

Кристаллическая структура и магнитная восприимчивость $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{2MnSe})_x$

© К.И. Янушкевич, И.А. Викторов, И.В. Боднарь*

Объединенный институт физики твердого тела и полупроводников Национальной академии наук Белоруссии, Минск, Белоруссия

* Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Белоруссия

E-mail: kazimir@ifftp.bas-net.by

(Поступила в Редакцию 19 декабря 2007 г.)

В окончательной редакции 7 апреля 2008 г.)

Изучены кристаллическая структура образцов системы $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{2MnSe})_x$ при комнатной температуре и их магнитная восприимчивость в интервале температур 77–1000 К. Установлено, что составы концентраций $0 \leq x \leq 0.2$ образуют твердые растворы с тетрагональной структурой пространственной группы $I\bar{4}2d$ (122). Удельная магнитная восприимчивость χ образцов с $0.1 \leq x \leq 0.4$ при 77 К заключена в интервале $9 \cdot 10^{-4} - 1.6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$. Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости образца с $x = 0.4$ указывает на присутствие составляющей с антиферромагнитным упорядочением и хорошо фиксируемой температурой Нееля, свойственной MnSe. Зависимости $\chi = f(T)$ составов с $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ демонстрируют наличие магнитных фазовых переходов с изменением спинового состояния.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского Республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № X06-244).

PACS: 61.43.Gt, 61.05.cp, 75.50.Pp

1. Введение

Диселенид CuInSe_2 относится к большому классу полупроводниковых соединений типа I-III-VI₂. Соединение представляет собой полупроводник с прямыми межзонными переходами, обладает высоким коэффициентом оптического поглощения ($> 10^5 \text{ cm}^{-1}$) и является перспективным материалом для изготовления высокоэффективных солнечных элементов. В первом микроне глубины поверхностью этого материала с шириной запрещенной зоны $\sim 1.0 \text{ eV}$ поглощается 99% света [1–3]. Для современной микроэлектроники особый интерес представляют полупроводники, обладающие магнитными свойствами [4]. Соединение MnSe является полупроводником с *p*-типом проводимости, имеет энергетическую щель в спектре одночастичных электронных возбуждений в 2.0–2.5 eV и представляет собой антиферромагнетик [5,6]. Цель настоящей работы — синтез твердых растворов в системе $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{2MnSe})_x$, изучение изменений в кристаллической ячейке и магнитных свойств по отношению к базовому соединению CuInSe_2 с увеличением концентрации MnSe.

2. Образцы, их аттестация и методика эксперимента

Все исследования настоящей работы выполнены на образцах в виде порошков с шагом изменения концентрации $\Delta x = 0.1$ в пределах $0 \leq x \leq 0.4$. Порошки получены путем измельчения кристаллов соответствующих составов. Стехиометрические кристаллы CuInSe_2 и кристаллы, содержащие MnSe, синтезированы тем же

методом, что в работе [7]. Образцы аттестованы на установке Самеса-SX100. Относительная погрешность определения компонентов составляла $\pm 5\%$. Результаты микронного спектрального анализа (табл. 1) показали, что состав образцов $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{2MnSe})_x$ удовлетворительно согласуется с расчетным составом, полученным из веса компонент для синтеза. Рентгеноструктурный анализ порошков проведен при комнатной температуре в $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Сканирование по точкам осуществлено с шагом по углу $\Delta 2\theta = 0.03^\circ$. Время набора информации в точке τ составляло 3 с. Для более тщательного проявления рефлексов с небольшой интенсивностью использовано время набора информации в точке $\tau = 5 \text{ s}$.

Магнитная восприимчивость χ измерена пондеромоторным методом [8]. Измерения $\chi = f(T)$ проведены в магнитном поле $H = 0.86 \text{ T}$. Порошки образцов во время исследования находились в вакууме. Чувствительность установки по величине χ составляет $10^{-6} - 10^{-7}$. Термостат установки позволил изучать зависимости $\chi = f(T)$ в диапазоне температур 77–1000 К в условиях непрерывного режима без переустановки образцов.

3. Результаты измерений и обсуждение

Рентгеноструктурный анализ порошков $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{2MnSe})_x$ показал, что составы концентраций $x = 0.1, 0.2, 0.3$ обладают тетрагональной элементарной ячейкой пространственной группы $I\bar{4}2d$ (122), свойственной CuInSe_2 [9]. Увеличение концентрации MnSe от 0.1 до 0.3 в системе

Таблица 1. Результаты микронного рентгеноспектрального анализа состава образцов $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{2MnSe})_x$

x, мол. доли	Cu, at.%		In, at.%		Mn, at.%		Se, at.%	
	Расчет	Эксперимент	Расчет	Эксперимент	Расчет	Эксперимент	Расчет	Эксперимент
0	18.90	19.07	34.14	33.98	–	–	46.96	46.90
0.1	22.50	21.33	22.50	24.42	5.00	4.60	50.00	49.65
0.2	20.00	19.06	20.00	21.35	10.00	9.48	50.00	50.11
0.3	17.50	16.80	17.50	18.78	15.00	14.71	50.00	49.71
0.4	15.00	15.28	15.00	16.43	20.00	19.50	50.00	48.79
1.0	–	–	–	–	50.00	49.77	50.00	50.23

Таблица 2. Параметры элементарных ячеек и средние магнитные моменты образцов системы $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{2MnSe})_x$

x	a, nm (пр.гр. $I\bar{4}2d$)	c, nm (пр.гр. $I\bar{4}2d$)	c/a	a, nm (пр.гр. $Fm\bar{3}m$)	Средний магнитный момент μ , μ_B
0	0.5796	1.1578	1.998	–	
0.1	0.5819	1.1578	1.990	–	
0.2	0.5821	1.1615	1.995	–	3.3 HS 3.24 LS
0.3	0.5955	1.1695	1.964	–	4.3 HS 3.9 LS
0.4	0.5804	1.1505	1.998	$\approx 0.546_8$	4.25 HS 4.0 LS

$(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{2MnSe})_x$ приводит к существенной деформации элементарной ячейки тетрагональной структуры. Результат необратимых изменений в кристаллической структуре твердых растворов системы $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{2MnSe})_x$ с изменением концентрации отчетливо проявляется у состава $(\text{CuInSe}_2)_{0.6}(\text{2MnSe})_{0.4}$. Рентгенограммы этого образца уже содержат рефлексы слабой интенсивности (111), (200), (220), (222), (400), (420) кубической ячейки пространственной группы $Fm\bar{3}m$ (225) моноселенида марганца [10]. Характерные рентгенограммы образцов системы $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{2MnSe})_x$ представлены на рис. 1. С учетом „квадратичной“ формы для тетрагональной и кубической систем [11], которые имеют соответственно вид

$$\sin^2 \theta_{hkl} = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2) + \frac{\lambda^2}{4c^2} l^2, \quad (1)$$

$$\sin^2 \theta_{hkl} = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2), \quad (2)$$

определены параметры a и c элементарной тетрагональной ячейки всех составов и примеси кубической фазы MnSe в образце состава с $x = 0.4$. Значения параметров элементарных ячеек приведены в табл. 2. Анализ поведения концентрационных зависимостей параметров и осевого соотношения c/a тетрагональной ячейки исследуемых составов сплавов (рис. 2) позволяет говорить о полной взаимной растворимости в системе $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{2MnSe})_x$ только для интервала $0 \leq x \leq 0.2$, так как для этого интервала концентраций

в некотором приближении выполняется правило Вегарда, подтверждающее наличие непрерывных твердых растворов в исследуемой системе. Из зависимостей, представленных на рис. 2, следует, что наибольшими напряжениями в кристаллической ячейке обладает сплав с $x = 0.3$. Согласно рентгеноструктурным исследованиям, этот состав имеет наиболее значительные отклонения в параметрах элементарной ячейки и их осевого отношения c/a . Кристаллическая структура приходит в новое равновесное состояние после выпадения кубической фазы с пространственной группой $Fm\bar{3}m$, свойственной моноселениду марганца (состав с $x = 0.4$). Величина параметра $a \approx 0.546_8$ nm элементарной кубической ячейки выделившейся фазы MnSe в матрице $(\text{CuInSe}_2)_{0.6}(\text{2MnSe})_{0.4}$ по понятным причинам несколько отличается от значений из справочной литературы.

Результаты исследования температурных зависимостей удельной магнитной восприимчивости обобщены на рис. 3. Из зависимостей $\chi = f(T)$ следует, что магнитная восприимчивость порошка состава CuInSe_2 ($x = 0$) имеет отрицательную величину. Как показали измерения, значения этой величины колеблются в пределах от $\chi \approx -2.7 \cdot 10^{-7}$ до $\approx -2.6 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{g}$ во всем интервале температур исследований. Электронная структура соединения CuInSe_2 такова, что в нормальных условиях электронные оболочки катионов находятся в вырожденном состоянии. Это и обеспечивает диамагнитные свойства соединения CuInSe_2 . Замещение меди и индия катионами марганца приводит к снятию вырождения и переходу к положительным значениям магнитной вос-

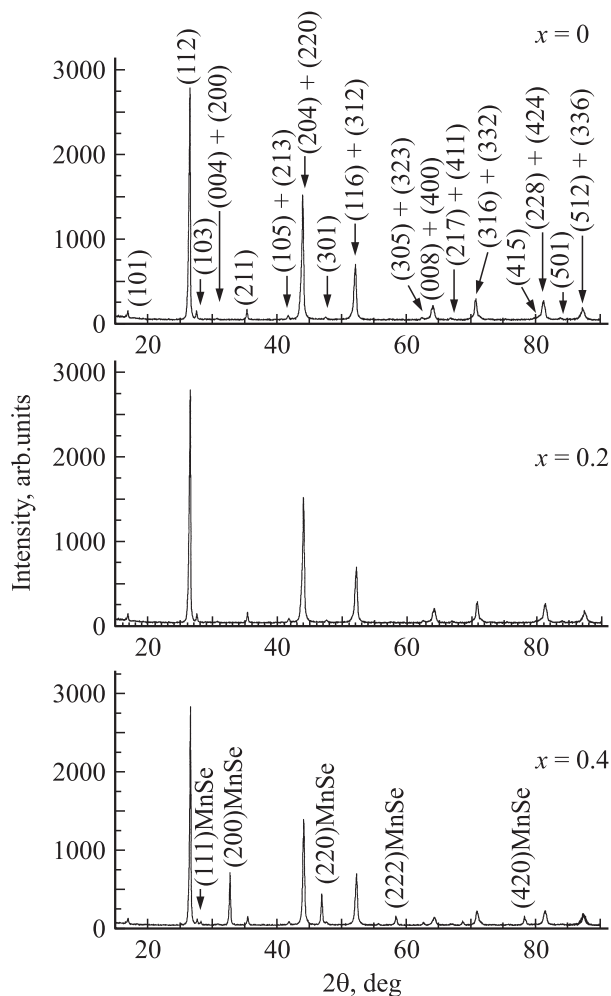


Рис. 1. Рентгенограммы образцов составов с $x = 0, 0.2, 0.4$.

примчивости. Так, состав $(\text{CuInSe}_2)_{0.9}(\text{2MnSe})_{0.1}$ при температуре жидкого азота уже обладает магнитной восприимчивостью на единицу массы $\chi \approx 9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g}$. Увеличение количества компоненты MnSe в системе $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{2MnSe})_x$ приводит к возрастанию магнитной восприимчивости образцов. Магнитная восприимчивость состава $(\text{CuInSe}_2)_{0.8}(\text{2MnSe})_{0.2}$ при 77 К имеет величину $\chi \approx 1.0 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$. Соединениям составов $(\text{CuInSe}_2)_{0.7}(\text{2MnSe})_{0.3}$ и $(\text{CuInSe}_2)_{0.6}(\text{2MnSe})_{0.4}$ соответствуют значения $\chi \approx 1.36 \cdot 10^{-3}$ и $\approx 1.60 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$.

При обработке экспериментальных результатов измерений магнитной восприимчивости удобнее использовать температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости $1/\chi = f(T)$, как показано на рис. 4 для образцов концентраций $x = 0.2, 0.3, 0.4$. Такие зависимости позволяют определить асимптотические температуры θ_{eff} (часто их называют константой Вейсса), по знаку которых однозначно устанавливается характер обменных взаимодействий. Зависимости $1/\chi = f(T)$ используют и при определении величин магнитных моментов.

Особого внимания заслуживает интерпретация наличия плато и максимумов на температурных

зависимостях $1/\chi = f(T)$. Одним из вариантов объяснения особенностей температурных зависимостей $1/\chi = f(T)$ образцов твердых растворов системы $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{2MnSe})_x$ может быть аналогия с интерпретацией подобных зависимостей для соединений $\text{La}_4\text{LiCoO}_8$, $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}_2$, LaCoO_3 , $\text{MnAs}_{1-x}\text{P}_x$, LaSrNiO_4 авторами работ [12–18]. В этих работах показано, что наличие нескольких асимптотических температур на зависимостях $1/\chi = f(T)$ соответствует такому же

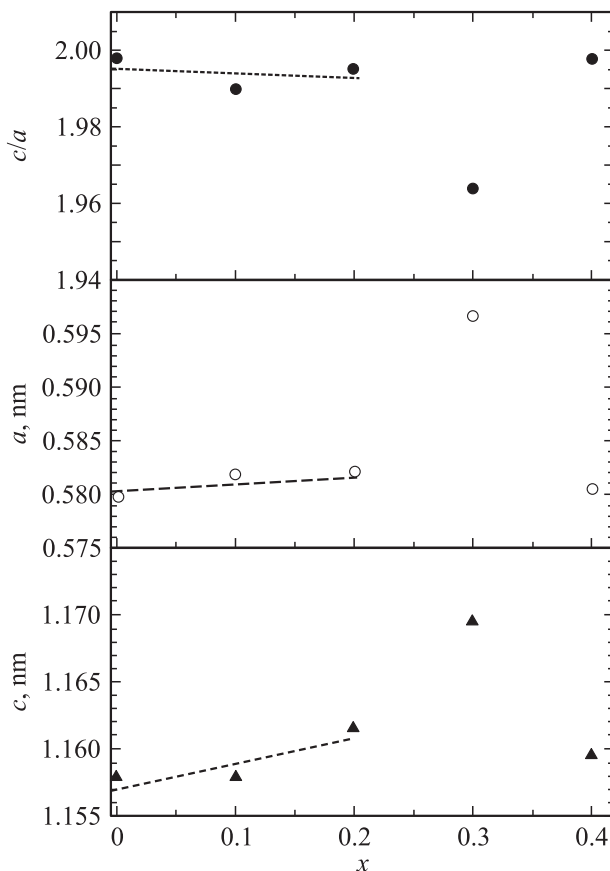


Рис. 2. Концентрационные зависимости параметров тетрагональной ячейки a , c и соотношения c/a .

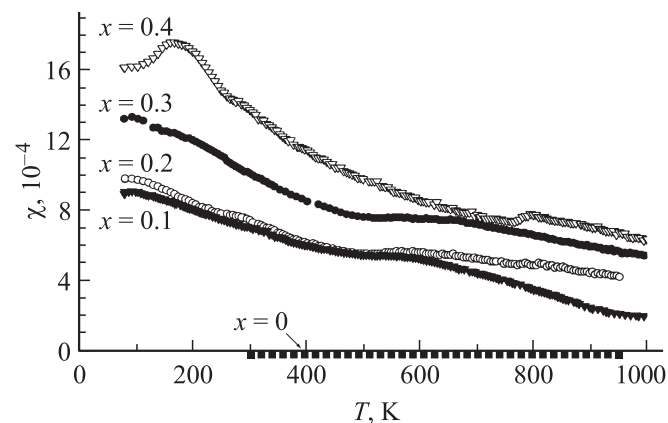


Рис. 3. Температурные зависимости удельной магнитной восприимчивости составов с $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$.

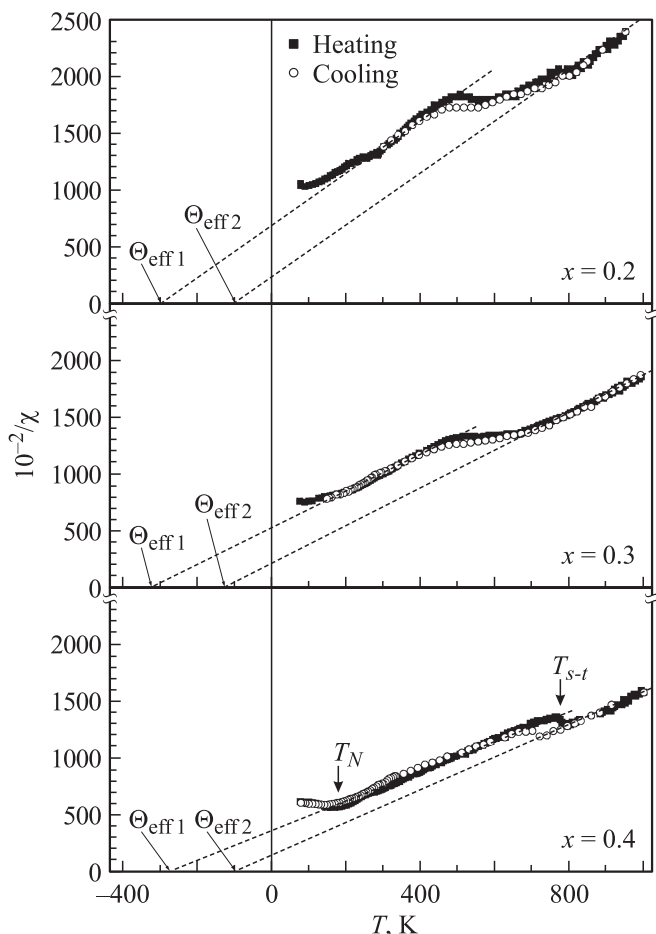


Рис. 4. Температурные зависимости $10^{-2}/\chi$ составов с $x = 0.2, 0.3, 0.4$.

количеству магнитных состояний. В монографии [17] на основе анализа температурных зависимостей микроскопических характеристик твердотельных соединений, в том числе и магнитной восприимчивости, показано, что ионы $3d$ -переходных металлов в соединениях могут изменять свое спиновое состояние в зависимости от величины октаэдрического поля лигандов, воздействующего на них при изменении концентрации, температуры, давления либо величины магнитного поля. Когда это воздействие соизмеримо с обменной энергией, соответствующей переходу между двумя термами основного состояния, может иметь место магнитное фазовое превращение с изменением спинового состояния. Наличие двух асимптотических температур и плато на зависимостях $1/\chi = f(T)$ твердых растворов системы $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{2MnSe})_x$, представленных на рис. 4, также может быть следствием магнитных фазовых превращений, обусловленных изменением спинового состояния [12–18]. При нагревании и охлаждении удельная магнитная восприимчивость образцов системы $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{2MnSe})_x$ практически обратима во всем интервале температур исследования (рис. 4). Исключением является наличие небольшого гистерезиса для тем-

пературных интервалов, в которых наблюдается плато на зависимостях магнитной восприимчивости составов с $0.1 \leq x \leq 0.3$. Для состава $(\text{CuInSe}_2)_{0.9}(\text{2MnSe})_{0.1}$ этот интервал температур наиболее трудно определяем и имеет границы всего в несколько десятков градусов $\sim 500\text{--}525$ К. Для составов $(\text{CuInSe}_2)_{0.8}(\text{2MnSe})_{0.2}$ и $(\text{CuInSe}_2)_{0.7}(\text{2MnSe})_{0.3}$ интервалы температур с мало изменяющимися значениями величин магнитной восприимчивости соответственно равны $\sim 480\text{--}620$ К и $\sim 490\text{--}660$ К. Наличие гистерезиса магнитной восприимчивости при нагревании и охлаждении образцов в области плато зависимостей $10^{-2}/\chi = f(T)$ косвенным путем подтверждает существование магнитного фазового превращения с изменением спинового состояния. Плато на зависимости обратной магнитной восприимчивости от температуры могут свидетельствовать об упорядоченности спиновых состояний в соответствующем интервале температур [17].

Из зависимостей $10^{-2}/\chi = f(T)$ (рис. 4) следует, что увеличение концентрации селенида марганца в твердом растворе приводит к смещению интервала температур упорядоченности спиновых состояний в сторону более высоких температур (T_{s-t}). Зависимость обратной магнитной восприимчивости состава с $x = 0.4$ имеет максимум при высоких температурах, а также наглядно демонстрирует, что в области температур $77\text{--}140$ К образец обладает антиферромагнитным упорядочением с температурой Нееля $T_N \sim 145$ К и эффективной температурой $\theta_{\text{eff}} = -275$ К. Определены средние магнитные моменты образцов (табл. 2). Различие в величинах магнитных моментов между высокоспиновым (HS) и низкоспиновым (LS) состояниями в сплавах системы $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{2MnSe})_x$ невелико. Это можно объяснить не столь большими изменениями в тетрагональной структуре исследуемых составов, например, по сравнению с изменениями ромбической структуры в LaCoO_3 [14,18]. В твердых телах магнитные фазовые превращения с изменением спинового состояния достаточно хорошо интерпретируются двухподрешеточными моделями [19,20]. Статистическая модель, описываемая гамильтонианом

$$H = N\xi Q^2 + \sum_{iA} (\Delta - VQ)n_i + \sum_{iB} (\Delta + VQ)n_i, \quad (3)$$

где смещение подрешетки A противоположно смещению подрешетки B ; $\Delta - VQ$ — разница в энергиях низко- и высокоспиновых состояний; $n_i = 0$ и 1 для низко- и высокоспиновых состояний [19], подчеркивает необходимость учета упругих свойств и их связь с искажениями кристаллической ячейки.

Динамическая модель, описываемая гамильтонианом

$$H = [(P_Q^2/2M) + 1/2M\omega^2 Q^2]I + 1/2aQ^2 M\omega^2 \sigma_x, \quad (4)$$

где ω — частота колебаний, σ — спиновая матрица, показывает, что динамика решетки размывает такой магнитный фазовый переход, являющийся результатом статического и линейного взаимодействия спиновых состояний [20]. Следствием этого также может

быть небольшое различие в величинах магнитных моментов разных спиновых состояний сплавов системы $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{2MnSe})_x$ при изменении температуры образцов и их состава.

4. Заключение

Изучена кристаллическая структура сплавов системы $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{2MnSe})_x$. Определены параметры элементарной тетрагональной ячейки сплавов, выявлено значительное осевое искажение элементарной кристаллической ячейки, найдена область взаимной растворимости MnSe в матрице CuInSe₂. Определены магнитные моменты составов твердых растворов системы $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{2MnSe})_x$. Дана интерпретация особенностей температурных зависимостей $1/\chi = f(T)$ в предположении реализации фазовых превращений типа высокий спин—низкий спин.

Список литературы

- [1] H.W. Schok. Appl. Surf. Sci. **92**, 606 (1996).
- [2] J.J. Loferski. Cryst. Res. Technol. **31**, 1, 419 (1996).
- [3] I.M. Dharmadasa, B.P. Burton, M. Simmonds. Solar Energy Mater. Solar Cell. **90**, 15, 2191 (2006).
- [4] А.С. Борухович. Физика сверхпроводящей и полупроводниковой спиновой электроники. Екатеринбург (2004).
- [5] S.J. Youn, B.I. Min, A.J. Freeman. Phys. Status Solidi B **241**, 1411 (2004).
- [6] С.С. Аплеснин, Л.И. Рябинкина, О.Б. Романова, Д.А. Балаев, О.Ф. Демиденко, К.И. Янушкевич, Н.С. Мирошниченко. ФТТ **49**, 11, 1984 (2007).
- [7] И.В. Боднар. Неорган. материалы **41**, 6, 650 (2005).
- [8] В.И. Чечерников. Магнитные измерения. Изд-во МГУ, М. (1969).
- [9] International centre for diffraction data. PCPDFWIN, JCPDS **2**, 89-5649; 89-5648; 81-1936; 65-2740 (1998).
- [10] International centre for diffraction data. PCPDFWIN, JCPDS **2**, 65-1069; 73-1741; 11-0683 (1998).
- [11] Г. Липсон, Г. Стилл. Интерпретация порошковых рентгенограмм. Мир, М. (1972).
- [12] R.A. Mohan Ram, K.K. Singh, W.H. Madhusudan, P. Ganguly, C.N.R. Rao. Mater. Res. Bull. **18**, 703 (1983).
- [13] P. Gutlich. Structure Bonding **44**, 83 (1981).
- [14] R.R. Heikes, R.C. Miller, R. Mazelsky. Physica **30**, 3, 1600 (1964).
- [15] E. Konig, G. Ritter, S.K. Kulshreshta, S.M. Nelson. J. Am. Chem. Soc. **105**, 1924 (1983).
- [16] G. Demazeau, J. Marty, B. Buffat, J.M. Dance, M. Pauchard, P. Dordor, B. Chevalier. Mater. Res. Bull. **17**, 37 (1982).
- [17] Ч.Н.Р. Рао, Дж. Гопалакришнан. Новые направления в химии твердого тела. Наука, Новосибирск (1990).
- [18] S. Yamaguchi, Y. Okimoto, H. Taniguchi, Y. Tokura. Phys. Rev. B **53**, 6, R 2926 (1996).
- [19] R.A. Bari, J. Sivardiere. Phys. Rev. B **5**, 4466 (1972).
- [20] S. Ramasesha, T.V. Ramakrishnan, C.N.R. Rao. J. Phys. C **12**, 1307 (1979).