

УДК 535.846:539.23

**КР СПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ CuCrS_2
В ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУР 5—300 К****А.В. Селиванова¹, В.В. Соколов², Б.А. Колесов^{1,2}**¹Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: kolesov@niic.nsc.ru

Статья поступила 22 сентября 2014 г.

В работе представлены КР спектры, полученные в интервале температур 5—300 К от пластинчатых кристаллов соединения CuCrS_2 , выращенных из поликристаллического CuCrS_2 методом ХТР и с элементарным иодом в качестве переносчика. По температурным зависимостям частот наблюдаемых колебательных мод сделано их отнесение. В области температур магнитного упорядочения ($T \leq 40$ К) наблюдается слабое увеличение частот полносимметричных колебаний, что интерпретируется как результат фон-магнетонного взаимодействия.

DOI: 10.15372/JSC20150508

Ключевые слова: КР спектроскопия, слоистые кристаллы, низкие температуры.**ВВЕДЕНИЕ**

В настоящее время вызывают большой интерес соединения, способные стать материалом для создания многофункциональных устройств в электронике, т.е. устройств, обнаруживающих различные физические свойства в зависимости от температуры и приложенного поля, электрического или магнитного. Наиболее привлекательными являются тройные слоистые соединения с общей формулой ABX_2 ($A = \text{Li, Na, K, Cu}$ или Ag ; $B = \text{Fe, Cr}$ или Al ; $X = \text{O; S}$ или Se), в которых магнитные ионы Fe или Cr образуют прочно связанные слои BX_2 тригональной симметрии, а немагнитные катионы типа A размещаются между слоями, где они статистически распределены по половине из возможных тетраэдрических позиций. Близкое расположение ионов B (например, расстояние между ионами Cr в кристаллах CuCrS_2 составляет 3,48 Å) приводит к сильному магнитному взаимодействию и упорядочению в слое BX_2 , а относительно слабое межслоевое взаимодействие через немагнитные ионы A приводит к неколлинеарному 3D магнитному упорядочению в структуре при низких температурах [1—3]. Кроме того, слабосвязанные катионы типа A могут мигрировать по вакансиям в межслоевом пространстве, что приводит к ионной проводимости при повышенных температурах.

Дисульфид хрома-меди CuCrS_2 относится к классу смешанных электрон-ионных проводников с быстрым ионным транспортом. Свойства суперионика кристаллы CuCrS_2 проявляют при высоких температурах: в области 670 К дисульфид хрома-меди претерпевает суперионный переход [4]. При низких температурах CuCrS_2 является антиферромагнетиком с температурой магнитного перехода 40 К [5]. Пространственная группа симметрии кристалла CuCrS_2 — $R3m$.

Структуру можно представить как последовательность тройных атомных слоев S—Cr—S, разделенных кристаллографическими позициями различной симметрии, частично заполненны-

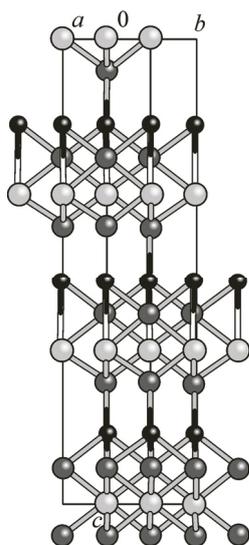


Рис. 1. Элементарная ячейка структуры CuCrS_2 .
Начало координат в позиции атома Cr

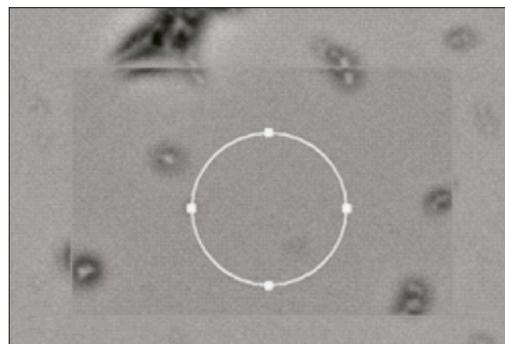


Рис. 2. Микрофотография пластинчатого кристалла CuCrS_2 размером около 10 мм

ми атомами меди (рис. 1). Атомы внутри слоя объединены сильным ионно-ковалентным взаимодействием, а сами слои связаны друг с другом слабым ван-дер-ваальсовым взаимодействием. Атомы меди подвижны благодаря наличию вакансий в межслоевых позициях. Магнитные свойства данных соединений существенно зависят от технологии синтеза. Это обстоятельство легко понять, если учесть роль ионов меди в межслоевом магнитном упорядочении и зависимость концентрации и распределения ионов меди по вакансионным позициям от условий синтеза.

Как известно (см., например, [2]), магнитный фазовый переход в CuCrS_2 начинает развиваться на фоне небольших изменений структуры кристалла. В данной работе мы попытались выяснить, как структурные изменения и магнитное упорядочение отражаются на колебательном спектре кристалла. Для этой цели были получены спектры КР кристаллов CuCrS_2 в широком интервале температур (5—300 К), сделано предварительное отнесение наблюдаемых мод и качественный анализ поведения их частот колебаний в области температур магнитного упорядочения (40 К). Колебательный спектр соединения рассматривался также в работе [6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Предварительно был синтезирован поликристаллический CuCrS_2 сульфидированием смеси оксидов меди и хрома в интервале температур до 900 °С с неоднократным измельчением продуктов синтеза с целью гомогенизации и до исчезновения примесных фаз по результатам рентгенофазового анализа. Суммарное время синтеза составило около 30 ч. Для выращивания кристаллов CuCrS_2 методом ХТР с иодом в качестве переносчика использовали кварцевые ампулы диаметром 20 мм, длиной 150—160 мм и объемом около 50—60 см³. Для опытов по выращиванию кристаллов использовали загрузку в 1 г порошкового CuCrS_2 и концентрацию иода от 2 до 7 мг/см³. После вакуумирования ампулу помещали в печь, процесс выращивания в течение 1 месяца проводили при температуре горячей зоны 1000—1050 °С, где размещалась загрузка, и температуре холодной зоны около 900 °С. Результаты показали, что растут пластинчатые кристаллы в зоне загрузки, перенос в холодную зону также наблюдается в виде сплошного слоя на поверхности ампулы. Наиболее крупные пластинки кристаллов CuCrS_2 размером порядка 1 см² получены с использованием максимальной концентрации иода. Результаты сканирующей электронной микроскопии с аналитической приставкой EDX показали соответствие состава поверхности пластинок кристаллов стехиометрическому составу CuCrS_2 (см. таблицу).

Результаты EDX анализа поверхности
пластинчатого кристалла CuCrS_2

Элемент	Содержание	
	Мас. %	Ат. %
Медь	36,3	25,8
Хром	28,9	25,1
Сера	34,8	49,1

На рис. 3 приведена дифрактограмма от поверхности монокристалла дисульфида хрома-меди, все рефлексы которой относятся к одной кристаллографической плоскости, перпендикулярной направлению оси c структуры CuCrS_2 .

КР спектры получены на спектрометре LabRAM HR, Horiba с возбуждением линией 488 нм Ar^+ лазера. Мощность света, сфокусированного в пятно диаметром ~ 2 нм, составляла 0,8 мВт на поверхности образца. Спектры при всех температурах получены в геометрии обратного рассеяния с использованием входного микроскопа. Образец вдавливался в металлический индий, размещенный на холодном пальце гелиевого криостата (ST-500, Janis company, USA). Стабильность температуры в пределах $\pm 0,1^\circ$ поддерживали температурным контроллером криостата. Поскольку образцы представляли собой тонкие пластинки черного цвета, локальная температура в пятне падающего излучения могла отличаться от измеряемой температуры хладопровода. Все измерения были выполнены со спектральным разрешением $0,7 \text{ см}^{-1}$.

Спектры КР образцов CuCrS_2 характеризуются крайне низкой интенсивностью. Поэтому спектральные параметры мод (т.е. положение максимума, полуширина и интегральная интенсивность) восстанавливались после разложения спектра на лоренцовы компоненты с невысокой точностью. Для выявления особенностей экспериментальных зависимостей положения максимума колебательных мод от температуры, последние описывались ангармоническими процессами третьего порядка с помощью известного выражения для частоты $\omega(T)$ [7]:

$$\omega(t) = \omega_0 + A \left(1 + \frac{2}{e^{x/2} - 1} \right), \quad (1)$$

где $x(T) = \hbar\omega_0/k_B T$. Выражение (1) не является адекватным для колебаний всех типов и частот, однако оно позволяет получить аналитические зависимости, хорошо описывающие эксперимент, которые, в свою очередь, служат для установления возможных температурных аномалий.

Кроме того, при комнатной температуре были получены спектры КР с различными длинами волн возбуждающего излучения. В этом случае использовали несколько линий генерации He—Ne и Ar^+ лазеров.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Группа симметрии кристалла $R3m$ (C_{3v}). Позиционная симметрия каждого атома в элементарной ячейке, т.е. Cu, Cr, S_1 и S_2 , одна и та же, $3m$, и совпадает с ее точечной симметрией — C_{3v} . Отсюда полное колебательное представление в центре зоны Бриллюэна кристалла (после вычитания мод, относящихся к смещениям кристалла как целого) есть

$$\Gamma = 3A_1 + 3E. \quad (2)$$

Таким образом, колебательный спектр состоит из шести мод, каждая из которых включает в себя смещения всех атомов ячейки. Смещения атомов преимущественно вдоль оси c кристалла (перпендикулярной слоям, см. рис. 1), относятся к модам типа A_1 , а смещения в плоскости ab (в слое) — к модам типа E .

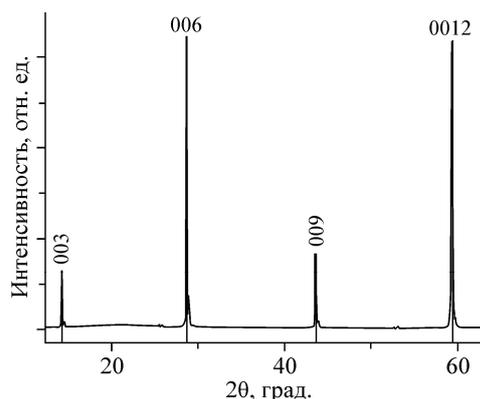


Рис. 3 Дифрактограмма от поверхности монокристалла CuCrS_2 при $T = 300 \text{ К}$.

Вертикальные линии — табличные данные, цифры — значения индексов hkl

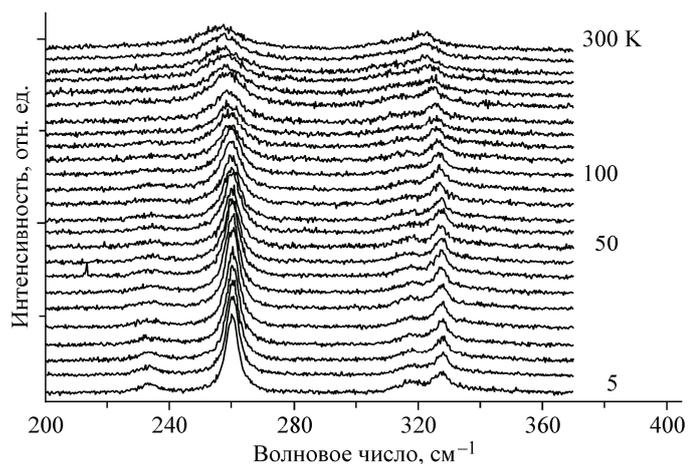


Рис. 4. КР спектры CuCrS_2 в области температур 5—300 К

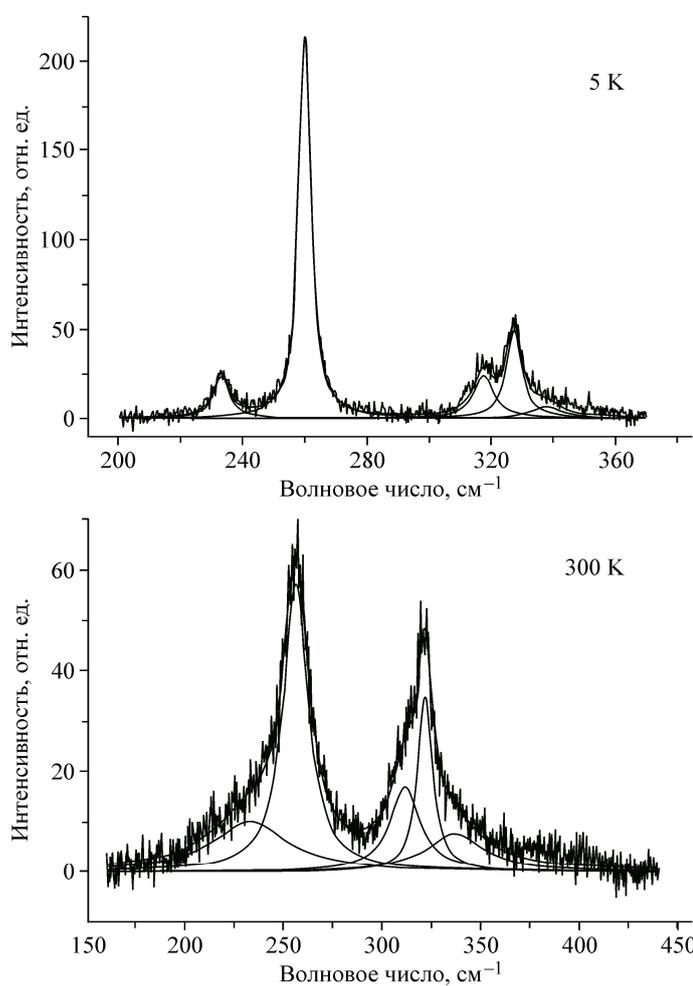


Рис. 5. Разложение на компоненты КР спектра CuCrS_2 при 5 и 300 К

Неполяризованные КР спектры при различных температурах представлены на рис. 4, а на рис. 5 — разложение спектров при $T = 5$ и 300 К на лоренцовы компоненты.

Из шести мод, составляющих полное колебательное представление кристалла (2), только пять наблюдаются в спектре (см. рис. 5). На рис. 6 приведены зависимости положения макси-

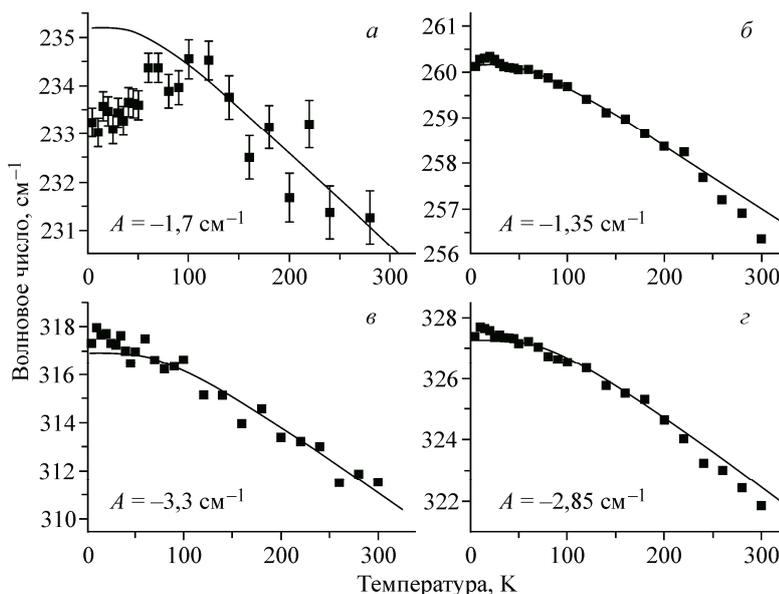


Рис. 6. Зависимость положения максимума мод 233 (а), 260 (б), 317 (в) и 327 см⁻¹ (г) от температуры.

Ангармоническая константа A (см. выражение (1) в тексте), характеризующая скорость изменения частоты моды с температурой, проставлена на рисунках

мума наблюдаемых мод от температуры (мода 339 см⁻¹ не представлена, поскольку точность определения ее частоты недостаточно высока). Мода 233 см⁻¹ с понижением температуры демонстрирует аномальное уменьшение частоты колебания относительно ожидаемого поведения, в то время как мода 317 см⁻¹, наоборот, максимальное повышение частоты по сравнению с другими. Известно, что с понижением температуры параметры a и b решетки испытывают разнонаправленное изменение (a становится длиннее, b — короче) [2]. По этой причине моды 233 и 317 см⁻¹ можно отнести к дважды вырожденным колебаниям атомов в плоскости, параллельной слоям S—Cr—S, при этом мода 233 см⁻¹ относится к смещениям атомов преимущественно вдоль направления a , а мода 317 см⁻¹ — вдоль b .

В работе [2] было также обнаружено, что при температуре ниже 40 К структура кристалла понижается до моноклинной Cm (C_s). В этом случае дважды вырожденные моды E колебаний кристалла должны расщепляться на невырожденные A' и A'' . Возможно, расщепление мод 233 и 317 см⁻¹ и происходит при низких температурах, но очень слабая интенсивность линий в спектре не позволяет утверждать это твердо.

Моды 260 и 327 см⁻¹, соответствующие наиболее узким и интенсивным линиям в спектре, демонстрируют умеренное изменение частоты с температурой, за исключением интервала 5—30 К, где частоты обеих мод повышаются скачком. Обе моды следует отнести к полносимметричным колебаниям типа A со смещением атомов преимущественно вдоль оси c кристалла.

На рис. 7 приведены КР спектры CuCrS₂, полученные при комнатной температуре и отличающиеся длиной волны возбуждающего излучения. Можно видеть, что относительная интенсивность моды 260 см⁻¹, низкая при возбуждении линией 633 нм He—Ne лазера, заметно возрастает при возбуждении линиями в сине-зеленой области спектра.

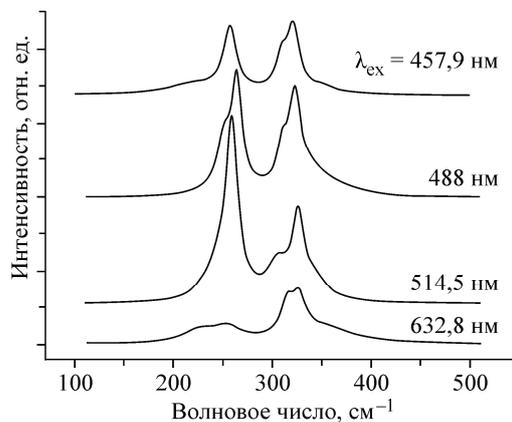


Рис. 7. Спектры КР CuCrS₂ при комнатной температуре в зависимости от длины волны возбуждающего излучения

Следовательно, в синие-зеленой области частота падающего излучения приближается к частоте электронного перехода между состояниями в кристалле, образуемые теми ионами, которые принимают преимущественное участие в колебаниях с частотой 260 см^{-1} . Зонный расчет кристаллов CuCrS_2 , выполненный в работе [8], показал, что энергия электронного перехода с уровней меди в валентной зоне в зону проводимости приблизительно равна 2 эВ, что соответствует энергии возбуждения в синие-зеленой области спектра. Это обстоятельство позволяет отнести моду 260 см^{-1} к преимущественному колебанию связи медь—сера. Происхождение моды 339 см^{-1} остается неопределенным в настоящее время.

Как уже упоминалось, моды 260 и 327 см^{-1} обнаруживают очень небольшое изменение частоты на величину $\sim 0,4\text{ см}^{-1}$ в области температур $5\text{—}30\text{ К}$ (см. рис. 6). Поскольку измеряемая температура хладопровода предположительно на $10\text{—}20^\circ$ ниже реальной температуры кристалла в локальной области падения сфокусированного пучка возбуждающего излучения, этот эффект вполне можно отнести к проявлению фонон-магнонного взаимодействия при установлении магнитного упорядочения в кристалле при $T \leq 40\text{ К}$. При упорядочении направлений спинов (ионов Cr^{3+} в данном случае) в решетке кристалла в цепочке одинаково ориентированных спинов возникают волны, магноны, симметрия которых, как и симметрия фононов, определяется решеткой кристалла. Иначе говоря, симметрия магнитных волн (магнонов) и механических (фононов) одинакова и обе волны, фононная и магнонная, начинают взаимодействовать, что проявляется в изменении частоты фонона.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, колебательный (КР) спектр кристалла отражает структурные и магнитные эффекты, возникающие в решетке CuCrS_2 в области температур $5\text{—}300\text{ К}$. Однако интенсивность линий в спектре оказалась крайне низкой, что создает определенную сложность в исследовании этого очень интересного материала с точки зрения его использования в прикладных задачах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Singh K., Maignan A., Martin C., Simon Ch. // Chem. Mater. – 2009. – **21**. – P. 5007.
2. Rasch J.C.E., Boehm M., Ritter C., Mutka H., Schefer J., Keller L., Abramova G.M., Cervellino A., Löffler J.F. // Phys. Rev. – 2009. – **B80**. – P. 104431.
3. Abramova G., Pankrats A., Petrakovskii G., Rasch J.C.E., Boehm M., Vorotynev A., Tugarinov V., Szumzák R., Bovina A., Vasil'ev V. // J. Appl. Phys. – 2010. – **107**. – P. 093914.
4. Engelsman F.M.R., Wiegers G.A., Jellinek F., Van Laar B. // J. Sol. State Chem. – 1973. – **6**. – P. 574.
5. Bongers P.F., Van Bruggen C.F., Koopstra J., Omloo W.P.F.A.M., Wiegers G.A., Jellinek F. // J. Phys. Chem. Solids. – 1968. – **29**. – P. 977.
6. Abramova G.M., Petrakovskiy G.A., Vtyurin A.N., Rasch J.C.E., Krylov A.S., Gerasimova J.V., Velikanov D.A., Boehm V.M., Sokolov V. // J. Raman Spectr. – 2010. – **41**. – P. 1775.
7. Balkanski M., Wallis R.F., Haro E. // Phys. Rev. – 1983. – **B28**. – P. 1928.
8. Srivastava D., Tewari G.C., Karppinen M., Nieminen R.M. // J. Phys.: Condens. Matter. – 2013. – **25**. – P. 105504.