

04,05

## Магнитный резонанс соединений $M_x Mn_{1-x} S$ ( $M = Cu, Cr$ )

© А.М. Воротинов<sup>1</sup>, Г.М. Абрамова<sup>1</sup>, В.В. Соколов<sup>2</sup>, О.В. Воротинова<sup>3</sup>

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

<sup>2</sup> Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>3</sup> Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

E-mail: sasa@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 3 апреля 2012 г.)

Методом электронного парамагнитного резонанса исследовался катион-замещенный моносulfид марганца  $M_x Mn_{1-x} S$  ( $M = Cu, Cr$ ). Температурные и концентрационные зависимости ширины и формы линии магнитного резонанса рассмотрены с использованием метода моментов Ван-Флека. Показано, что при замещении ионов  $Mn^{2+}$  ионами меди и хрома происходит изменение эффективного обменного взаимодействия в системе, существенно влияющее на спектры магнитного резонанса.

### 1. Введение

Поиск, синтез и исследование новых соединений остается одной из важных задач физики твердого тела и магнетизма. Одним из методов поиска и создания веществ с новыми физическими свойствами является метод катионного (анионного) замещения, используемый для синтеза твердых растворов. Выбор матрицы для проведения таких исследований определяется, кроме прочих условий, растворимостью катиона замещения в данной матрице.

Моносulfид марганца  $MnS$  с температурой Нееля 150 К относится к диэлектрикам Мотта [1] и является удобной модельной системой для исследования влияния замещения ионов  $Mn^{2+}$  другими ионами ряда 3d-металлов. Интерес к таким исследованиям обусловлен, с одной стороны, возможностью подобного замещения без изменения кристаллической структуры исходного компонента в достаточно широком интервале концентраций (до  $x = 0.3$ ). С другой стороны, появляется возможность управлять такими интересными свойствами моносulfида марганца, как колоссальная магнитострикция и переход металл–диэлектрик [2–4].

Исследованию поликристаллических sulfидов системы  $Cr_x Mn_{1-x} S$ , синтезированных на основе моносulfида марганца, посвящены работы [5–8].

Sulfиды системы  $Cu_x Mn_{1-x} S$  изучены слабо [3]. Как правило, кубическую фазу (альфа) моносulfида марганца сопоставляют с монооксидом марганца  $MnO$  ( $Fm-3m$ , NaCl). В отличие от  $MnO$ , монооксид меди  $CuO$  ( $d^9$ ) [9] имеет моноклинную структуру, которая представляет собой искаженный вариант кубической NaCl решетки, в которой кристаллизуются моносulfид и монооксид марганца. Предполагается, что ион меди  $Cu^{2+}$  вызывает искажение NaCl структуры благодаря эффекту Яна–Теллера.

Несмотря на растущий интерес к чистым и замещенным моносulfидам марганца, магнитные и, в особенности, резонансные свойства составов  $Mn_{1-x} M_x S$  ( $M = Cu, Cr$ ) остаются слабоизученными.

В настоящей работе приводится исследование монокристаллов  $M_x Mn_{1-x} S$  ( $M = Cu, Cr$ ) методом магнитного резонанса с целью выяснения влияния замещения ионами  $Cr^{2+}$  и ян-теллеровскими ионами  $Cu^{2+}$  на физические свойства и состояние Мотта в моносulfиде марганца.

### 2. Технология синтеза

Технология синтеза образцов и методы аттестации кристаллической структуры  $Me_x Mn_{1-x} S$  ( $Me = Cr, Cu$   $0 \leq x \leq 0.29$ ) подробно описаны в работах [2,3]. Структурные свойства поликристаллических и монокристаллических образцов исследованы на дифрактометрах класса ДРОН в Cu-K $\alpha$ -излучении и D8-ADVANCE (Cu-K $\alpha$ -излучение,  $\theta-2\theta$ -сканирование) с использованием линейного детектора VANTEC. Шаг сканирования по углу  $2\theta$  равен  $0.016^\circ$ , экспозиция 0.3 секунд на шаг. Согласно [2,3], область формирования ( $0 < x < X_c$ ) гомогенного твердого раствора  $Me_x Mn_{1-x} S$  с кубической структурой NaCl зависит от числа  $d$ -электронов катиона замещения. В данной работе представлены только образцы с составами  $x < X_c$ .

Для исследования резонансных свойств sulfидов  $Cu_x Mn_{1-x} S$  использовались монокристаллические образцы с составами  $x = 0.01, 0.07, 0.15$ . Вещества представляли собой однородные твердые растворы  $Cu_x Mn_{1-x} S$  с кубической структурой матрицы  $MnS$ , при увеличении степени замещения параметр кубической решетки уменьшался от  $5.224 \text{ \AA}$  ( $x = 0$ ) до  $5.214 \text{ \AA}$  ( $x = 0.15$ ).

Для исследования влияния катионного замещения в системе  $Cr_x Mn_{1-x} S$  на резонансные свойства исполь-

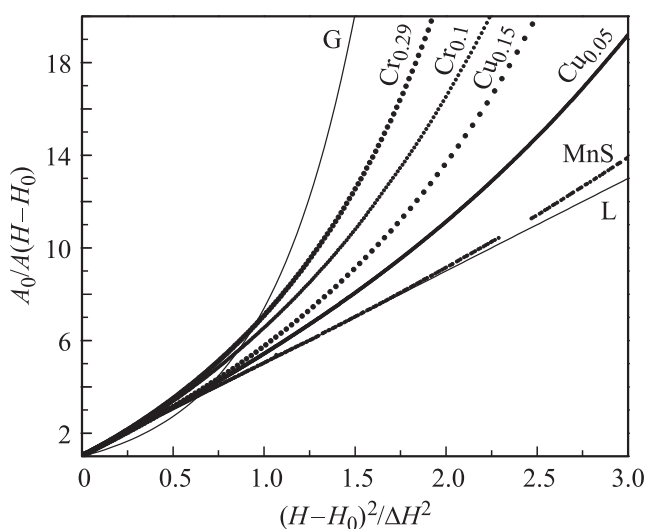
зовались монокристаллические образцы с составами  $x = 0.1, 0.29$ . Рентгенограммы образцов были характерны для NaCl структуры моносulfида марганца, кубическая симметрия  $Fm-3m$ . С ростом степени катионного замещения и формирования твердого раствора  $Cr_xMn_{1-x}S$  наблюдалось сжатие решетки в соответствии с ожидаемым ее поведением при замещении двухвалентных ионов марганца на двухвалентные ионы  $Cr^{+2}$  в октаэдрических позициях. Так, параметр решетки монокристалла  $Cr_xMn_{1-x}S$  с  $x = 0.29$  составлял  $a = 5.17 \text{ \AA}$  и был близок к ожидаемому значению  $a = 5.172 \text{ \AA}$  для данного состава твердого раствора.

### 3. Экспериментальные результаты и обсуждение

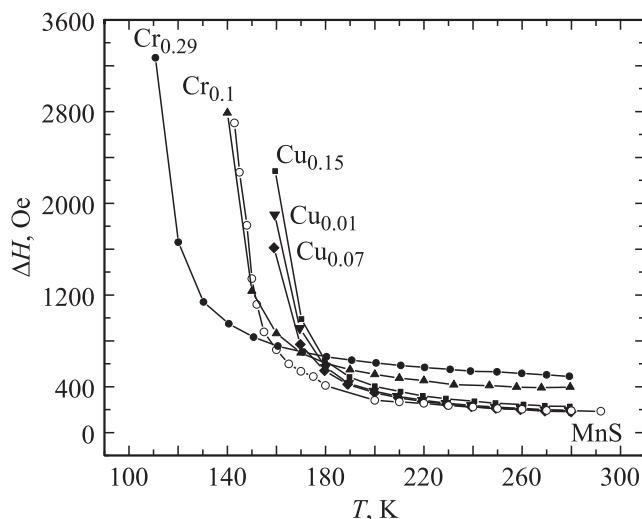
Спектры магнитного резонанса снимались на спектрометре Elexsys E580, работающем в X-диапазоне в температурном интервале 100–300 К. Исследовались температурные зависимости ширины и формы линии поглощения при произвольной ориентации внешнего магнитного поля от типа замещающего иона и его концентрации. На рис. 1 представлены зависимости формы линии магнитного резонанса образцов  $Cr_xMn_{1-x}S$  и  $Cu_xMn_{1-x}S$  при комнатной температуре.

Во всем температурном диапазоне и для всех составов наблюдалась одиночная симметричная линия магнитного резонанса.

Форма линии чистого MnS близка к лоренцевой. Обнаружено, что при замещении, независимо от типа замещающего иона, форма линии отклоняется от лоренцевой и приближается к гауссовой форме. Причем, это



**Рис. 1.** Изменение формы линии магнитного резонанса в зависимости от типа и концентрации замещающего иона. L и G — форма линии Лоренца и Гаусса соответственно,  $H_0$ ,  $A_0$  и  $\Delta H$  — резонансное поле, максимальная амплитуда линии и ширина линии соответственно.



**Рис. 2.** Температурные зависимости ширины линии магнитного резонанса для замещенных образцов и чистого MnS.

отклонение проявляется сильнее при замещении ионов марганца ионами хрома, нежели ионами меди.

Температурная зависимость ширины линий образцов с хромом и медью показана на рис. 2. Обращает на себя внимание тот факт, что при увеличении концентрации ионов меди до 0.15 ширина линии при комнатной температуре остается неизменной, тогда как для соединений с ионами хрома она монотонно возрастает с увеличением их концентрации. Температура Нееля для образцов с медью, по данным магнитного резонанса, увеличивается по сравнению с чистым MnS (150 К) до 160 К и, таким образом, практически не зависит от концентрации. В то же время для составов с хромом она уменьшается до 110 К для  $x = 0.29$ .

Анализ изменения ширины линии магнитного резонанса с ростом концентрации и в зависимости от типа замещающего иона удобно провести с использованием метода моментов [10].

Начнем рассмотрение с незамещенного MnS. В случае только диполь-дипольного взаимодействия второй момент поликристаллического образца есть [10]

$$M_2 = 208.14 \frac{1}{a^6} \frac{g^4 \mu^4}{3h^2} S(S+1), \quad (1)$$

где  $a$  — постоянная решетки,  $g$  — значение  $g$ -фактора,  $\mu$  — магнетон Бора,  $h$  — постоянная Планка и  $S$  — спин иона. Полученное таким образом значение второго момента составляет  $M_2 = 10.27 \cdot 10^6 \text{ Oe}^2$ . Понятно, что для монокристаллического образца данная величина будет зависеть от ориентации внешнего магнитного поля. Как показывают вычисления [10], для кубической гранцентрированной решетки этот разброс составляет порядка 10%. В случае наличия обменного взаимодействия, как показано в работах Кубо и Томиты, величина ширины линии магнитного резонанса и второй момент

связаны соотношением [11,12]

$$\Delta H = M_2 / \langle J \rangle, \quad (2)$$

где  $\langle J \rangle$  — величина среднего обменного взаимодействия в системе. Используя экспериментальную ширину линии при комнатной температуре для MnS и вычисленный второй момент, получаем значение  $|\langle J \rangle| = 7.4$  К. Величины обменных взаимодействий для MnS также можно получить с помощью метода молекулярного поля, подробно описанного в [13]. Используя значения парамагнитной температуры Кюри  $\theta = -465$  К [13] и температуру Нееля  $T_N = 154$  К [13], имеем величины обменных взаимодействий для первых и вторых соседей  $J_1 = -5.3$  К и  $J_2 = -4.3$  К соответственно. Отсюда (с учетом количества ближайших соседей)  $|\langle J \rangle| = 5$  К, что достаточно хорошо согласуется с величиной, полученной из (2).

Для экспериментального определения второго момента чистого соединения MnS, форма линии магнитного резонанса которого близка к лоренцевой, возникает необходимость прописывать крылья линии поглощения для увеличения точности. В нашем эксперименте второй момент определялся при развертке поля до  $6H_0$ , где  $H_0$  — резонансное поле

$$M_2 = \frac{\int (H - H_0)^2 f(H) dH}{\int f(H) dH},$$

где  $f(H)$  — лоренцева функция формы линии.

Как показывают оценки, ошибка в этом случае составляет порядка 10%. Экспериментально определенный таким образом второй момент равен  $M_2 = 3 \cdot 10^6$  Ое<sup>2</sup>.

Теоретический расчет второго момента для образцов с замещением ионами хрома и меди достаточно сложно произвести. Связано это с тем обстоятельством, что, во-первых, функция формы линии магнитного резонанса является промежуточной между гауссовой и лоренцевой. Это свидетельствует о том, что линия резонанса становится неоднородно уширенной. Во-вторых, при наличии в образце ионов разного сорта, обменное взаимодействие между ними дает вклад во второй момент. При этом, ввиду близости значений  $g$ -факторов разнородных ионов ( $g_{Cu} \approx 2.1$ ,  $g_{Cr} \approx 2$ ,  $g_{Mn} \approx 2$  [11]), линия не разрешается.

Тем не менее, из концентрационной зависимости ширины линии можно сделать определенные выводы. Понятно, что добавление ионов другого сорта в чистое соединение MnS в любом случае должно приводить к увеличению вклада во второй момент (а следовательно, и в ширину линии магнитного резонанса) диполь-дипольного взаимодействия. Связано это с различием  $g$ -факторов и спинов разнородных ионов, а также монотонным уменьшением постоянной решетки при увеличении концентрации ионов хрома или меди.

Данная ситуация наблюдается в соединениях  $Cr_x Mn_{1-x} S$ , где ширина линии магнитного резонанса при комнатной температуре растет от  $\Delta H(x=0) = 180$  Ое

до  $\Delta H(x=0.29) = 490$  Ое (см. рис. 2). Подобное поведение, а также уменьшение температуры Нееля от  $T_N(x=0) = 150$  К до  $T_N(x=0.29) = 110$  К (см. рис. 2) свидетельствуют о том, что при замещении ионов Mn ионами Cr величина эффективного обменного взаимодействия в системе  $Cr_x Mn_{1-x} S$  уменьшается с ростом концентрации  $x$ .

Обратная ситуация наблюдается при допировании соединения MnS ионами меди. Хотя форма линии в  $Cu_x Mn_{1-x} S$  с ростом концентрации ионов меди отклоняется от лоренцевой, это изменение происходит существенно слабее, чем в  $Cr_x Mn_{1-x} S$  (см. рис. 1). Кроме того, ширина линии при комнатной температуре остается практически постоянной для  $0 < x < 0.15$ . Данный факт, а также небольшой рост температуры Нееля (см. рис. 2) говорят в пользу того, что при замещении ионов Mn ионами Cu величина эффективного обменного взаимодействия в системе  $Cu_x Mn_{1-x} S$  увеличивается с ростом концентрации  $x$ .

#### 4. Заключение

Проведены исследования температурного поведения ширины линии и концентрационной зависимости формы линии магнитного резонанса катион-замещенных соединений моносульфида марганца. Показано, что независимо от типа замещающего иона ( $Cr^{2+}$  или  $Cu^{2+}$ ) форма линии магнитного резонанса отклоняется от лоренцевой и становится промежуточной между лоренцевой и гауссовой. Степень отклонения увеличивается с ростом концентрации замещающих ионов. Данный факт свидетельствует о наличии неоднородного уширения в образце. С другой стороны, изменение ширины линии магнитного резонанса в зависимости от типа замещающих ионов ведет себя по-разному. Показано, что замещение ионов марганца ионами меди приводит к увеличению эффективного обменного взаимодействия в системе и усилению эффекта обменного сужения. В противоположность этому, добавление ионов хрома в систему приводит к уменьшению эффективного обменного взаимодействия и, как следствие, значительному изменению формы линии магнитного резонанса, увеличению ее ширины при комнатной температуре и уменьшению температуры Нееля.

#### Список литературы

- [1] Г.В. Лосева, С.Г. Овчинников, Г.А. Петраковский. Переход металл-диэлектрик в сульфидах 3d-металлов. Наука, Новосибирск (1983). 183 с.
- [2] Г.М. Абрамова, Г.А. Петраковский, В.В. Соколов, Д.А. Великанов, А.М. Воротынов, А.Ф. Бовина, А.А. Амиров, А.М. Алиев, Л.Н. Ханов, Г.С. Патрин. ФТТ **54**, 3, 500 (2012).
- [3] Г.М. Абрамова, Г.А. Петраковский, Д.А. Великанов, А.М. Воротынов, М.С. Молокеев, Е. Мита, В.В. Соколов, Г.С. Патрин. ФТТ **54**, 2, 277 (2012).

- [4] Г.М. Абрамова, Г.А. Петраковский, В.В. Соколов. Патент на изобретение № 2435734. Приоритет от 1 февраля 2010 г.
- [5] P. Burllet. Le titre de docteurs-sciences physiques. De L'Université de Grenoble (1968).
- [6] L.I. Ryabinkina, G.V. Loseva. Phys. Status. Solidi. A **80**, k179 (1983).
- [7] Г.А. Петраковский, Л.И. Рябинкина, С.А. Аплеснин, Г.М. Абрамова, А.Д. Великанов, А.Д. Балаев, А.Ф. Бовина. ФТТ **41**, 9, 1660 (1999).
- [8] Г.А. Петраковский, Л.И. Рябинкина, Г.М. Абрамова, Д.А. Балаев, А.Д. Балаев, А.Ф. Бовина. Письма в ЖЭТФ **72**, 2, 99 (2000).
- [9] S. Abrink, A. Waskowska. J. Phys.: Condens. Matter **3**, 8175 (1991).
- [10] А. Лёше. Ядерная индукция. Иностран. лит. М. (1963). 684 с.
- [11] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс соединений промежуточных групп. Наука. М. (1972). 672 с.
- [12] R. Kubo, K.J. Tomita. J. Phys. Soc. Japan **9**, 888 (1954).
- [13] Дж. Смарт. Эффективное поле в теории магнетизма. Мир, М. (1968). 271 с. [J.S. Smart. Effective Field theories of Magnetism. W.B. Saunders Company, Philadelphia-London (1966).]