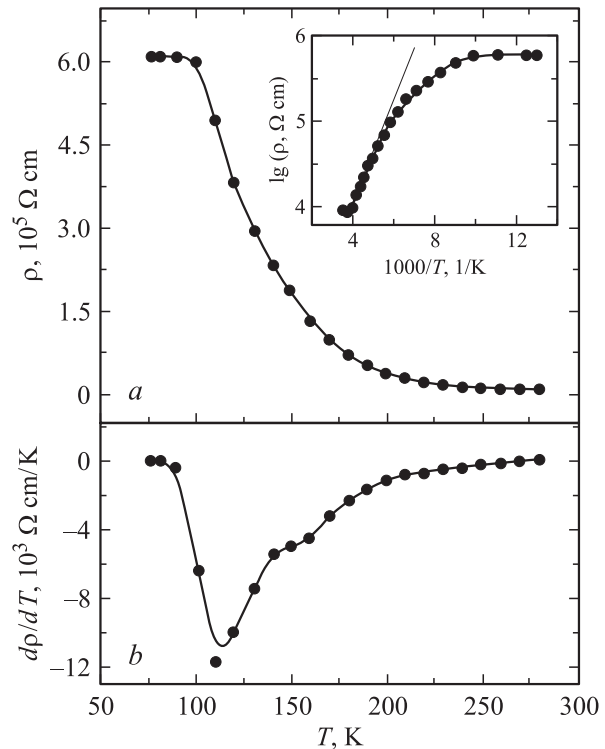


Рис. 1. Температурные зависимости электросопротивления ρ (а) и $d\rho/dT$ (б) для CuCrS_2 . На вставке — зависимость электросопротивления в логарифмическом масштабе $\lg \rho(1000/T)$.

от температуры в логарифмическом масштабе $\lg \rho(1/T)$ (вставка на рис. 1, а). Установлено, что величина удельного электросопротивления CuCrS_2 при постоянном токе $1 \mu\text{A}$ и 300 К составляет $8.4 \cdot 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ и с понижением температуры возрастает на два порядка, достигая при 77 К величины $610 \cdot 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$. В области комнатных температур образцы имеют полупроводниковый тип проводимости с энергией активации 0.12 eV . При понижении температуры наблюдаются уменьшение энергии активации и характерная для андерсоновских неупорядоченных полупроводников [9] нелинейная зависимость $\lg \rho(1/T)$. При температурах ниже 110 К для CuCrS_2 наблюдается практически безактивационный тип проводимости (вставка на рис. 1, а). Энергия активации проводимости в интервале 77–110 К составляет $\sim 3 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$. На температурной зависимости производной $d\rho/dT$ при температуре $T_c = 110 \text{ K}$ наблюдается аномалия, указывающая на наличие перехода в электронной подсистеме вещества.

На рис. 2 представлена температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$ образцов CuCrS_2 в диапазоне температур 4.2–270 К, измеренная на SQUID-магнитометре в магнитном поле 50 Ое. Найденная температура магнитного перехода $T_N = 40.7 \text{ K}$, проявляющегося в виде максимума на температурной зависимости магнитной восприимчивости, близка к значению температуры Нееля ($T_N = 39 \text{ K}$), определенному для CuCrS_2 в работе [7]. Величина

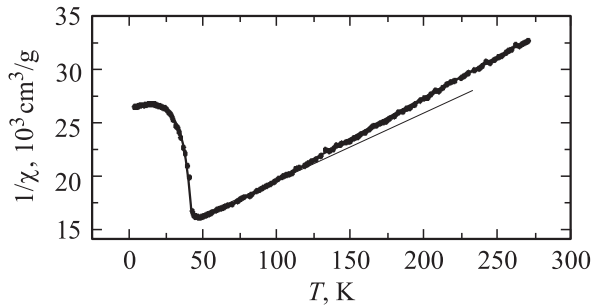


Рис. 2. Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости для CuCrS_2 в магнитном поле $H = 50$ Ое.

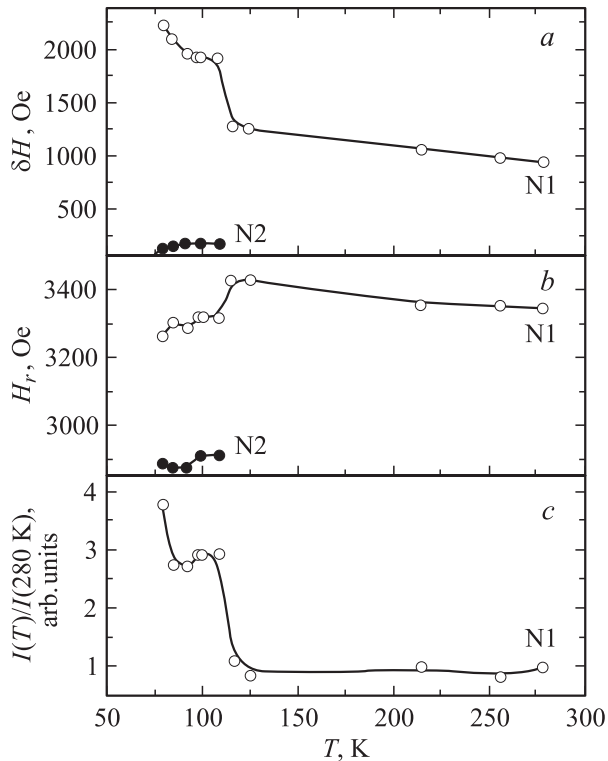


Рис. 3. Температурные зависимости ширины линии ЭПР (a), резонансного поля (b) и нормализованной интенсивности линии (c) для CuCrS_2 .

магнитной восприимчивости $\chi(T_N)$ изучаемых образцов составляет $6.2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{g}$. В интервале температур 110–270 К обратная восприимчивость $\chi^{-1}(T)$ описывается законом Кюри–Вейсса (рис. 2) с отрицательной парамагнитной температурой Кюри $\Theta = -148$ К и эффективным магнитным моментом $\mu_{\text{ef}} = 4.3 \mu_B$. В области $T_c = 110$ К, где обнаружена аномалия электропроводности CuCrS_2 , наблюдается слабовыраженное изменение наклона $\chi^{-1}(T)$. Парамагнитная температура Кюри при этом изменяется до -176 К, а эффективный магнитный момент возрастает до $4.8 \mu_B$.

На рис. 3 представлены результаты исследования резонансных свойств CuCrS_2 на частоте 9.4 GHz в диа-

пазоне температур 77–300 К. При комнатной температуре в спектре ЭПР наблюдается одна линия поглощения (№ 1), с шириной $\delta H = 953$ Ое и резонансным полем $H_r = 3349 \pm 15$ Ое. Оценка g -фактора при 280 К дает значение $g = 1.90 \pm 0.01$. В области аномалии электрических и магнитных свойств ($T_c \sim 110$ К) наблюдается скачкообразный рост ширины линии № 1 и ее интенсивности, который сопровождается резким уменьшением величины резонансного поля до значения $H_r \sim 3270 \pm 15$ Ое. Величина g -фактора при 100 К составляет $g = 1.94 \pm 0.01$ и близка к значению, характерному для ионов хрома. Экспериментальным фактом, указывающим на перестройку электронной системы дисульфида хрома меди в области $T_c = 110$ К, является обнаружение второй линии (№ 2) в спектре ЭПР (рис. 3). Резонансное поле и ширина второй линии при 100 К составляют соответственно $H_r = 2911$ Ое ($g = 2.184 \pm 0.002$) и $\delta H = 178$ Ое. Величина g -фактора линии № 2 типична для двухвалентного иона Cu^{2+} ($3d^9$, $S = 1/2$) [8]. На основании этого результата можно предположить, что при температурах ниже T_c электронная конфигурация дисульфида соответствует $\text{Cu}^{2+}\text{Cr}^{2+}\text{S}_2$. В этом случае линия № 1 в спектре ЭПР для $T < T_c$ принадлежит ионам хрома Cr^{2+} . Поскольку, согласно [4,5], при 300 К ионы меди находятся в немагнитном одновалентном состоянии (электронная конфигурация $\text{Cu}^+\text{Cr}^{3+}\text{S}_2$), линия № 1 в спектре ЭПР в области комнатных температур должна соответствовать трехвалентным ионам хрома.

Обнаруженные аномалии и корреляция в поведении магнитных, электрических и резонансных свойств свидетельствуют, что при $T_c = 110$ К в парамагнитном состоянии в CuCrS_2 реализуется электронный фазовый переход. Температурный ход удельного электросопротивления, характерный для неупорядоченных полупроводников, а также безактивационный тип проводимости при высоких значениях удельного электросопротивления ($610 \cdot 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$) в низкотемпературной фазе $T < T_c$ дают основание предполагать, что механизм обнаруженного перехода в CuCrS_2 при $T_c = 110$ К может быть связан с локализацией носителей заряда, например образованием состояния типа Ферми-стекла (андерсоновский диэлектрик) [9].

Известно [5], что в интервале температур от ~ 300 до 670 К CuCrS_2 имеет смешанный электрон-ионный тип проводимости. В диэлектрической фазе электрон-ионных неупорядоченных полупроводников [10,11] процесс переноса заряда рассматривается как процесс „перезарядки“ одновалентных ионов, например ионов меди $2\text{Cu}^+ = \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}^0$, где Cu^0 описывает комплекс из одновалентного иона и заряженной вакансии. Общепринято [11,12], что в соединениях меди за ионную составляющую проводимости σ_i отвечает диффузия одновалентных ионов меди по вакантным позициям решетки. Электронная составляющая проводимости σ_{el} имеет характер p -типа и определяется „прыжками“ дырки по одновалентным ионам меди (образование ионов Cu^{2+}).

В области температур $T \geq 300$ К энергия активации подвижных ионов меди, например в Cu_{2-x}Se [12], составляет 0.14 eV, а величина их подвижности при 673 К равна $0.003 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$. В наших экспериментах измерялась общая проводимость σ_{tot} на постоянном токе, которая определяется как ионной σ_i , так и электронной σ_{el} составляющими. Определенная величина энергии активации для CuCrS_2 в интервале 250–300 К имеет значение 0.12 eV, близкое к энергии активации подвижных ионов меди. Детальный процесс переноса заряда в CuCrS_2 неизвестен. С понижением температуры диффузионные процессы „замораживаются“, так как для „прыжка“ носителя заряда как электронного, так и ионного типа в таких веществах необходима энергия активации [11]. Обнаруженное изменение характера проводимости дисульфида хрома меди при $T_c = 110$ К, возможно, и вызвано локализацией носителей заряда, а именно локализацией дырки на ионах меди с образованием двухвалентных ионов Cu^{2+} .

При наличии процессов перезарядки ионов меди необходимо рассматривать по крайней мере две электронные конфигурации дисульфида хрома меди: $\text{Cu}^{2+}\text{Cr}^{2+}\text{S}_2$ ($S = 5/2$, $\mu_{\text{ef}} = 5.91 \mu_{\text{B}}$) и $\text{Cu}^+\text{Cr}^{3+}\text{S}_2$ ($S = 3/2$, $\mu_{\text{ef}} = 3.87 \mu_{\text{B}}$), имеющие разные эффективные магнитные моменты. В этом случае скорость процесса перезарядки ионов меди и состояние этих ионов в „замороженной“ фазе будут определять основное магнитное состояние вещества. Полученные значения и наблюдаемое изменение эффективного магнитного момента в парамагнитной области, а также резонансные свойства образцов хорошо описываются в предположении, что CuCrS_2 представляет собой смесь электронных фаз $\text{Cu}^{2+}\text{Cr}^{2+}\text{S}_2$ и $\text{Cu}^+\text{Cr}^{3+}\text{S}_2$, концентрационное соотношение которых достаточно резко изменяется при температуре T_c . Поведение магнитных и резонансных свойств образцов коррелирует с поведением электрических свойств и свидетельствует в поддержку того, что локализация носителей заряда в области T_c связана с образованием двухвалентных ионов меди. Наблюдаемые при этом аномалии параметров линии поглощения № 1 при 110 К в спектре ЭПР CuCrS_2 указывают на то, что изменение валентного состояния ионов меди сопровождается изменением электронного состояния ионов хрома. Следовательно, магнитные свойства вещества и процессы проводимости взаимосвязаны. Предполагая наличие флуктуаций валентности ионов меди и хрома в CuCrS_2 , механизм которых связан с особенностями транспортных свойств, можно объяснить различие в значениях эффективного момента парамагнитной фазы этого вещества, найденного разными авторами.

Таким образом, результаты проведенного исследования показали, что интеркалированный дисульфид CuCrS_2 в области низких температур является антиферромагнитным полупроводником с температурой Нееля $T_N = 40.7$ К. В полупроводниковой парамагнитной фазе CuCrS_2 имеет взаимозависимые электрические

и магнитные свойства и претерпевает электронный переход при $T_c = 110$ К, механизм которого, возможно, связан с локализацией носителей заряда и изменением валентности ионов меди и хрома. Корреляция в изменении спинового и электронного состояний, а также обнаружение „магнитного“ состояния катионов меди (Cu^{2+}) указывают на необходимость более внимательного изучения механизмов электронного и ионного транспорта в области $T_c = 110$ К и типа магнитного упорядочения при $T_N = 40.7$ К.

Список литературы

- [1] J.A. Wilson, A.D. Yoffe. *Adv. Phys.* **18**, 193 (1969).
- [2] Г.Б. Дубровский. *ФТТ* **45**, 9, 1590 (2003).
- [3] M. Inoue, H.P. Hughes, A.D. Yoffe. *Adv. Phys.* **38**, 565 (1989).
- [4] К.Г. Никифоров. Многокомпонентные магнитные полупроводники. Изд-во КГПУ им. К.Э. Циолковского, Калуга (2000). 176 с.
- [5] R.F. Akmukhametov, R.A. Yakshibayev, E.V. Gabitov, A.R. Abdullin, R.M. Kutusheva. *Phys. Stat. Sol. (b)* **236**, 29 (2003).
- [6] N. Le Nagard, G. Collin, O. Gorochov. *Mat. Res. Bull.* **14**, 11, 1411 (1979).
- [7] P.F. Bongers, C.F. van Bruggen, J. Koopstra, W.P.A.M. Omloo. *J. Phys. Chem. Solid.* **29**, 977 (1968).
- [8] С.А. Альтшуллер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. Наука, М. (1972). 672 с.
- [9] Н. Мотт, Э. Дэвис. Электронные процессы в некристаллических веществах. Мир, М. (1982). 662 с.
- [10] В. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашников. Физика полупроводников. Наука, М. (1977). 672 с.
- [11] Ю.Я. Гуревич, Ю.И. Харкац. Суперионные проводники. Наука, М. (1992). 288 с.
- [12] Р.А. Якшибасв, В.Н. Конев, М.Х. Балапанов. *ФТТ* **26**, 12, 3641 (1984).