

05,11,19

## Новые магнитные материалы $\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ с переходом металл–диэлектрик

© Г.М. Абрамова<sup>1</sup>, Г.А. Петраковский<sup>1</sup>, В.В. Соколов<sup>2</sup>, Д.А. Великанов<sup>1</sup>, А.М. Воротинов<sup>1</sup>,  
А.Ф. Бовина<sup>1</sup>, А.А. Амиров<sup>3</sup>, А.М. Алиев<sup>3</sup>, Л.Н. Ханов<sup>3</sup>, Г.С. Патрин<sup>4</sup>

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

<sup>2</sup> Институт неорганической химии СО РАН,  
Новосибирск, Россия

<sup>3</sup> Институт физики ДагНЦ РАН,  
Махачкала, Россия

<sup>4</sup> Сибирский федеральный университет,  
Красноярск, Россия

E-mail: agm@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 5 июля 2011 г.)

Представлены первые результаты синтеза и исследования тепловых, структурных, электрических, резонансных и магнитных свойств новых сульфидных материалов  $\text{Me}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  ( $\text{Me} = \text{Cu}$ ,  $0 < x < 0.2$ ), синтезированных на основе моносulfида марганца. Вещества имеют кубическую структуру NaCl при 300 К и претерпевают концентрационный переход металл–диэлектрик с ростом степени замещения и при изменении температуры. Магнитный переход установлен в области аномалии теплоемкости. Температура Нееля слабо зависит от концентрации меди. Образцы с высоким содержанием меди имеют металлический тип проводимости при  $T < 260$  К и полупроводниковый при  $T > 260$  К.)

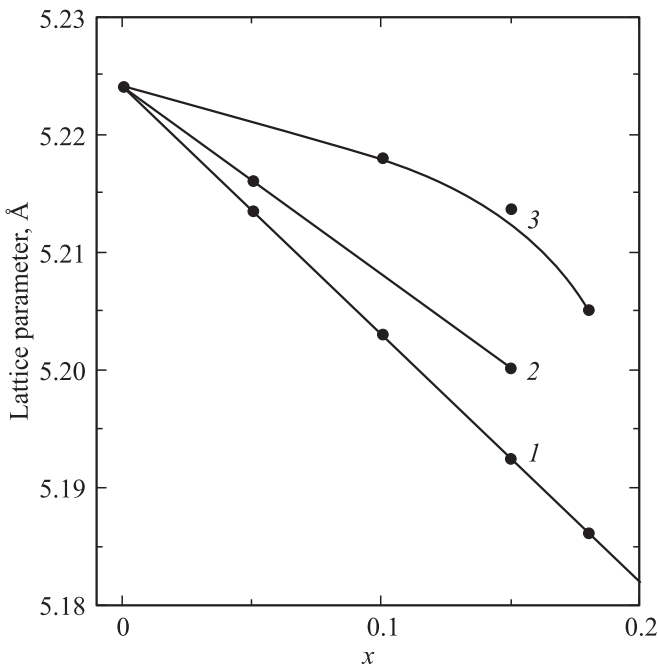
### 1. Введение

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 матриц для проведения таких исследований определяется, кроме прочих условий, растворимостью катиона замещения в данной матрице. Известно [1], что моносulfид марганца кристаллизуется в трех структурных модификациях (кубические альфа и бета-фазы и гексагональная гамма-фаза). Альфа-MnS имеет кубическую гранцентрированную структуру типа NaCl. Аналогичную структуру имеют монооксиды ряда 3d-элементов: MnO ( $d^5$ ), FeO ( $d^6$ ), CoO ( $d^7$ ), NiO ( $d^8$ ) [2]. Монооксид меди CuO ( $d^9$ ) [3], в отличие от указанных выше монооксидов, имеет моноклинную структуру, которая представляет собой искаженный вариант кубической решетки NaCl. Предполагается, что ион меди  $\text{Cu}^{2+}$  вызывает искажение NaCl-структуры благодаря эффекту Яна–Теллера.

В данной работе сообщаются результаты синтеза и исследования физических свойств сульфидов системы  $\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ . Исследования выполнены с целью выяснения возможности образования твердых растворов  $\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  и влияния ян-теллеровского иона  $\text{Cu}^{2+}$  на физические свойства и состояние Мотта в моносulfиде марганца.

### 2. Образцы и техника эксперимента

Синтез образцов  $\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  выполнен двумя методами. Поликристаллические образцы № 1 с составами  $x = 0.05, 0.15, 0.3$  синтезированы в вакуумированных кварцевых ампулах путем отжига смеси чистых элементов Cu, Mn, S (взятых в количествах, соответствующих составу шихты) при температуре 960°C в течение недели. Порошки № 2 синтезированы из смеси окислов путем сульфидизации в кварцевом реакторе. Из полученных порошков методом кристаллизации из расплава выращены монокристаллы с составами  $x = 0.1, 0.15, 0.18$ . Кристаллическая структура синтезированных веществ  $\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  исследована методом рентгеноструктурного анализа на установке класса ДРОН в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении. Измерения теплоемкости проведены на монокристаллах на универсальной установке PPMS 9 (Quantum Design VSA) в диапазоне температур 77–300 К. Измерения магнитной восприимчивости выполнены на высокочувствительном СКВИД-магнитометре MPMS®-XL в интервале 4.2–300 К в магнитном поле 0.5 и 20 кОе. Исследования резонансных свойств проведены на спектрометре ЭПР X-диапазона SE/X-2544 в интервале температур 90–300 К. Исследования электрических свойств проведены 4-контактным методом на постоянном токе на установке PPMS 6000 и специально оборудованной установке с программным управлением.



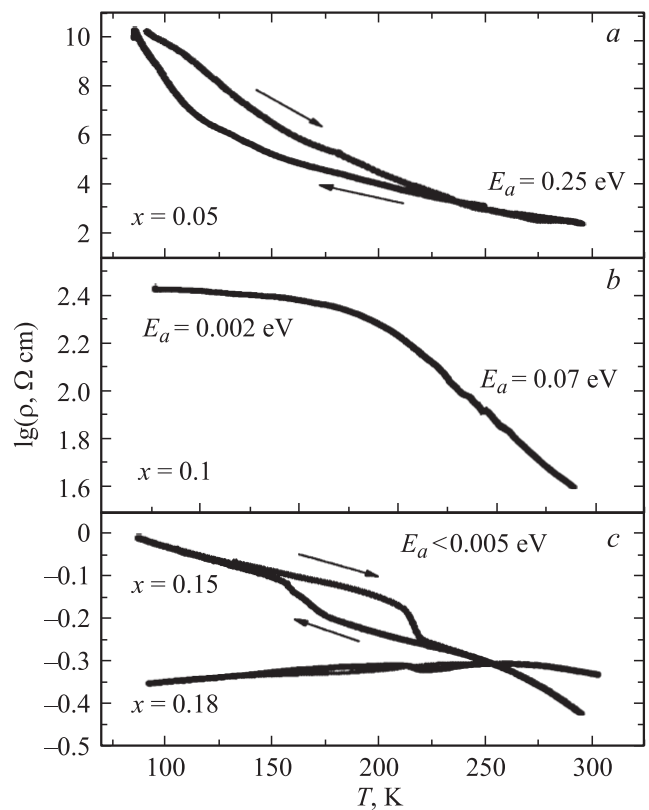
**Рис. 1.** Концентрационные зависимости параметра элементарной ячейки для  $Cu_xMn_{1-x}S$ : 1 — вычисленная зависимость для твердого раствора, 2 и 3 — экспериментальные зависимости для поликристалла и монокристаллов соответственно.

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

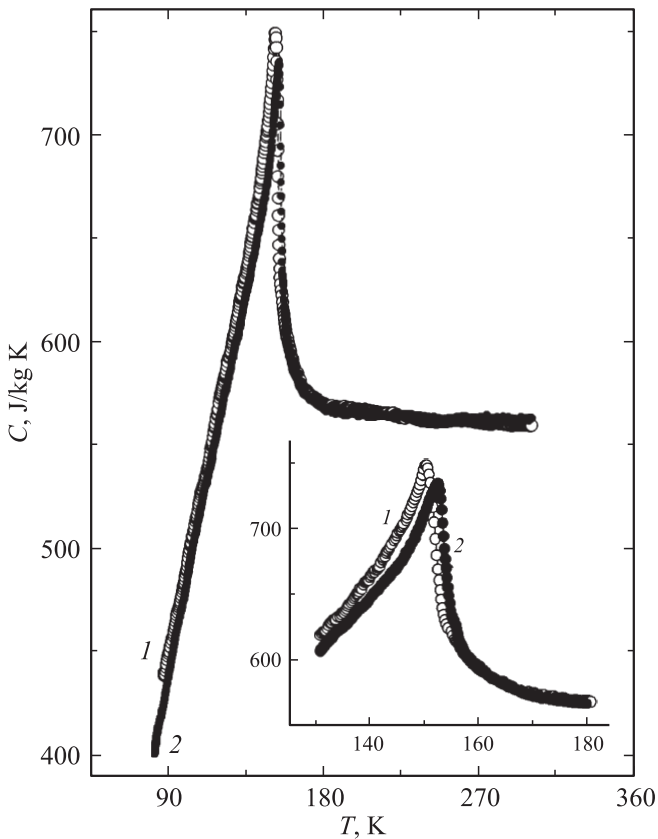
Результаты исследования фазового состава и кристаллической структуры  $Cu_xMn_{1-x}S$  показали, что однородные твердые растворы  $Cu_xMn_{1-x}S$  с кубической структурой матрицы  $MnS$  формируются в достаточно узком диапазоне концентраций (до  $x = 0.15$ ). На существенное изменение физических свойств  $Cu_xMn_{1-x}S$  указывает изменение цветового оттенка образующегося вещества. Если порошкообразный моносульфид марганца имеет зеленый оттенок, то соединения  $Cu_xMn_{1-x}S$  приобретают желтый оттенок, что указывает на изменение оптических свойств и смещение полосы поглощения в красную сторону спектра. На рис. 1 показаны концентрационные зависимости параметра кубической решетки ( $NaCl$ ,  $FM-3m$ ). Кривая 1 соответствует вычисленной зависимости для твердого раствора  $Cu_x^{2+}Mn_{1-x}^{2+}S^{2-}$  с  $3d$ -ионами в октаэдрических позициях, кривые 2 и 3 соответствуют экспериментально наблюдаемым зависимостям для образцов № 1 и 2 соответственно. Учитывая, что ионный радиус двухвалентных ионов меди  $Cu^{2+}$  ( $0.78 \text{ \AA}$ ) ниже, чем у марганца  $Mn^{2+}$  ( $0.91 \text{ \AA}$ ), в случае образования твердого раствора можно было ожидать достаточно существенного уменьшения параметра кубической решетки. Экспериментальные концентрационные зависимости параметра решетки слабо зависят от состава, например, по сравнению с известными данными для систем  $Fe_xMn_{1-x}S$  и  $Cr_xMn_{1-x}S$  [4]. Исследования стехиометрии показали, что реальный состав образцов

$Cu_xMn_{1-x}S$  с  $x = 0.1$  соответствует составу  $x = 0.10$ , химический состав образцов с  $x = 0.15$  соответствует реальным составам  $x = 0.15$  и  $x = 0.25$ . Для образцов с составом по шихте  $x = 0.18$  наряду с типичными для  $NaCl$  структурными рефлексами на рентгенограммах обнаружены дополнительные структурные рефлексы (с интенсивностью не более 5%). Сопоставление экспериментальных данных с данными картотеки АСТМ показало, что дополнительные структурные рефлексы не описываются примесью гексагональной фазы  $CuS$  (синий цвет) или моноклинной фазы  $CuO$ . Расчеты с использованием программы „Diamond“ позволили сделать вывод, что дополнительные линии на рентгенограммах образцов можно описать моноклинной структурой  $Cu_xMn_{1-x}S$  с параметрами решетки  $a = 5.5 \text{ \AA}$ ;  $b = 3.5 \text{ \AA}$ ;  $c = 4 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta = 95^\circ$ , пространственная группа  $C12/c1$  (15). Совокупность результатов анализа структурных свойств  $Cu_xMn_{1-x}S$  позволяет сделать предположение, что отличие в концентрационных зависимостях параметра элементарной  $NaCl$ -ячейки твердого раствора от ожидаемой зависимости вызвано локальными искажениями решетки в окрестности ионов меди и последующим формированием (для больших концентраций) сопутствующего раствора с моноклинной структурой.

На рис. 2 представлены наиболее типичные температурные зависимости электросопротивления  $Cu_xMn_{1-x}S$ , наблюдаемые в интервале 77–300 К. С ростом степени



**Рис. 2.** Температурные зависимости электросопротивления для  $Cu_xMn_{1-x}S$ .



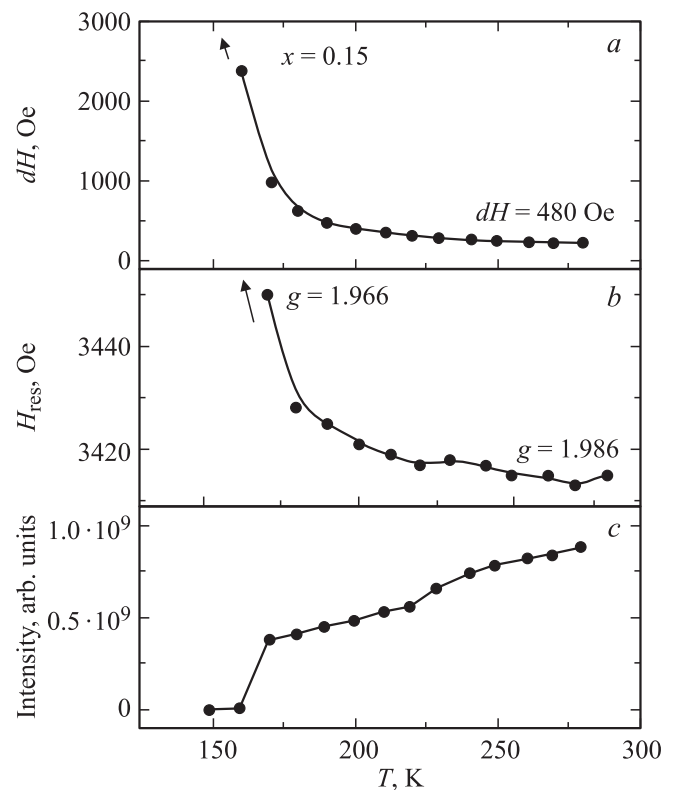
**Рис. 3.** Температурные зависимости теплоемкости для монокристаллов  $\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  с  $x = 0.15$  (1) и  $0.18$  (2).

катионного замещения до  $x = 0.18$  (по шихте, здесь и далее) наблюдается весьма существенное понижение величины электросопротивления (на 5 порядков) относительно величины, характерной для моносulfида марганца. Для образцов с составами  $0.15 < x < 0.18$  наблюдался разброс в данных, измеренных на разных образцах с одним и тем же составом при 300 К, что объясняется флуктуацией реального химического состава вещества. Проводимость образцов с составами  $0 < x < 0.15$  в области 200–300 К можно описать стандартной экспоненциальной зависимостью с энергией активации, уменьшающейся от  $0.25 \text{ eV}$  ( $x = 0.05$ ) до  $0.07 \text{ eV}$  ( $x = 0.1$ ). Существенное уменьшение термической запрещенной зоны, наблюдаемое в  $\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  для малых концентраций меди, согласуется с результатами визуального изменения цвета образцов. В поликристаллических веществах поведение электросопротивления зависит от скорости изменения температуры в процессе эксперимента, а температурная зависимость удельного электросопротивления, как правило, имеет гистерезисный характер (рис. 2, *a*). Для монокристаллов с малой степенью замещения температурный гистерезис сопротивления практически не наблюдается при соблюдении условия равномерного изменения температуры в процессе эксперимента (рис. 2, *b*). В образце ( $x = 0.1$ ) обнаружено уменьшение энергии активации проводимости при понижении температуры  $T < 200 \text{ K}$ .

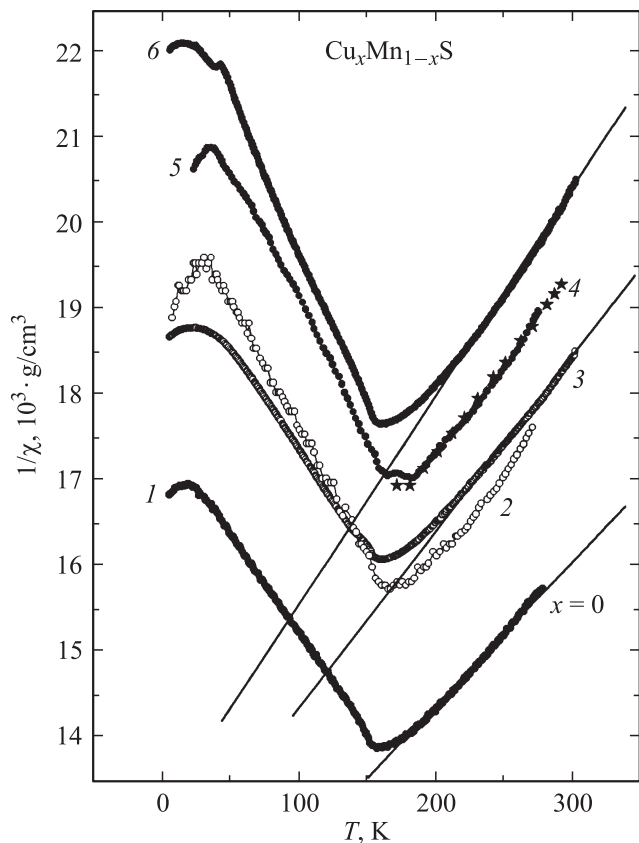
В образце с составом  $x = 0.15$  энергия активации не превышает  $0.003 \text{ eV}$ , а на температурной зависимости удельного электросопротивления наблюдается обратимая аномалия с температурным гистерезисом в области 160–220 К. При токе 1.5 мА величина удельного электросопротивления образца с  $x = 0.18$  при 300 К составляла  $0.36 \text{ } \Omega\text{cm}$ . Для этого образца обнаружен металлический тип проводимости в области температур ниже 260 К.

С целью выяснения наличия фазовых переходов и их критических температур были выполнены теплоемкости образцов  $\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  с составами  $x = 0.15$  и  $0.18$ . Результаты показаны на рис. 3. Аномалия теплоемкости обнаружена в области  $\sim 150 \text{ K}$ , что близко к известным данным для моносulfида марганца [5]. Увеличение степени замещения в  $\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  в наших образцах, синтезированных одним и тем же методом, вызывает смещение температуры фазового перехода от  $144 \pm 5 \text{ K}$  для  $x = 0$  до  $153 \pm 1 \text{ K}$  для  $x = 0.18$  (вставка на рис. 3). Необходимо подчеркнуть, что тепловых аномалий, указывающих на наличие каких-либо фазовых переходов в области температур 200–300 К, не обнаружено.

Исследования резонансных свойств  $\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) выполнены на образце с составом  $x = 0.15$ . В спектре ЭПР  $\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  обнаружена одна резонансная линия. Для иллюстрации на рис. 4 представлены температурные зависимости ширины линии (*a*), резонансного поля (*b*)



**Рис. 4.** Температурные зависимости ширины (*a*), резонансного поля (*b*) и интенсивности (*c*) линии электронного парамагнитного резонанса для монокристалла  $\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  с  $x = 0.15$ .

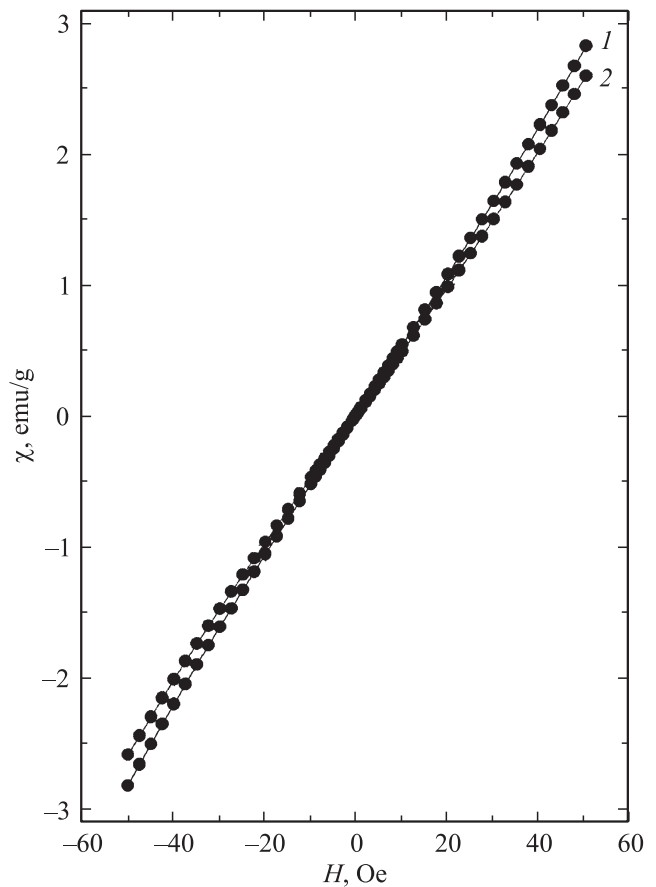


**Рис. 5.** Температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости  $\chi^{-1}(T)$  для  $Cu_xMn_{1-x}S$ . Поликристаллы,  $x$ : 2 — 0.05, 5 — 0.15; монокристаллы,  $x$ : 1 — 0, 3 — 0.1, 4 — 0.15, 6 — 0.18.

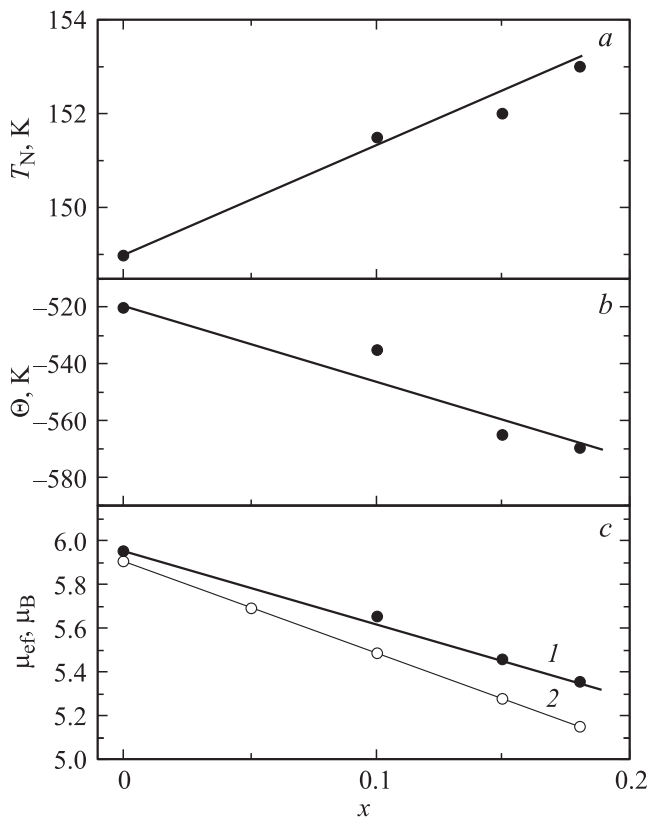
и интенсивности линии (с) для  $x = 0.15$ . Поведение параметров ЭПР в зависимости от температуры типично для парамагнитного состояния. На наличие перехода в магнитоупорядоченное состояние указывает уширение линии магнитного резонанса и ее исчезновение в области аномалии теплоемкости 150 К. В отличие от моносульфида марганца, в медь-содержащих образцах наблюдается зависимость резонансного поля от температуры. Величина  $g$ -фактора для  $x = 0.15$  при комнатной температуре составляет 1.986 и понижается при понижении температуры до значения  $g = 1.966$ . Этот результат указывает на усиление связи магнитной подсистемы с решеткой и более сильное влияние роста локальных полей при понижении температуры.

На рис. 5 представлены результаты исследования магнитной восприимчивости для сульфидов  $Cu_xMn_{1-x}S$ : кривая 1 представляет данные для монокристалла MnS, кривые 3, 4 и 6 представляют данные для монокристаллов  $Cu_xMn_{1-x}S$  с составами соответственно  $x = 0.1, 0.15$  и  $0.18$ . Кривые 2 и 5 представляют данные для поликристаллических образцов  $Cu_xMn_{1-x}S$  с составами соответственно  $x = 0.05$  и  $0.15$ . Для монокристалла и поликристалла с составом (по шихте)  $x = 0.15$  результаты достаточно близки. Для сопоставления, кривая 4 соответствует температурной зависимости обрат-

ной магнитной восприимчивости, найденной методом ЭПР. Магнитные свойства измерены в режиме ZFC (охлаждение в нулевом магнитном поле) в магнитном поле  $H = 0.5$  кОе. В магнитном поле 0.5 кОе (кривая 1) для MnS наблюдается один магнитный переход с максимумом магнитной восприимчивости при 149 К, что близко к известным результатам [5,6]. С ростом степени замещения в твердом растворе  $Cu_xMn_{1-x}S$  величина магнитной восприимчивости уменьшается во всем температурном диапазоне, что коррелирует с концентрационным поведением электросопротивления. Вещества являются антиферромагнетиками, о чем свидетельствует минимум на температурной зависимости обратной восприимчивости и отрицательные значения парамагнитной температуры Кюри (рис. 5). Температура, соответствующая температуре Нееля ( $T_N$ ), при которой имеет место максимум магнитной восприимчивости, близка к температуре, при которой наблюдается аномалия теплоемкости. Общее смещение температуры Нееля в твердом растворе  $Cu_xMn_{1-x}S$  при изменении степени замещения не превышает  $5^\circ$ . В области низких температур обнаружена дополнительная аномалия магнитной восприимчивости, которая не описывается парамагнитным вкладом. Исследования полевых зависимостей намагниченности  $\sigma(H)$   $Cu_xMn_{1-x}S$  в интервале



**Рис. 6.** Зависимости намагниченности от величины магнитного поля при 4.2 К для монокристаллов  $Cu_xMn_{1-x}S$  с  $x = 0.1$  (1) и  $x = 0.15$  (2).



**Рис. 7.** Концентрационные зависимости температуры Нееля (*a*), парамагнитной температуры Кюри (*b*) и эффективного магнитного момента (*c*, 1 — экспериментальные результаты, 2 — вычисленные значения) для  $\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ .

магнитных полей до  $\pm 50$  kOe выполнены при температурах 4.2, 77 и 300 K. При комнатной температуре наблюдается линейная зависимость  $\sigma(H)$ , типичная для парамагнитного состояния. В антиферромагнитном состоянии твердых растворов  $\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ , в отличие от моносulfида марганца, обнаружена зависимость магнитной восприимчивости от приложенного поля. На рис. 6 показаны полевые зависимости намагниченности для  $x = 0.1$  (кривая 1) и 0.15 (кривая 2), измеренные при 4.2 K. Намагниченность имеет нелинейное изменение с магнитным полем, однако, магнитного гистерезиса не обнаружено. Подобная зависимость магнитной восприимчивости в магнитоупорядоченном состоянии ранее обнаружена для антиферромагнитного MnO [7]. Также, как авторы работы [7], мы предполагаем, что зависимость магнитной восприимчивости от магнитного поля в антиферромагнитном состоянии может быть связана с реорганизацией доменной структуры.

На рис. 7 представлены концентрационные зависимости температуры Нееля (*a*), парамагнитной температуры Кюри (*b*) и эффективного магнитного момента (*c*) в парамагнитной области для образцов  $\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ . Поведение магнитной восприимчивости в парамагнитном состоянии можно описать законом Кюри–Вейсса с возрастающей по абсолютному значению парамагнитной температурой Кюри  $\Theta$  и уменьшающимся эффективным

магнитным моментом  $\mu_{\text{ef}}$  (кривая 1), близким к „чисто“ спиновому состоянию  $\text{Cu}_x^{2+}\text{Mn}_{1-x}^{2+}\text{S}^{2-}$  ( $S(\text{Mn}^{2+}) = 5/2$ ,  $S(\text{Cu}^{2+}) = 1/2$ ), кривая 2. Отклонение от закона Кюри–Вейсса в поведении магнитной восприимчивости можно объяснить формированием ближнего магнитного порядка, которое наблюдается в области  $T < 200$  K, где обнаружено изменение энергии активации проводимости образцов. Учитывая этот факт, гистерезис и аномалию электросопротивления для состава  $x = 0.15$  можно связать с магнитным переходом. Однако для более корректных выводов необходимы исследования кристаллической структуры образцов в этой температурной области.

Обнаруженный разброс в значениях электросопротивления для монокристаллических образцов  $\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  одного и того же состава можно объяснить следующим образом. Рост монокристаллов  $\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  осуществлялся из уже готовых синтезированных веществ. Технология роста кристаллов связана с нагреванием порошков до температуры плавления с последующим медленным охлаждением при наличии температурного градиента. Этот процесс осуществляется в интервале температур 1000–1600°C. Для моносulfида марганца в области высоких температур  $T > 700^\circ\text{C}$  характерны диффузионные процессы [8]. Мы предполагаем, что, благодаря высокотемпературной диффузии распределение примесей в матрице становится неоднородным по объему и возможно формирование кластеров. В результате образующиеся монокристаллы с высокой степенью замещения имеют флуктуации состава и соответствующий разброс в экспериментальных параметрах.

## 4. Заключение

Таким образом, синтезированы новые вещества  $\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  на основе моносulfида марганца. Установлено, что катионное замещение ионов марганца Mn ионами меди Cu в моносulfиде марганца вызывает уменьшение электросопротивления и магнитной восприимчивости в диапазоне 4.2–300 K, которое сопровождается изменением типа проводимости. Вещества являются антиферромагнетиками с температурой Нееля, слабо зависящей от степени замещения.

## Список литературы

- [1] Г.В. Самсонов, С.В. Дроздова. Сульфиды. Металлургия, М. (1972).
- [2] A.K. Cheetham. Phys. Rev. B **5**, 290 (1972); B **2**, 306 (1972).
- [3] S. Abrink, A. Waskowska. J. Phys.: Condens. Matter **3**, 8175 (1991).
- [4] Г.М. Абрамова, Г.А. Петраковский, О.А. Баюкова, А.Ф. Бовина, В.В. Соколов. ФТТ **52**, 1, 87 (2010).
- [5] D.R. Huffman, R.L. Wild. Phys. Rev. **148**, 2, 526 (1966).
- [6] H.H. Heikens, G.A. Wiegers, C.F. van Bruggen. Solid State Commun **24**, 205 (1977).
- [7] F. Keffer, O. Sullivan. Phys. Rev. **108**, 3, 637 (1957).
- [8] J. Gilewicz-Wolter. Solid State Commun **93**, 1, 61 (1995).