

05
Синтез, структурные и магнитные свойства анион-замещенных халькогенидов марганца

© С.С. Аплеснин^{1,2}, О.Б. Романова^{1,2}, М.В. Горев^{1,3}, А.Д. Васильев¹, О.Ф. Демиденко⁴,
 Г.И. Маковецкий⁴, К.И. Янушкевич⁴

¹ Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,
 Красноярск, Россия

² Сибирский государственный аэрокосмический университет им. М.Ф. Решетнева,
 Красноярск, Россия

³ Сибирский федеральный университет,
 Красноярск, Россия

⁴ НПЦ НАН Белоруссии по материаловедению,
 Минск, Белоруссия

E-mail: apl@iph.rkasp.ru

(Поступила в Редакцию 21 ноября 2011 г.)

Проведены синтез и исследования кристаллической структуры и магнитных свойств анион-замещенных твердых растворов $MnSe_{1-x}Te_x$. Показано, что в области концентраций $0 \leq x \leq 0.4$ твердые растворы обладают гранецентрированной кубической структурой. С ростом концентрации замещающего элемента в системе $MnSe_{1-x}Te_x$ выявлено увеличение коэффициента теплового расширения образца. Исследования магнитных свойств выполнены в интервале температур $80 < T < 1000$ К в магнитном поле до 8.6 кОе. Экспериментально установлено, что тип антиферромагнитного порядка (второй тип упорядочения) не меняется во всем интервале концентраций до $x = 0.4$, а парамагнитная температура Кюри и температура Нееля уменьшаются в пределах 20%. Проведены теоретические расчеты методом Монте-Карло и предложена модель нанокластеров с нескомпенсированным антиферромагнитным моментом.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 12-02-00125_а, РФФИ № 09-02-92001-ННС_а, РФФИ № 11-02-98018_р_сибирь_а; РФФИ–БРФФИ № 12-02-90004; РФФИ № 12-02-93001 Вьет_а; БРФФИ № Ф08Р-037; АВЦП „Развитие научного потенциала высшей школы“ № 2.1.1/11763.

1. Введение

В последнее время интенсивно развивается новое научное направление — спинтроника, в котором используются преимущества как энергонезависимой магнитной памяти, так и быстродействующих электрических систем обработки информации [1, 2]. В связи с этим большое внимание уделяется поиску и созданию новых магнитных материалов, в которых сосуществуют магнитные, электрические и оптические свойства, связанные с особенностями их кристаллического упорядочения и электронно-зонного строения. Магнитные полупроводники, претерпевающие фазовые переходы металл–диэлектрик и магнитные фазовые переходы как по температуре, так и по концентрации, являются перспективными материалами. К числу таких материалов можно отнести твердые растворы системы $MnSe_{1-x}Te_x$, крайние соединения которой $MnSe$ и $MnTe$ являются антиферромагнетиками с разными типами структур, с полупроводниковым и металлическим типом проводимости при температурах ниже комнатных [3–5]. $MnSe$ обнаруживает структурный фазовый переход из кубической фазы в структуру $NiAs$ в области температур $248 < T < 266$ К [6]; ниже температуры 248 К наблюдается сосуществование фаз в образце: около 30% $NiAs$, а остальные 70% образца находятся в кубической фазе [7].

Температура магнитного фазового перехода для $MnSe$ в кубической модификации $T_{Nc} = 135$ К, а для $NiAs$ она совпадает с температурой структурного перехода. Исследования магнитоэлектрических свойств $MnSe$ показали наличие эффекта магнитосопротивления в магнитоупорядоченной фазе. При приближении к температуре Нееля величина магнитосопротивления растет [5].

Соединение $MnTe$ кристаллизуется в гексагональную структуру типа $NiAs$ [8] и обнаруживает уникальные свойства под давлением. Так температура Нееля растет и достигает значения $T_N = 520$ К при $P = 8$ ГПа, а величина щели в спектре электронных возбуждений уменьшается в 2 раза. Уменьшение длины связи металл-анион $Mn-Te$, согласно теоретическим расчетам зонной структуры [9], индуцирует изменение кристаллической структуры от гексагональной (H) к кубической (ZB) с антиферромагнитным типом упорядочения. При антиферромагнитном типе упорядочения разность энергий связи на одну пару $Mn-Te$ составляет $\Delta E_{ZB,H} = (-0.21) + (-0.1)$ eV/bond с длиной связи $R_{AF} = 2.70$ Å, и при ферромагнитном $\Delta E_{ZB,H} = (-0.40) + (-0.1)$ eV/bond с $R_F = 2.71$ Å. При этом в структуре $NiAs$ длина связи составляет R ($Mn-Te$) = 0.273 Å [10]. Постоянная решетки $a = 5.44$ Å в $MnSe$ со структурой $NaCl$ находится где-то посередине между $2R_F$ и $2R_H$, поэтому при замещении селена

теллуrom при небольших концентрациях возможно образование кластеров MnTe с ферромагнитным типом упорядочения и искаженной кубической структурой. Эти квазивыврожденные состояния в магнитной и кристаллической структурах можно варьировать путем внешнего воздействия: электрического и магнитного полей, а также давления.

2. Экспериментальные данные

Синтез образцов системы $\text{MnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($0 \leq x \leq 0,4$) с шагом по концентрации $x = 0,1$ выполнен методом твердофазных реакции с использованием ступенчатого режима. Шихта образцов приготовлена из порошков электролитического марганца, лепестки которого подвергались специальной очистке до их измельчения, а также селена и теллура марки осч. Рентгенограммы порошков исследуемых составов получены при комнатной температуре на $\text{CuK}\alpha$ -излучении в режиме измерений по точкам: время набора информации в точке $\tau = 3$ с, шаг сканирования по углу $\Delta 2\theta = 0,03^\circ$. Рентгенографические исследования показывают, что анионное замещение в системе $\text{MnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ с увеличением содержания теллура приводит к заметному изменению интенсивности рефлексов в сторону уменьшения. Особенно это заметно на рентгенограммах (рис. 1) для рефлексов (111), (200), (220), (311) в области малых углов 2θ . Наблюдается плавное смещение угловых положений рефлексов (422), (420), (331), (400) в области больших углов 2θ в сторону меньших значений, что свидетельствует об увеличении размеров элементарной ячейки. Такое изменение в анионной упаковке можно объяснить различием ионных радиусов селена и теллура, находящихся в данном случае кубической плотнейшей упаковки в двухвалентном состоянии [11]. В двухвалентном состоянии ионный радиус селена Se^{2-} может иметь величину $r_{\text{Se}} = 0,198\text{--}0,2$ нм, а теллура Te^{2-} — $r_{\text{Te}} = 0,221\text{--}0,224$ нм [11,12]. Различие значений ионных радиусов более чем на 11% у анионов замещения в образцах системы $\text{MnSe}_{1-x}\text{Te}_x$, очевидно, и приводит к увеличению объемов их элементарных ячеек с увеличением содержания теллура. Уменьшение интенсивности дифракционных рефлексов на рентгенограммах, вероятнее всего, связано с тем, что образование твердых растворов при замещении, особенно в анионной подрешетке, сопровождается существенными кристаллическими искажениями и ростом неупорядоченности кубической структуры с пространственной группой $Fm\bar{3}m(225)$.

Линейное увеличение параметра a элементарной кристаллической ячейки образцов с ростом содержания теллура позволяет сделать вывод о том, что в интервале концентраций $0 \leq x \leq 0,4$ в системе $\text{MnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ существуют твердые растворы со структурой в пространственной группе $Fm\bar{3}m(225)$, свойственной моноселениду марганца [13]. Зависимость изменения величины па-

раметра a от состава x образцов $\text{MnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ представлена на рис. 1, с. Проведены исследования температурной зависимости постоянной решетки для $\text{MnSe}_{0,8}\text{Te}_{0,2}$. С интервалом по температуре 10 К измерены рентгенограммы в области $110 < T < 300$ К. На рис. 2, а–с изображены рентгенограммы для трех температур (273, 200 и 150 К). Анализ рентгенограмм не указывает на появление дополнительных фаз при понижении температуры. Кроме учета тепловых колебаний необходимо учитывать и роль беспорядка в распределении анионов по решетке. Так, температурная зависимость отношений интенсивности $I(T)/I(T = 110 \text{ К})$ не описывается фактором Дебая–Валлера, $\ln(I/I_0) = -A(T/\Theta)^2$, где Θ — температура Дебая, A — температурно-независимая константа, определяемая материалом. Изменение величины параметра a в $\text{MnSe}_{1-x}\text{Te}_x$, определенное по смещению рефлекса (200), в зависимости от температуры для

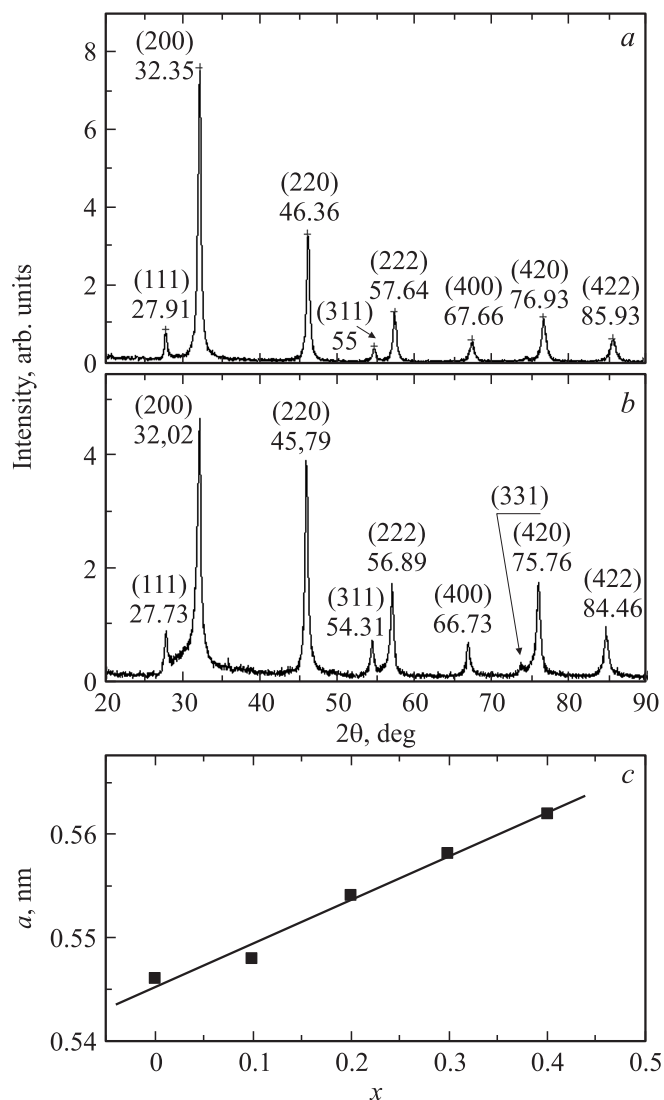


Рис. 1. Рентгенограммы образцов $\text{MnSe}_{0,8}\text{Te}_{0,2}$ (а) и $\text{MnSe}_{0,6}\text{Te}_{0,4}$ (б) при $T=300$ К; с — концентрационная зависимость постоянной решетки.

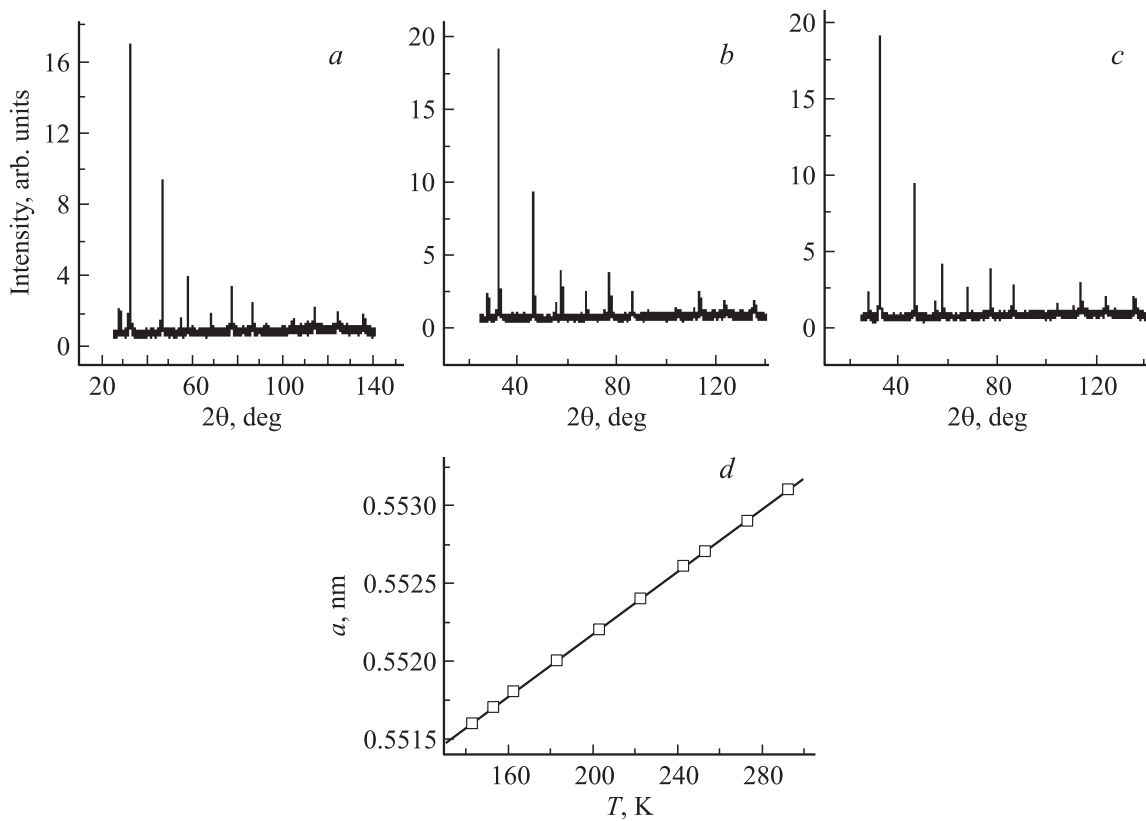


Рис. 2. Рентгенограммы для $\text{MnSe}_{0.8}\text{Te}_{0.2}$, измеренные при $T = 273$ (a), 200 (b), 150 К (c), и температурная зависимость постоянной решетки для этого состава (d).

состава $x = 0.2$ представлено на рис. 2, d. Монотонно-линейное изменение параметра решетки с температурой указывает на слабую связь электронов с акустическими фононами.

Измерения теплового расширения проведены на dilatометре DIL-402C фирмы NETZSCH в температурном интервале $120\text{--}700$ К в динамическом режиме при скорости нагрева 5 К/min. Результаты исследований деформации $\Delta L/L$ и коэффициента теплового расширения $\alpha(T)$ для двух образцов $\text{MnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($x = 0.2, 0.4$) представлены на рис. 3. С ростом концентрации замещающего элемента в системе $\text{MnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ наблюдается увеличение коэффициента теплового расширения. Неупорядоченное расположение анионов способствует асимметрии взаимного отталкивания атомов и соответствует усилению ангармонических колебаний. При переходе в магнитоупорядоченную область отрицательное изменение деформации указывает на сжатие решетки. На зависимости $\alpha(T)$ достаточно явно наблюдается аномалия при $T_N = 120$ К. Хорошее согласие величин коэффициентов теплового расширения, определенных разными методами по относительному удлинению образца и по постоянной решетки: $\alpha(T) = (1/a)(da/dT) = 1.8 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, указывает на отсутствие структурных дислокаций или неоднородностей в пределах нескольких процентов.

Магнитные свойства исследованы пондеромоторным методом в магнитном поле 8.6 кОе в интервале тем-

ператур $80\text{--}1000$ К на образцах, помещенных в вакуумированные кварцевые ампулы. На рис. 4 (вставка) представлены температурные зависимости удель-

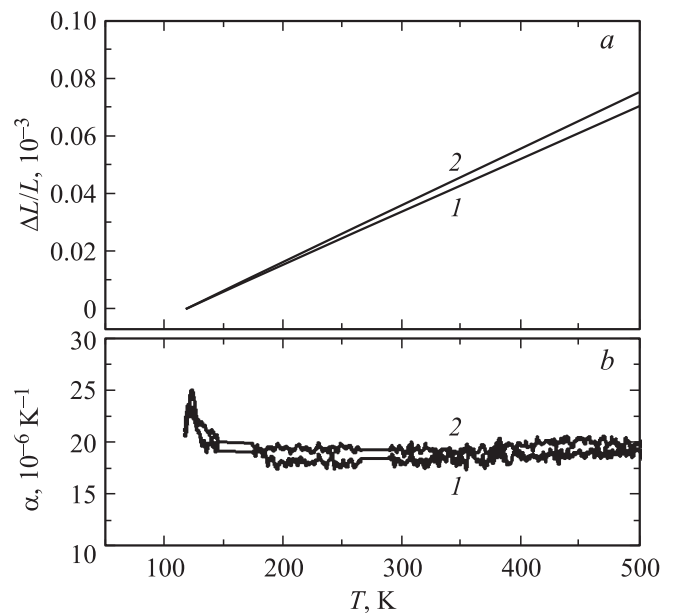


Рис. 3. Температурная зависимость относительного удлинения образца (a) и коэффициента теплового расширения $\alpha(T)$ (b) для образцов $\text{MnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ с $x = 0.2$ (1), 0.4 (2).

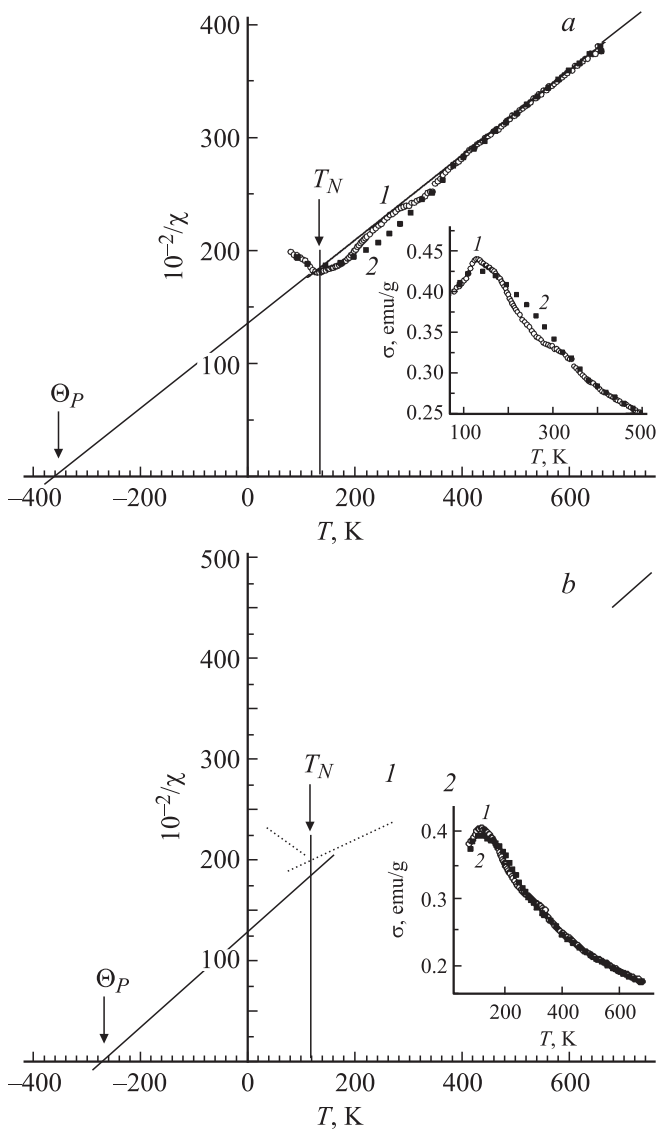


Рис. 4. Температурные зависимости магнитной восприимчивости и намагниченности (на вставках), измеренные при нагревании (1) и охлаждении (2) для твердых растворов $\text{MnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ с концентрациями анионного замещения $x = 0.2$ (a) и 0.4 (b).

ной намагниченности, измеренной в поле 8.6 kOe на образцах $\text{MnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ с концентрацией $x = 0.2$ и 0.4 . Анализ зависимостей обратной магнитной восприимчивости $10^{-2}/\chi = f(T)$ показывает, что в области температуры 325 K наблюдается отклонение от закона Кюри–Вейса. При этом монотонно изменяются основные параметры температурных зависимостей $10^{-2}/\chi = f(T)$ и $\sigma = f(T)$ системы $\text{MnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ с увеличением содержания теллура в образцах. Это косвенным путем подтверждает наличие твердых растворов в интервале концентраций ($0 \leq x \leq 0.4$). На температурной зависимости намагниченности наблюдаются максимумы, указывающие на антиферромагнитный переход в исследуемых соединениях в области температур от 110

до 130 K . Температура Нееля у исследованных образцов плавно уменьшается от 132 K у $\text{MnSe}_{0.9}\text{Te}_{0.1}$ до 118 K у $\text{MnSe}_{0.6}\text{Te}_{0.4}$. С ростом концентрации замещающего элемента значения парамагнитной температуры Кюри уменьшаются по абсолютной величине: от $\Theta_P = -350 \text{ K}$ для $x = 0.1$ до $\Theta_P = -270 \text{ K}$ для $x = 0.4$. Подобным образом изменяется и величина магнитного момента, определенного по тангенсу угла наклона высокотемпературной части зависимости $10^{-2}/\chi = f(T)$ в пределах ошибки вычисления: $\mu \sim 5.50 \mu_B$ для $\text{MnSe}_{0.9}\text{Te}_{0.1}$ и $\mu \sim 5.13 \mu_B$ для $\text{MnSe}_{0.6}\text{Te}_{0.4}$. Гистерезис магнитной восприимчивости в интервале температур $80\text{--}350 \text{ K}$ имеет место на зависимостях $1/\chi = f(T)$ у всех образцов, но наиболее ярко выражен для состава $\text{MnSe}_{0.8}\text{Te}_{0.2}$ (рис. 4, a).

3. Обсуждение результатов

Одно из возможных объяснений аномального поведения температурных зависимостей магнитной восприимчивости и намагниченности твердых растворов $\text{MnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ в окрестности температуры 330 K основано на предположении и образовании нанокластеров соединения MnTe в матрице твердого раствора $\text{MnSe}_{1-x}\text{Te}_x$. Магнитная структура монотеллурида марганца состоит из ферромагнитных плоскостей, связанных антиферромагнитно. Нанокластеры MnTe могут содержать как четное, так и нечетное число ферромагнитных плоскостей. В результате может образоваться суперпарамагнитный антиферромагнитный кластер с нескомпенсированным магнитным моментом, который блокируется в поле анизотропии ниже температуры Нееля T_N .

Методом Монте-Карло вычислялась магнитная восприимчивость в нормированном магнитном поле $H/J = 0.05$ для ряда образцов с размером (по содержанию частиц в кластере) $N = 9 \times 12 \times 12$, $15 \times 16 \times 16$ и $23 \times 24 \times 24$ в поле одноосной анизотропии, нормированном на поле обмена ($H_a/H_E = 0.005$), для двух случаев: результирующий магнитный момент направлен по полю и против поля. На рис. 5, a изображены вычисленные значения восприимчивости. Выше температуры Нееля $T_N/J = 1.3$ магнитные моменты направлены по полю, а ниже результирующий магнитный момент блокируется в поле анизотропии. В образце, имеющем макроскопические размеры, магнитный момент, создаваемый спинами в плоскости, повернется по полю в результате возбуждения спиновых волн. Вследствие ограничения линейных размеров образца индуцируется щель в спектре спиновых волн порядка $\Delta \approx 2zJS\pi/L$, которая равна энергии активации для переворота спина по полю. Для сравнения с экспериментальными данными для тех же образцов вычислено относительное изменение восприимчивости как разность восприимчивостей для магнитного момента, направленного по полю и против поля, нормированная на восприимчивость при T_N , т. е. $(\chi(M) - \chi(-M))/\chi(T_N)$

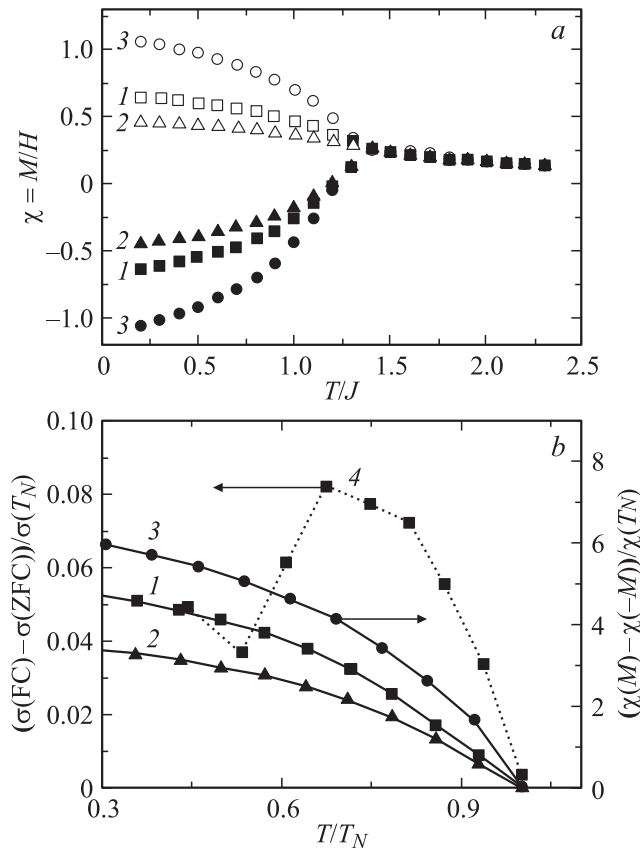


Рис. 5. а) Магнитная восприимчивость, вычисленная методом Монте-Карло в поле $H/J = 0.05$, для ряда образцов размером $N = 9 \times 12 \times 12$ (3), $15 \times 16 \times 16$ (1) и $23 \times 24 \times 24$ частиц (2) в случаях; когда результирующий магнитный момент направлен по полю (светлые символы) и против поля (темные символы), в зависимости от температуры. б) Теоретические значения относительного изменение восприимчивости $(\chi(M) - \chi(-M))/\chi(T_N)$ для тех же образцов (1–3) и значения намагниченности, вычисленные по соотношению $(\sigma(FC) - \sigma(ZFC))/\sigma(T_N)$ для $MnSe_{0.8}Te_{0.2}$ (4).

(рис. 5, б, правая ось). На рис. 5, б приведены также рассчитанные на основе эксперимента по соотношению $(\sigma(FC) - \sigma(ZFC))/\sigma(T_N)$ значения намагниченности в точке Нееля для $MnSe_{0.8}Te_{0.2}$ (левая ось). Проведенные расчеты указывают на тенденцию образования нанокластеров размером ~ 5 nm, составляющих порядка 1% от массы твердого раствора $MnSe_{0.8}Te_{0.2}$. Судя по величине дополнительного максимума восприимчивости при $T = 350$ K, максимальная плотность изолированных кластеров MnTe образуется при концентрации 0.2 и соответствует случайному распределению кластеров вблизи протекания по анионным узлам.

Согласно расчетам методом Монте-Карло, при выполнении условия $\Theta_P/T_N > 2$ в антиферромагнетике с гранецентрированной кубической структурой реализуется второй тип упорядочения. В приближении молекулярного поля можно оценить параметры обмена в первой (J_1) и второй (J_2) координационных сферах со

спином $S = 5/2$

$$-6J_2 = 3/2S(S + 1)T_N,$$

$$12J_1 + 6J_2 = -3/2S(S + 1)\Theta_P.$$

Решение системы дает следующие параметры обмена: $J_1 \approx 4$ K, $J_2 \approx 3$ K, $J_2 \approx 3$ K. Они уменьшаются на 20% при замещении селена теллуrom, в то же время сохраняется второй тип упорядочения. Зависимость восприимчивости от предыстории образца указывает на возможность зависимости восприимчивости от величины магнитного поля. В работе [14] обнаружен пик намагниченности при $T = 260$ K в магнитном поле $H = 0.05$ T для MnSe, который, возможно, связан с образованием гексагональной структуры и сосуществованием двух кристаллических структур. Этот максимум исчезает при анионном замещении, и остается один широкий максимум в интервале температур $T = 100 - 180$ K.

4. Заключение

В результате структурных и магнитных исследований свойств анион-замещенных твердых растворов $MnSe_{1-x}Te_x$ определена их кристаллическая структура, которая соответствует пространственной группе $Fm\bar{3}m(225)$. Замещение селена теллуrom индуцирует химическое давление и приводит к однофазной кубической структуре. При исследовании магнитных свойств установлено, что с увеличением замещения в анионной подрешетке наблюдается уменьшение парамагнитной температуры Кюри и температуры Нееля в пределах 20%. Подобным образом изменяется и величина магнитного момента. Гистерезис магнитной восприимчивости в интервале температур 80–350 K имеет место у всех образцов, но наиболее ярко он выражен для состава $MnSe_{0.8}Te_{0.2}$. Для объяснения экспериментальных результатов проведены теоретические расчеты методом Монте-Карло и предложена модель нанокластеров размером ~ 5 nm с нескомпенсированным антиферромагнитным моментом, составляющих порядка 1% от массы твердого раствора $MnSe_{1-x}Te_x$.

Список литературы

- [1] С.С. Аплеснин. Основы спинтроники. Лань, СПб. (2010). 283 с.
- [2] А.В. Ведяев. УФН **172**, 1458 (2002).
- [3] Г.И. Маковецкий, А.И. Галяс. ФТТ **24**, 2753 (1982).
- [4] F.K. Lotgering, E.W. Gorter. J. Phys. Chem. Sol. **3**, 238 (1957).
- [5] С.С. Аплеснин, Л.И. Рябинкина, О.Б. Романова, Д.А. Балаев, О.Ф. Демиденко, К.И. Янушкевич, Н.С. Мирошниченко. ФТТ **49**, 1984 (2007).

- [6] D.L. Decker, R.L. Wild . Phys. Rev. B **4**, 3425 (1971).
- [7] J.B.C. Efreem, D'Sa, P.A. Bhobe, K.R. Priolkar, A. Das, P.S.R. Krishna, P.R. Sarode, R.V. Prabhu. J. Phys. **63**, 227 (2004).
- [8] Г.И. Маковецкий Весті АН БССР. Сер. фіз.-мат. наук **5**, 91 (1968).
- [9] И.И. Ляпилин, И.М. Цидильковский. УФН **146**, 35 (1985).
- [10] Г.И. Маковецкий, А.И. Галяс, К.И. Янушкевич. ФТТ **39**, 320 (1997).
- [11] Г.Б. Бокий. Кристаллохимия. Наука, М. (1971). 400 с.
- [12] К.И. Янушкевич, И.А. Викторов, И.В. Боднар. ФТТ **51**, 104 (2009).
- [13] Т. Пенкаля. Очерки кристаллохимии. Химия, Л. (1974). 496 с.
- [14] С.С. Аплеснин, О.Н. Бандурина, Л.И. Рябинкина, О.Б. Романова, Е.В. Еремин, М.В. Горев, А.М. Воротынов, Д.А. Баласв, А.Д. Васильев, А.И. Галяс, О.Ф. Демиденко, Г.И. Маковецкий, К.И. Янушкевич. Изв. РАН Сер. физ. **74**, 763 (2010).