

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ
СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ

УДК 537:622.5

СПЕКТРОСКОПИЯ ЭПР ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ
ХРОМИТА МЕДИ (I), ЛЕГИРОВАННОГО МАГНИЕМ

© 2022 г. В. Г. Кыгин^{1, 2*}, А. В. Дувакина¹, Е. А. Константинова^{1, 3}, Е. А. Овченков¹,
И. Е. Корсаков¹, Е. Е. Куприянов¹, В. А. Кульбачинский^{1, 3}

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических
и радиотехнических измерений, Москва, Россия

³Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

*E-mail: kytin@mig.phys.msu.ru

Поступила в редакцию 06.12.2021;
после доработки 14.01.2022;
принята в печать 20.01.2022

Методами ЭПР-спектроскопии и измерения магнитной восприимчивости исследованы образцы керамических твердых растворов $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ($x = 0-0.013$). Анализ температурных зависимостей ширины линий ЭПР, статической магнитной восприимчивости и влияния освещения на спектры ЭПР указывает на два механизма влияния легирования магнием на магнитные свойства хромита меди. Замещение хрома магнием в кристаллической решетке подавляет антиферромагнитные флуктуации и приводит к уменьшению ширины линии ЭПР и увеличению магнитной восприимчивости при температуре, близкой к температуре антиферромагнитного перехода. Увеличение концентрации подвижных дырок приводит к уменьшению времени релаксации спина ионов хрома. Полученные данные представляют интерес как для фундаментальной физики, так и для практических приложений в области солнечной энергетики.

Ключевые слова: электронный парамагнитный резонанс, магнитная восприимчивость, хромит меди.

DOI: 10.31857/S0207401X22060073

1. ВВЕДЕНИЕ

Хромит меди (I) CuCrO_2 является перспективным материалом для применений в различных областях физики и химии. Он представляет собой прозрачный полупроводник p -типа [1] и рассматривается в качестве материала для прозрачных электродов, например в солнечных элементах [2, 3]. Пленки хромита меди (I) исследовались в качестве оксидного фотокатода при фотоэлектрохимическом расщеплении воды [4] и проявили повышенную стабильность по сравнению с фотокатодами из CuO или Cu_2O [5, 6]. Кроме того, он известен как квазидвумерный магнетик с треугольной фрустрированной решеткой ионов Cr^{3+} [7, 8]. Температура Нееля T_N в хромите меди близка к 24 К [9]. При температуре, близкой к T_N , наблюдается аномалия в температурной зависимости диэлектрической проницаемости, а при температуре ниже T_N устанавливается диэлектрическая поляризация [9]. Таким образом, хромит меди является мультиферроиком, что делает его интересным объектом для фундаментального исследования.

Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), измеренные для хромита меди при температуре выше T_N , хорошо описываются одной широкой линией лоренцевой формы [8, 10]. При понижении температуры ширина линии увеличивается [8, 10]. При температуре, близкой к T_N , данный сигнал ЭПР становится неизмеримо малым. Для интерпретации температурной зависимости формы и ширины линии ЭПР в парамагнитной области было предложено несколько моделей, основанных на антиферромагнитных флуктуациях в двумерных и квазидвумерных фрустрированных треугольных решетках магнитных ионов [8, 11–13]. Данные модели практически одинаково хорошо описывают температурные зависимости спектров ЭПР нелегированного хромита меди [8]. Поэтому трудно отдать предпочтение какому-либо конкретному механизму влияния антиферромагнитных флуктуаций на релаксацию спина. В связи с этим представляется интересным изучение возможного влияния подвижных носителей заряда (дырок), а также примесных атомов на спиновую динамику. Концентрация дырок в хромите меди

Таблица 1. Содержание магния, значения параметров b и ΔB_{∞} аппроксимации температурной зависимости ширины линии ЭПР, температура Нееля (T_N) и температура Кюри–Вейса (T_{CV}), определенные из температурной зависимости статической магнитной восприимчивости

Содержание магния, ат.%	b	ΔB_{∞} , мТл	T_N , К	T_{CV} , К
0	3.6	8.6	24.1	–154
0.3	3.7	8.3	24.1	–168
0.6	2.2	15.3	25.5	–147
1.3	1.8	19.8	25.9	–133

существенно увеличивается при легировании хромита меди магнием [1, 14, 15].

При этом количество работ, посвященных исследованию магнитных свойств [15, 16] и особенно ЭПР-спектроскопии хромита меди, легированного магнием, крайне ограничено [10]. В работе [10] было обнаружено, что у хромита меди с содержанием магния 2 ат. % ширина линии ЭПР при низких температурах значительно меньше, чем у нелегированного хромита меди. Это согласуется с температурными зависимостями магнитной восприимчивости, представленными в работе [15]. Авторы работы [16] объяснили влияние магния на магнитную восприимчивость подавлением фрустраций в магнитной решетке при замещении магнитных ионов хрома немагнитными ионами магния. В работе [16] было также предположено, что обменное взаимодействие между подвижными дырками и ионами хрома приводит к уменьшению температуры Кюри–Вейса при увеличении содержания магния. К сожалению, спектры ЭПР в работе [15] не измерялись, а в работе [10] результаты ЭПР-спектроскопии приведены только для содержания магния, составляющего 2 ат. %, что близко к пределу растворимости [14, 15].

В данной работе представлены оригинальные результаты исследования керамических (поликристаллических) твердых растворов $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ($x = 0, 0.003, 0.006, 0.013$) методом ЭПР-спектроскопии, а также измерения статической магнитной восприимчивости. Для однородного распределения легирующего элемента магния синтез материала проведен с использованием химической гомогенизации. Цель работы заключалась в изучении влияния легирования магнием на динамические и статические магнитные свойства хромита меди (I). При легировании должно происходить как замещение части ионов хрома ионами магния, так и увеличение концентрации подвижных дырок. Поэтому часть спектров ЭПР была записана при освещении образцов, чтобы разделить эти два фактора.

2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Синтез и первичная характеристика образцов

Исследованные в работе материалы были получены твердофазным синтезом с использованием химической гомогенизации путем термолиза расплава нитратов меди, хрома и магния, что позволяет однородно распределить малые количества легирующей примеси в объеме материала. Полученные порошки прессовали в таблетки и спекали при 1080 °С в течение 23–48 ч на воздухе с последующей закалкой образцов. Методика синтеза описана в работе [17]. Содержание магния в синтезированных образцах представлено в табл. 1. Рентгеновская дифракция показала, что все полученные образцы являются однофазными и содержат только фазу со структурой делафоссита. При увеличении содержания магния параметры элементарной ячейки линейно изменяются: a возрастает, c уменьшается, в соответствии с законом Vegard для твердых растворов. Это доказывает, что магний встраивается в кристаллическую решетку.

Микроструктура образцов была исследована методом сканирующей электронной микроскопии. Согласно полученным изображениям образцы являются поликристаллическими, с характерным размером зерен, составляющим 1–2 мкм.

2.2. Измерения спектров ЭПР, температурных зависимостей магнитной восприимчивости и сопротивления

Для измерения спектров ЭПР был использован спектрометр X-диапазона ELEXSYS E500 фирмы “Bruker” (Germany), оснащенный продвухным азотным криостатом. Измерения выполнялись в диапазоне температур от 320 до 120 К. Освещение образцов проводилось галогеновой лампой через кварцевый световод.

Измерения температурных зависимостей магнитной восприимчивости были проведены на СКВИД-магнетометрах MPMS-XL, фирмы “Quantum Design” (USA) и S700X фирмы “Cryogenic Limited” (UK) в диапазоне температур от 300 до 2 К.

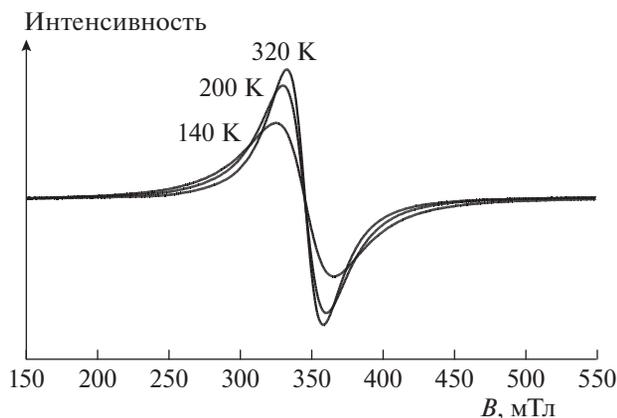


Рис. 1. Спектры ЭПР образца с содержанием магния 0.3 ат.%.

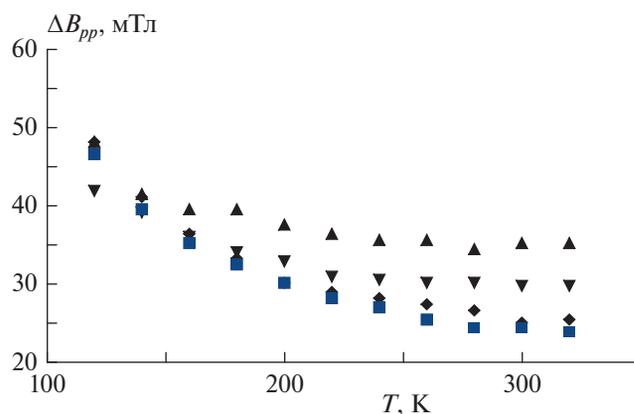


Рис. 2. Температурные зависимости ширины линии ЭПР для образцов с содержанием магния 0 (■), 0.3 (◆), 0.6 (▼), 1.3 ат.% (▲).

Для определения магнитной восприимчивости измеряли магнитный момент образца известной массы во внешнем магнитном поле напряженностью 5 кЭ. Намагниченность рассчитывалась как магнитный момент, отнесенный к объему хромита меди, который определялся как отношение массы образца к плотности хромита меди. Магнитная восприимчивость определялась как отношение намагниченности образца к напряженности внешнего магнитного поля. Измерения температурных зависимостей сопротивления были проведены четырехконтактным методом в режиме постоянного тока в диапазоне температур от 300 до 120 К.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Спектры ЭПР и статическая магнитная восприимчивость

Спектры ЭПР, полученные для исследуемых образцов, представлены на рис. 1. Спектры такого типа характерны для мультиферроиков. При понижении температуры ширина линии ЭПР увеличивается, а ее амплитуда уменьшается. Для всех исследованных образцов спектры ЭПР могут быть хорошо описаны одной широкой лоренцевой линией.

Температурные зависимости ширины линии ΔB_{pp} для всей серии образцов представлены на рис. 2. Предел погрешности определения ширины линии ЭПР составляет ± 0.49 мТл и не превышает размера символов на рисунках 2 и приведенных ниже. При увеличении содержания магния ширина линии ЭПР уменьшается при низких температурах, а при более высоких — увеличивается. Анализ температурных зависимостей ширины линии ЭПР показывает, что в диапазоне температур от 120 до 180 К они могут быть удовлетворительно описаны

любой из зависимостей, представленных в работе [8], а также активационной зависимостью из [10]. Вместе с тем модель антиферромагнитных флуктуаций, развитая для двумерных фрустрированных магнетиков, представляется наиболее применимой к хромиту меди, в котором ионы хрома образуют квазидвумерную решетку, близкую к треугольной [8, 11]. В рамках этой модели для ширины линии ЭПР предложено выражение

$$\Delta B_{pp} = \Delta B_{\infty} \exp \left\{ \frac{b}{[T/(0.9T_N) - 1]^{1/2}} \right\},$$

где b — численный параметр, ΔB_{∞} — ширина линии при $T \gg T_N$. Поэтому для анализа температурных зависимостей ширины линии ЭПР они были перестроены в координатах $\ln(\Delta B_{pp}) - [T/(0.9T_N) - 1]^{-1/2}$ как показано на рис. 3.

Для нелегированного образца экспериментальная зависимость в данных координатах близка к линейной во всем диапазоне температур. Некоторое отклонение от линейности наблюдается при температуре, близкой к 300 К. Для легированных образцов можно выделить два участка: низкотемпературный и высокотемпературный. Параметры b и ΔB_{∞} , полученные аппроксимацией низкотемпературного участка температурной зависимости ширины линии ЭПР, представлены в табл. 1. Для образцов с содержанием магния 0 и 0.3 ат.% параметр b превышает теоретическое значение, равное 1.9, и больше, чем полученное в работе [8] значение b для нелегированного образца. Для образцов с содержанием магния 0.6 и 1.3 ат.% значение параметра b близко к теоретическому.

При освещении легированных образцов ширина линии ЭПР значительно увеличивается в области низкотемпературного участка, как показано на рис. 4. При повышении температуры влияние освещения уменьшается. Отметим, что освеще-

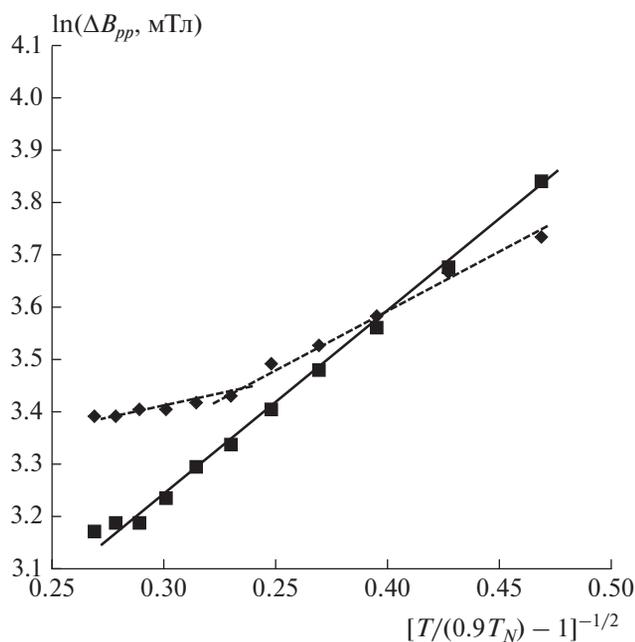


Рис. 3. Температурные зависимости ширины линии ЭПР в координатах $\ln(\Delta H_{pp}) - [T/(0.9T_N) - 1]^{-1/2}$ для образцов с содержанием магния: 0 (■) и 0.6 ат. % (◆).

ние нелегированного образца и образца с содержанием магния 0.3 ат. % не приводило к заметному увеличению ширины линии ЭПР. Последнее обстоятельство может быть связано с тем, что в спектре галогеновой лампы доля фотонов с энергией, превышающей ширину запрещенной зоны, мала. Поэтому в образцах с малым содержанием магния излучение галогеновой лампы практически не поглощается.

Температурные зависимости статической магнитной восприимчивости представлены на рис. 5.

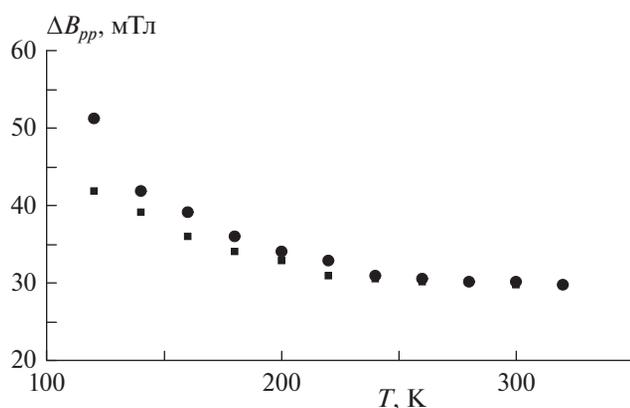


Рис. 4. Температурные зависимости ширины линии ЭПР образца 3 с содержанием магния 0.6 ат. %: 1 – без освещения, 2 – при освещении галогеновой лампы.

При росте содержания магния от 0 до 1.3 ат. % температура, соответствующая пику зависимости, увеличивается от 24.1 до 25.9 К. Значения T_N , определенные по пикам, представлены в табл. 1. При увеличении содержания магния максимум становится более резким, что указывает на подавление антиферромагнитных флуктуаций и согласуется с уменьшением ширины линии ЭПР при низких температурах. При температурах выше 200 К температурная зависимость магнитной восприимчивости может быть описана законом Кюри–Вейса. Значения температуры Кюри–Вейса (T_{CW}) представлены в табл. 1. При увеличении содержания магния от 0.3 до 1.3 ат. % температура Кюри–Вейса уменьшается (по абсолютной величине).

Полученные результаты показывают, что при легировании хромита меди магнием подавляются антиферромагнитные флуктуации при температурах выше T_N . Это проявляется как в уменьшении ширины линии спектров ЭПР, так и в изменении формы температурного максимума при T_N , как отмечалось в работах [15, 17]. Увеличение температуры Нееля (определенной по максимуму температурной зависимости магнитной восприимчивости) с ростом содержания магния также может быть связано с подавлением антиферромагнитных флуктуаций при замещении хрома магнием.

При более высоких температурах ширина линии ЭПР при увеличении содержания магния растет. Это может быть связано с термической активацией дырок в состоянии валентной зоны, образованные преимущественно $3d$ -орбиталями хрома, что может приводить к уменьшению времени релаксации спина ионов хрома. В работах [15, 16] указано, что такие состояния должны вносить значительный вклад в перенос дырок. При низких температурах количество дырок, термиче-

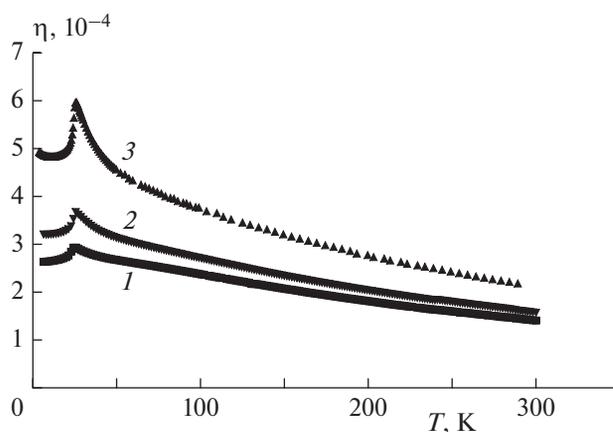


Рис. 5. Температурные зависимости статической магнитной восприимчивости η образцов с содержанием магния: 0 (1), 0.6 (2) и 1.3 ат. % (3).

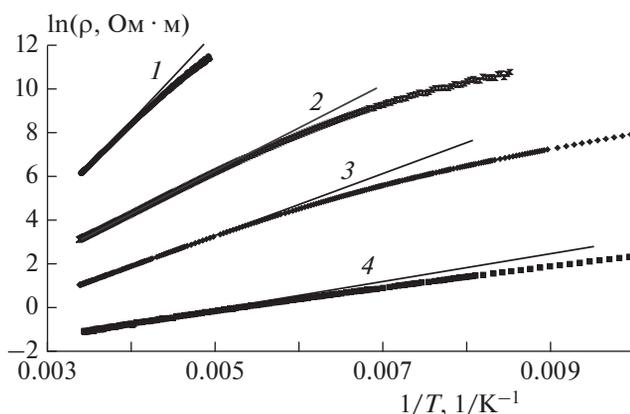


Рис. 6. Температурные зависимости удельного сопротивления в координатах $\ln \rho - 1/T$ для образцов с содержанием магния 0 (1), 0.3 (2), 0.6 (3) и 1.3 ат. % (4).

ски активированных в данные состояния, малó. При повышении температуры и увеличении содержания магния количество дырок в данных состояниях увеличивается. При низких температурах в легированных образцах дырки могут быть активированы освещением. Этим объясняется увеличение ширины линии ЭПР при освещении легированных образцов при низких температурах.

Отметим также, что при температуре, близкой к 300 К, температурные зависимости сопротивления исследованных образцов могут быть описаны активационным законом. Это иллюстрирует рис. 6, на котором зависимости удельного сопротивления ρ от температуры показаны в координатах $\ln \rho - 1/T$. При понижении температуры зависимость $\rho(T)$ отклоняется от активационного закона. Температура, при которой наблюдается это отклонение, близка к температуре, при которой изменяется температурная зависимость ширины линии ЭПР.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в процессе исследования образцов твердых растворов $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ с различной концентрацией магния методами ЭПР спектроскопии и статической магнитной восприимчивости были получены новые и оригинальные результаты. Выявлено два основных механизма влияния легирования хромита меди магнием. При замещении хрома на магний в кристаллической решетке подавляются антиферромаг-

нитные флуктуации, обусловленные тем, что решетка является фрустрированной. В то же время при легировании магнием в хромите меди увеличивается концентрация дырок. При термической активации дырок в состоянии валентной зоны, образованные 3d-орбиталями хрома, уменьшается время релаксации спина ионов хрома, что приводит к увеличению ширины линий ЭПР. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности применения синтезированных образцов в области солнечной энергетики.

Авторы благодарят за поддержку Министерство науки и высшего образования Российской Федерации (грант № 075-15-2021-1353).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sheng S., Fang G., Li C., Xu S., Zhao X. // Phys. Stat. Sol. A. 2006. V. 203. P. 1891.
2. Xiong D., Xu Z., Zeng X. et al. // J. Mater. Chem. 2012. V. 22. P. 24760.
3. Xiong D., Zhang W., Zeng X. et al. // ChemSusChem. 2013. V. 6 P. 1432.
4. Diaz-Garcia A.K., Lana-Villarreal T., Gomez R. // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. P. 19683.
5. Смурова Л.А., Карташева З.С. // Хим. физика. 2013. Т. 32. № 12. С. 21.
6. Петров Л.В., Соляников В.М. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 12. С. 28.
7. Hemmida M., Krug von Nidda H.-A., Loidl A. // J. Phys. Soc. Jpn. 2011. V. 80. P. 053707.
8. Hemmida M., Krug von Nidda H.-A., Büttgen N. et al. // Phys. Rev. B. 2009. V. 80. P. 054406.
9. Seki S., Onose Y., Tokura Y. // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 101. P. 067204.
10. Li R., Qu Z., Tong W., Zhang Y. // EPL. 2011. V. 93. P. 37004.
11. Kosterlitz J. M. // J. Phys. C. 1974. V. 7. P. 1046.
12. Kawamura H., Miyashita S. // J. Phys. Soc. Jpn. 1984. V. 53. P. 4138.
13. Kawamura H., Yamamoto A., Okubo T. // Ibid. 2010. V. 79. P. 023701.
14. Guilmeau E., Poiénar M., Kremer S. et al. // Solid State Commun. 2011. V. 151. P. 1798.
15. Maignan A., Martin C., Frésard R. et al. // Ibid. 2009. V. 149. P. 962.
16. Okuda T., Jufuku N., Hidaka S., Terada N. // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 144403.
17. Кульбачинский В.А., Кытин В.Г., Кондратьева Д.Ю. и др. // Физика низких температур. 2019. Т. 45. № 2. С. 225.