

# Электронный переход в интеркалированном дисульфиде $\text{CuCrS}_2$

© 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  $\text{CuCrS}_2$ . Установлено, что  $\text{CuCrS}_2$  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  $\text{CuCrS}_2$  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  $\text{MeX}_2$  ( $X = \text{S, Se, Te}$ ;  $\text{Me} = \text{Ti, Cr, Ta}$ ) 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  $\text{CuCrS}_2$  относится

к интеркалированным соединениям дисульфида хрома  $\text{CrS}_2$ . Тройные слои в решетке интеркалированных дисульфидов  $\text{MeCrS}_2$  ( $\text{Me} = \text{Na, Cu, Ag}$ ) образованы из слоев  $\text{S—Cr—S}$ , между которыми (в ван-дер-ваальсовой щели) расположены одновалентные ионы  $\text{Me}$ . Соединение  $\text{CuCrS}_2$  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  $\text{CuCrS}_2$  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  $\text{Cu}$ -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  $\text{MeCrS}_2$  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  $\text{CuCrS}_2$  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  $\sim 1$  кОе) и резонансных свойств

$\text{CuCrS}_2$  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 намагничённость, 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  $\text{CuCrS}_2$ , проведенного для выяснения наличия взаимосвязи магнитных и электрических параметров.

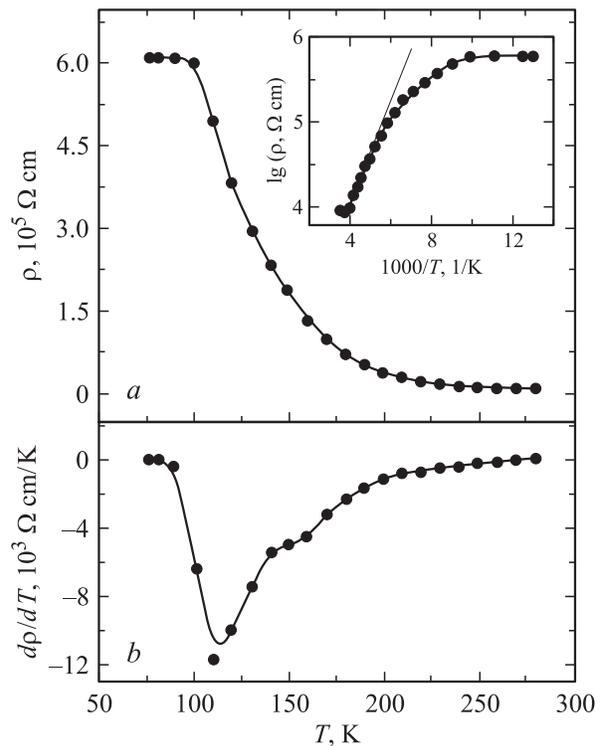
## 2. Техника эксперимента

Исследования выполнены на поликристаллических образцах  $\text{CuCrS}_2$ . Технология получения образцов подробно описана в работе [5]. Рентгеноструктурный анализ проведен на дифрактометре ДРОН-3М в  $\text{Cu-K}_\alpha$ -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  $1000^\circ\text{C}$ . Точность измерения падения напряжения на образце  $10^{-4} \text{ mV}$ , 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  $\text{CuCrS}_2$ , 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  $\rho$  (а) и  $d\rho/dT$  (б) для  $\text{CuCrS}_2$ . 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  $\text{CuCrS}_2$  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  $0.12 \text{ eV}$ . 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  $\text{CuCrS}_2$  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  $\text{CuCrS}_2$  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  $\text{CuCrS}_2$  в работе [7]. Величина

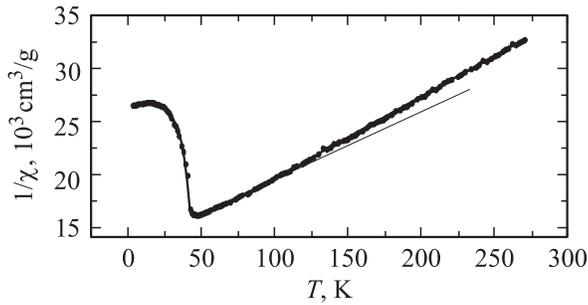


Рис. 2. Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости для  $\text{CuCrS}_2$  в магнитном поле  $H = 50$  Ое.

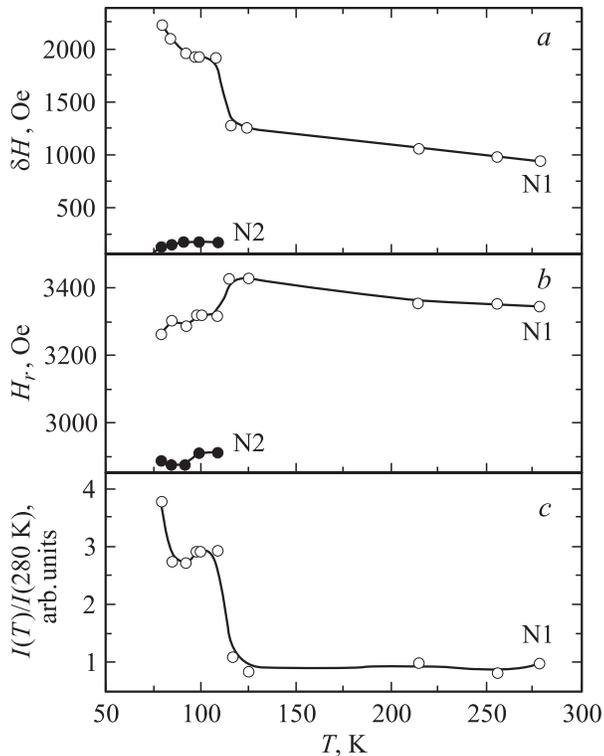


Рис. 3. Температурные зависимости ширины линии ЭПР (a), резонансного поля (b) и нормализованной интенсивности линии (c) для  $\text{CuCrS}_2$ .

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  $\text{CuCrS}_2$ , 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  $\text{CuCrS}_2$  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  $\text{Cu}^{2+}$  ( $3d^9$ ,  $S = 1/2$ ) [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  $\text{Cr}^{2+}$ . 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  $\text{CuCrS}_2$  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  $\text{CuCrS}_2$  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  $\sim 300$  до 670 К  $\text{CuCrS}_2$  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  $\text{Cu}^0$  описывает комплекс из одновалентного иона и заряженной вакансии. Общепринято [11,12], что в соединениях меди за ионную составляющую проводимости  $\sigma_i$  отвечает диффузия одновалентных ионов меди по вакантным позициям решетки. Электронная составляющая проводимости  $\sigma_e$  имеет характер  $p$ -типа и определяется „прыжками“ дырки по одновалентным ионам меди (образование ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ).

В области температур  $T \geq 300$  К энергия активации подвижных ионов меди, например в  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  [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  $\sigma_{\text{tot}}$  на постоянном токе, которая определяется как ионной  $\sigma_i$ , так и электронной  $\sigma_{\text{el}}$  составляющими. Определенная величина энергии активации для  $\text{CuCrS}_2$  в интервале 250–300 К имеет значение 0.12 eV, близкое к энергии активации подвижных ионов меди. Детальный процесс переноса заряда в  $\text{CuCrS}_2$  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  $\text{Cu}^{2+}$ .

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  $\text{CuCrS}_2$  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  $\text{CuCrS}_2$  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  $\text{CuCrS}_2$ , 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  $\text{CuCrS}_2$  в области низких температур является антиферромагнитным полупроводником с температурой Нееля  $T_N = 40.7$  К. В полупроводниковой парамагнитной фазе  $\text{CuCrS}_2$  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 ( $\text{Cu}^{2+}$ ) 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).