

03,05

Структурное и магнитное упорядочение монокристаллов CrNb_3S_6 , выращенных методом газового транспорта

© Е.Б. Борисенко¹, В.А. Березин², Н.Н. Колесников¹, В.К. Гартман¹,
Д.В. Матвеев¹, О.Ф. Шахлевич¹

¹ Институт физики твердого тела РАН,
Черноголовка, Россия

² Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН,
Черноголовка, Россия

E-mail: borisenk@issp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 28 декабря 2016 г.)

Парамагнитный слоистый полупроводник NbS_2 , легированный некоторыми переходными металлами, может превращаться в ферромагнитный материал. Поэтому такие материалы являются перспективными для использования в спинтронике. Установлено, что только при определенных концентрациях легирующего металла T оказывается возможным кристаллографическое упорядочение, которое является существенным для магнитного упорядочения тройных соединений $T\text{NbS}_2$. В частности, изучены кристаллы CrNb_3S_6 , которые формировали практически полностью упорядоченную сверхструктуру с интеркалированными атомами Cr между слоями NbS_2 . Основной трудностью при выращивании этих кристаллов является достижение стехиометрии соединения. Эта проблема решена путем использования разработанного метода двухстадийной химической газовой транспортной реакции. Этот новый подход обеспечивает рост монокристаллов CrNb_3S_6 размером несколько миллиметров в диаметре и толщиной 0.3–0.5 mm. Проведен рентгенофазовый анализ порошков для идентификации всех фаз, участвующих в синтезе и росте кристаллов. Высокочастотное поглощение во внешнем периодическом магнитном поле как функция температуры и напряженности магнитного поля использовано для оценки температуры ферромагнитного перехода монокристаллов CrNb_3S_6 . Значение температуры Кюри оценено как 115 К. Подробно исследован рост монокристаллов CrNb_3S_6 из паровой фазы и дан полный анализ фазовых переходов в процессе роста. Показано, что применение высокочастотного поглощения в кристалле позволяет надежно определять точку ферромагнитного превращения в этом полупроводнике.

Авторы выражают благодарность Отделению физических наук РАН за финансовую поддержку исследований в рамках программы „Физика новых материалов и структур“ (проект № 00-12-10).

DOI: 10.21883/FTT.2017.07.44588.464

1. Введение

Дихалькогениды некоторых переходных металлов привлекают внимание исследователей с 1970-х годов благодаря своим сверхпроводящим, металлическим, полупроводниковым и диэлектрическим свойствам. Слоистые структуры таких полупроводников, как NbS_2 , NbSe_2 , TaS_2 и др., обеспечивают возможность внедрения переходного металла в их структуры. Магнитные свойства соединений на основе NbS_2 , содержащих переходные металлы, изменяются от ферромагнитных до антиферромагнитных в ряду легирующих металлов от Mn до Ni [1–3]. Известно, что некоторые соединения со стехиометрическими составами образуют сверхструктуры с дальним порядком, что представляет особый интерес в связи с их ферромагнитными свойствами. В ряду $T_x\text{NbS}_2$ ($T = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) сверхрешетки формируются при концентрации металла $x = 1/3$ или $1/4$ [1]. Во всех остальных случаях в процессе кристаллизации образуются неупорядоченные твердые растворы, которые не проявляют ферромагнитных свойств. Структуры и некоторые физические свойства синтезированных порошков $T\text{Nb}_3\text{S}_6$ и $T\text{Nb}_4\text{S}_8$ были исследованы в [1].

Ранее монокристаллы CrNb_3S_6 были выращены методом химического газового транспорта и исследованы с помощью дифракции нейтронов [2].

Несмотря на то что этот материал известен довольно давно, остается проблема выращивания однофазных кристаллов определенного стехиометрического состава. В настоящей работе рассмотрено выращивание монокристаллов CrNb_3S_6 методом газотранспортной реакции в потоке газа I_2 и исследован вопрос получения кристаллов стехиометрического состава и того, как избежать присущего этому методу смешения фаз CrNb_3S_6 и CrNb_4S_8 . Впервые методом рентгенофазового анализа порошков исследованы все фазы, образующиеся в процессе синтеза и двухстадийного выращивания кристаллов. Для исследования структуры выращенных кристаллов использовалась дифрактометрическая съемка монокристаллов. Различные магнитные методы, применяемые ранее для определения температуры Кюри соединения CrNb_3S_6 [1,3–5] давали отличающиеся друг от друга значения температур ферромагнитного перехода. В связи с этим был разработан и применен новый метод оценки температуры ферромагнитного перехода, основанный на температурной и полевой зависимо-

стях высокочастотного (ВЧ) поглощения в кристаллах CrNb_3S_6 в переменном магнитном поле.

2. Материалы и методики

Из исходных порошков NbS_2 и Cr_6S_7 (чистота компонентов: S — 99.9999%, Nb — 99.8%, Cr — 99.9%) было синтезировано соединение CrNb_3S_6 . Синтез проводился в печи при температуре 1073 К в течение недели в запаянной кварцевой ампуле при давлении 10 Па. Полученный порошок был использован для выращивания кристаллов методом газового транспорта с I_2 (плотностью 2 kg/m^3) в качестве транспортного агента при температурах 1123–1173 К. Рост монокристаллов CrNb_3S_6 осуществлялся в две стадии, каждая из которых длилась 24 ч в одинаковых условиях.

Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) проводился на растровом электронном микроскопе (РЭМ) SUPRA 50V с приставкой INCA Energy+ для микроанализа с использованием энергодисперсионного спектрометра. Было исследовано несколько участков площадью $5 \times 5 \mu\text{m}$, разброс экспериментальных значений $\sim 2\%$.

Дифрактограммы были получены на рентгеновском дифрактометре Siemens D500 с использованием излучения $\text{CuK}\alpha_1$ в диапазоне углов от 10 до 100° с шагом 0.02° . Фазовый анализ был проведен на основе известных рентгеновских баз данных с помощью программ EVA, Powder Cell и MATCH. Точность измерения параметров решетки составила около $3 \cdot 10^{-4} \text{ nm}$, чувствительность метода $\sim 2 \text{ vol.}\%$ для каждой фазы. Дифрактометр Gemini-R с CCD-детектором был использован для дифрактометрии монокристаллов. Использовалось излучение $\text{MoK}\alpha_1$, точность измерения параметров элементарной ячейки $5 \cdot 10^{-4} \text{ nm}$.

Чтобы получить температурную зависимость ВЧ-поглощения в кристалле в переменном магнитном поле, мы использовали схему „резонатор с образцом“, разработанную и описанную в [6]. Образец помещался в спиральный резонатор, плоскость образца была параллельна оси резонатора, внешнее магнитное поле прикладывалось перпендикулярно или параллельно образцу. Резонансная частота колебательного контура с образцом составляла около 700 МГц. Отклонение направления внешнего магнитного поля от нормали к плоскости образца было не более 5° . Измерения ВЧ-потерь проводились по схеме проходного спектрометра с использованием генератора качающейся частоты для исключения влияния дисперсии частоты резонатора. В нашем случае частот, далеких от частот магнитных резонансов, основной вклад в сигнал вносят потери от наведенного ВЧ-тока, протекающего в образце, и потери на перемагничивание образца ВЧ-полем. Данный подход был использован, в частности, в работе [7]. Образцы охлаждались жидким азотом, который заливался в рубашку криостата. Температура измерялась угольным термометром с точностью около 1 К.

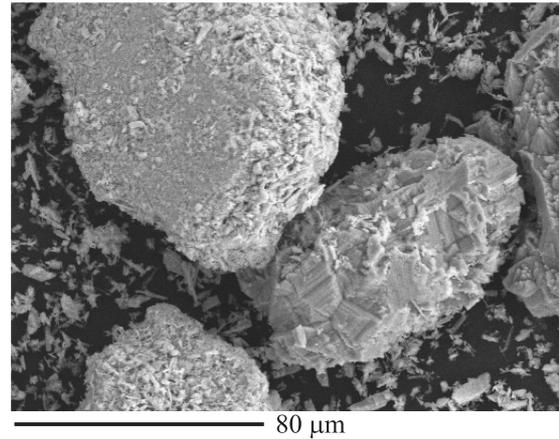


Рис. 1. РЭМ-изображение синтезированного порошка CrNb_3S_6 .

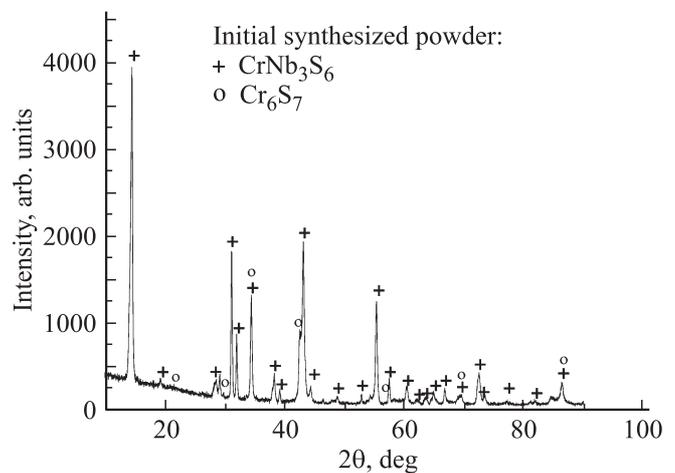


Рис. 2. Дифрактограмма порошка CrNb_3S_6 .

3. Результаты и обсуждение

Порошок, синтезированный из соединений NbS_2 и Cr_6S_7 , оказался неоднородным по составу и размеру частиц. Согласно данным РСМА (рис. 1), он в основном состоял из частиц CrNb_3S_6 , но также содержал Cr_6S_7 .

Данные рентгенофазового анализа подтверждают, что порошок в основном состоит из гексагональной фазы CrNb_3S_6 с пространственной группой $P6_322$ (22-0350 JCPDS) и также содержит следы гексагональной фазы Cr_6S_7 (09-273 JCPDS) с пространственной группой P (рис. 2).

В результате испарения в потоке газа I_2 порошки различных составов осаждаются в горячей и холодной зонах. Порошки из горячей зоны в основном состоят из фазы CrNb_3S_6 и содержат до 3 vol.% гексагонального CrNb_4S_8 (30-0819 JCPDS). Порошок из холодной зоны практически полностью состоит из CrNb_3S_6 . Данные РСМА показывают, что помимо этих фаз присутствуют частицы иодидов хрома-ниобия, которые очень быстро окисляются на воздухе.



Рис. 3. Монокристаллы CrNb_3S_6 .

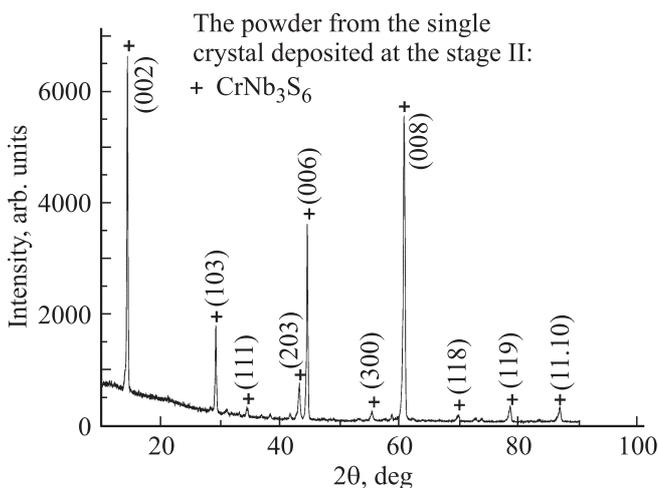


Рис. 4. Дифрактограмма порошка размолотого монокристалла CrNb_3S_6 .

Для проведения второй стадии газотранспортной реакции порошок, осажденный на первой стадии, собирали из холодной зоны и снова испаряли при тех же условиях. К концу этой стадии вырастали пластинчатые кристаллы размером несколько миллиметров с толщиной сотни микрон (рис. 3).

Данные рентгенофазового анализа (рис. 4) указывают на то, что пластинки представляют собой однофазные кристаллы CrNb_3S_6 с параметрами элементарной ячейки $a = 0.5737 \text{ nm}$, $c = 1.212 \text{ nm}$, что находится в хорошем согласии с нейтронографическими данными [1]. Рентгеновская съемка на дифрактометре Gemini-R показала, что выращенные пластинки — монокристаллы с практически полностью упорядоченной сверхрешеткой CrNb_3S_6 с ориентацией $[0001]$ и параметрами кристаллической решетки $a = 0.574 \text{ nm}$, $c = 1.213 \text{ nm}$, которые находятся в хорошем согласии с данными порошковой дифрактометрии. РСМА показал однородное распределение компонентов по сечению, соответствующее составу CrNb_3S_6 .

На рис. 5 показана полевая зависимость ВЧ-потерь при температуре 77 К для двух ориентаций магнитного поля по отношению к плоскости образца. Угловая зависимость ВЧ-поглощения для ориентации магнитного поля практически параллельной плоскости образца очень

резкая, отклонение на 1° приводит к значительному изменению амплитуды ВЧ-поглощения в конечном поле, что было использовано для юстировки образца. В параллельной и перпендикулярной ориентировке образца относительно внешнего поля имеются различия в области малых полей, что указывает на разницу в доменной структуре для этих двух случаев. В больших полях обе зависимости выходят на насыщение, характерное поле этого насыщения уменьшается с ростом температуры. Характер поведения полевой зависимости ВЧ-поглощения позволяет утверждать, что основной вклад в полезный сигнал вносят потери на перемагничивание образца ВЧ-магнитным полем, а величина сигнала определяется магнитной структурой образца.

Температурная зависимость ВЧ-поглощения была измерена при одновременно периодически изменяющемся внешнем магнитном поле. Этот подход был использован в [7] для исследования фазовых превращений в

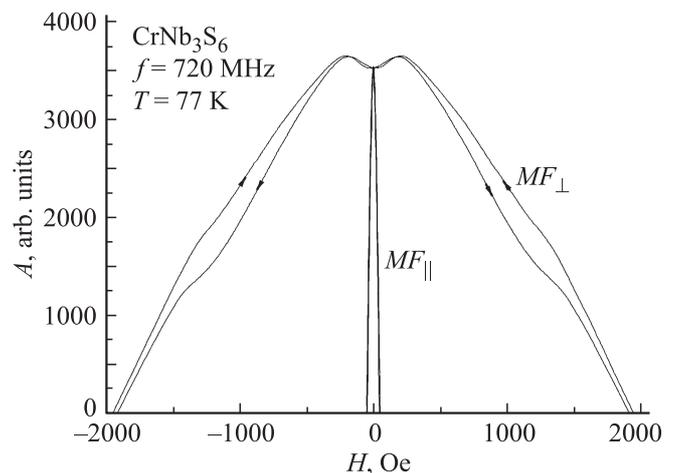


Рис. 5. Зависимость ВЧ-поглощения в монокристалле CrNb_3S_6 от магнитного поля $T = 77 \text{ K}$.

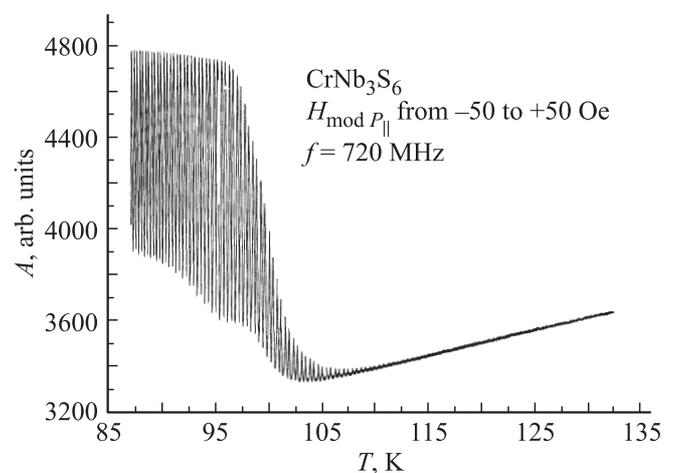


Рис. 6. Зависимость ВЧ-поглощения в монокристалле CrNb_3S_6 от температуры в периодически изменяющемся магнитном поле H при частоте $f = 720 \text{ MHz}$.

высокотемпературных сверхпроводниках. Как оказалось, он дает точную оценку температуры перехода, что используется в настоящей работе для оценки температуры Кюри T_c монокристалла CrNb_3S_6 . Каждый период изменения магнитного поля происходит практически при одной температуре, а весь набор таких зависимостей при постепенном смещении по температуре образует наглядную картину происходящих изменений. Пример такой записи приведен на рис. 6. Верхняя огибающая соответствует температурной зависимости ВЧ-поглощения в нулевом поле. Для простоты картины приведена запись в параллельном поле. Прекращение влияния внешнего магнитного поля происходит при температуре выше 115 К. Такая же оценка T_c справедлива и для перпендикулярной ориентировки магнитного поля. Монотонное изменение ВЧ-поглощения выше этой температуры связано с температурной зависимостью сопротивления образца и резонатора. Разделения вкладов каждой из этих причин не проводилось.

При более ранних измерениях температуры ферромагнитного перехода в порошках CrNb_3S_6 с помощью вибрационного магнитометра [1] были найдены значения температуры Кюри 170 К. Позднее T_c монокристаллов CrNb_3S_6 была получена из температурных зависимостей намагниченности [3]. Межслойное магнитосопротивление вдоль оси c дало значение температуры Кюри монокристаллов 132 К [4]. Исследования спин-релаксации μ -мюонов в монокристаллах CrNb_3S_6 дали оценку T_c около 127 К [5].

Различия в измеренных значениях T_c могут быть связаны с разной чувствительностью использованных методов и более высоким структурным совершенством наших монокристаллов CrNb_3S_6 , чистотой их химического и фазового состава.

4. Заключение

Монокристаллы CrNb_3S_6 были выращены методом газового транспорта. Потребовались две стадии газотранспортной реакции с использованием I_2 в качестве транспортного агента для получения однофазных монокристаллов из синтезированных порошков. Показано, что выращенные кристаллы имеют гексагональную структуру с параметрами элементарной ячейки $a = 0.574 \text{ nm}$, $c = 1.213 \text{ nm}$. Температурная зависимость ВЧ-поглощения в переменном магнитном поле на резонансной частоте 720 МГц указывает на ферромагнитное упорядочение в монокристаллах CrNb_3S_6 и дает нижнюю оценку температуры Кюри $T_c = 115 \text{ K}$.

Список литературы

- [1] E. Mooser. In: *Intercalated layered materials* / Eds F. Lévy, D. Reidel. Publishing Company, Dordrecht–Boston–London (1979). P. 251.
- [2] T. Ueno, K. Yamamoto, H. Matsukura, T. Kusawake, K. Ohshima. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **6**, 684 (2005).

- [3] T. Miyadi, K. Kikuchi, H. Kondo, S. Sakka, M. Arai, Y. Ishikawa. *J. Phys. Soc. Jpn.* **52**, 4, 1394 (1983).
- [4] Y. Togawa, Y. Kousaka, S. Nishihara, K. Inoue, J. Akimitsu, A.S. Ovchinnikov, J. Kishine. *Phys. Rev. Lett.* **111**, 19, 197204 (2013).
- [5] D. Braam, C. Gomez, S. Tezok, E.V.L. de Mello, L. Li, D. Mandrus, H.-Y. Kee, J.E. Sonier. *Phys. Rev. B* **91**, 144407 (2015).
- [6] В.А. Березин, В.А. Тулин. *ЖЭТФ* **110**, 1054 (1996).
- [7] В.А. Березин, К.В.Багинский, В.А. Тулин, Д.А. Шулятев, Я.М. Муковский. *Письма в ЖТФ* **27**, 1, 25 (2001).