

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

© С.С. Аплеснин<sup>1,2</sup>, О.Б. Романова<sup>1,2</sup>, М.В. Горев<sup>1,3</sup>, А.Д. Васильев<sup>1</sup>, О.Ф. Демиденко<sup>4</sup>,  
 Г.И. Маковецкий<sup>4</sup>, К.И. Янушкевич<sup>4</sup>

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

<sup>2</sup> Сибирский государственный аэрокосмический университет им. М.Ф. Решетнева,  
 Красноярск, Россия

<sup>3</sup> Сибирский федеральный университет,  
 Красноярск, Россия

<sup>4</sup> 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  $2\theta$ . Наблюдается плавное смещение угловых положений рефлексов (422), (420), (331), (400) в области больших углов  $2\theta$  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  $\text{Se}^{2-}$  может иметь величину  $r_{\text{Se}} = 0,198\text{--}0,2$  нм, а теллура  $\text{Te}^{2-}$  —  $r_{\text{Te}} = 0,221\text{--}0,224$  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  $\Theta$  — 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

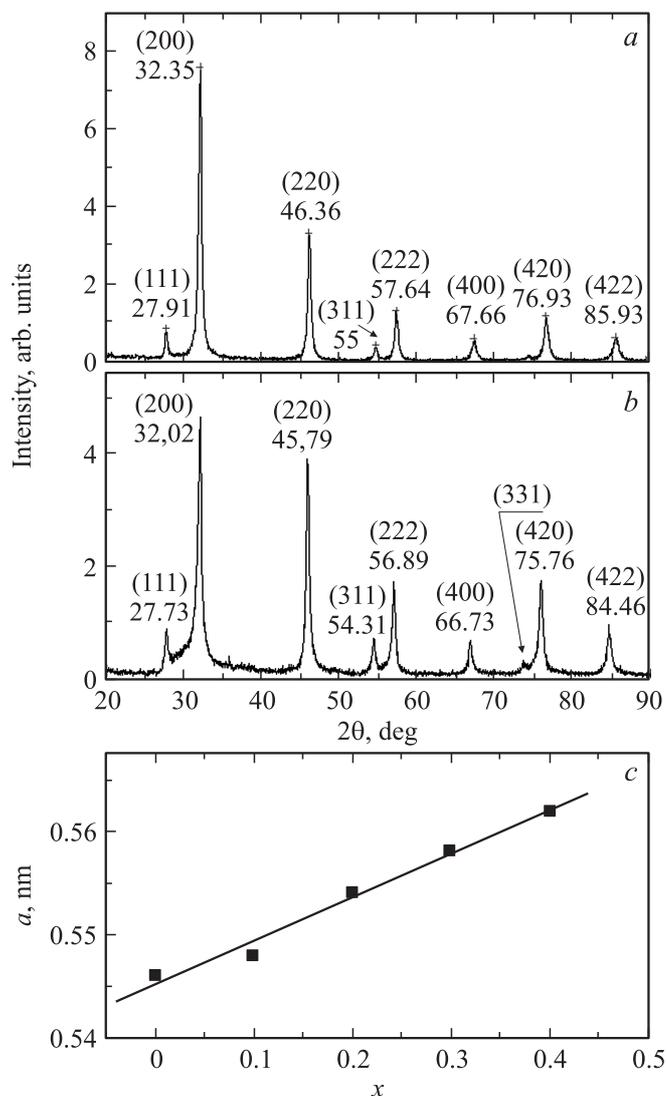
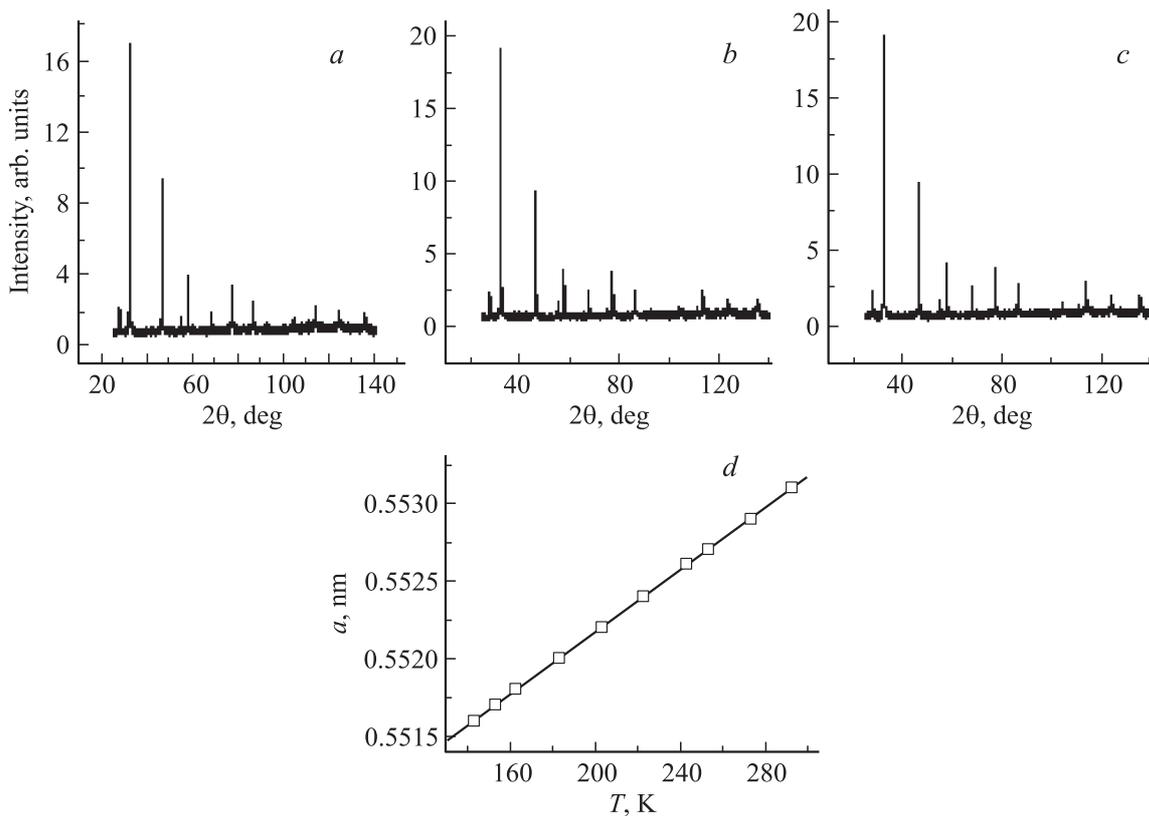


Рис. 1. Рентгенограммы образцов  $\text{MnSe}_{0,8}\text{Te}_{0,2}$  (*а*) и  $\text{MnSe}_{0,6}\text{Te}_{0,4}$  (*б*) при  $T=300$  К; *с* — концентрационная зависимость постоянной решетки.



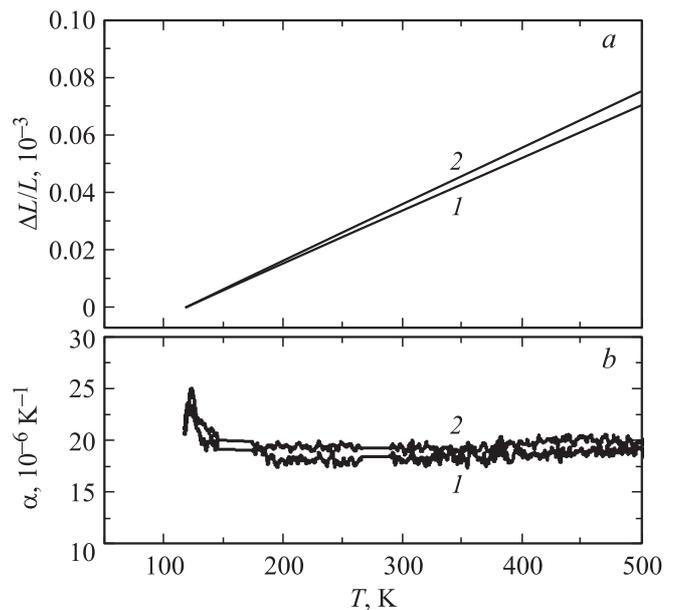
**Рис. 2.** Рентгенограммы для  $\text{MnSe}_{0.8}\text{Te}_{0.2}$ , измеренные при  $T = 273$  (a), 200 (b), 150 К (c), и температурная зависимость постоянной решетки для этого состава (d).

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

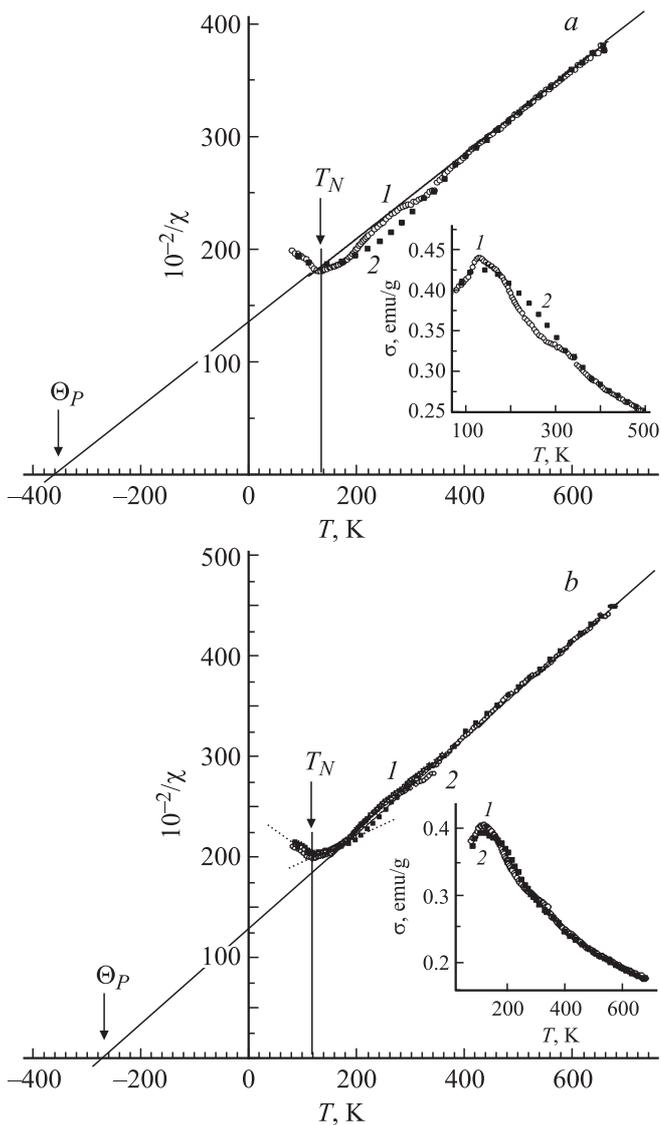
Измерения теплового расширения проведены на dilatометре DIL-402C фирмы NETZSCH в температурном интервале 120–700 К в динамическом режиме при скорости нагрева 5 К/min. Результаты исследований деформации  $\Delta L/L$  и коэффициента теплового расширения  $\alpha(T)$  для двух образцов  $\text{MnSe}_{1-x}\text{Te}_x$  ( $x = 0.2, 0.4$ ) 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 80–1000 К на образцах, помещенных в вакуумированные кварцевые ампулы. На рис. 4 (вставки) 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).

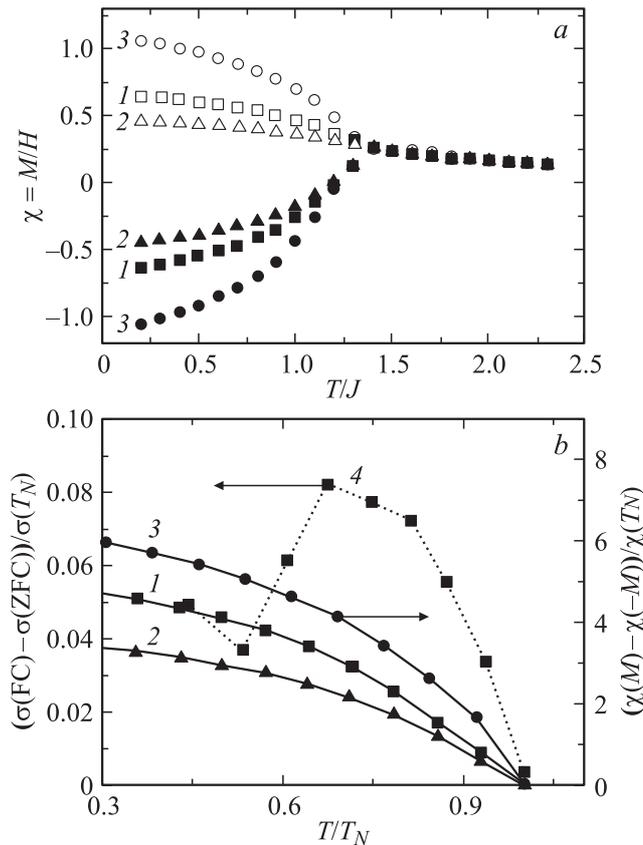
ной намагниченности, измеренной в поле 8.6 kOe на образцах  $\text{MnSe}_{1-x}\text{Te}_x$  с концентрацией  $x = 0.2$  и  $0.4$ . Анализ зависимостей обратной магнитной восприимчивости  $10^{-2}/\chi = f(T)$  показывает, что в области температуры 325 K наблюдается отклонение от закона Кюри–Вейса. При 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  $\Theta_P = -350$  K для  $x = 0.1$  до  $\Theta_P = -270$  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 80–350 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<sub>N</sub>.

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<sub>N</sub>, т. е.  $(\chi(M) - \chi(-M))/\chi(T_N)$



**Рис. 5.** *a)* 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. *b)* Теоретические значения относительного изменения 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  $\text{MnSe}_{0.8}\text{Te}_{0.2}$  (4).

(рис. 5, *b*, правая ось). На рис. 5, *b* приведены также рассчитанные на основе эксперимента по соотношению  $(\sigma(FC) - \sigma(ZFC))/\sigma(T_N)$  значения намагниченности в точке Нееля для  $\text{MnSe}_{0.8}\text{Te}_{0.2}$  (левая ось). Проведенные расчеты указывают на тенденцию образования нанокластеров размером  $\sim 5$  nm, составляющих порядка 1% от массы твердого раствора  $\text{MnSe}_{0.8}\text{Te}_{0.2}$ . 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 теллуром, 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  $\text{MnSe}_{1-x}\text{Te}_x$  определена их кристаллическая структура, которая соответствует пространственной группе  $Fm\bar{3}m(225)$ . Замещение селена теллуром 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  $\text{MnSe}_{0.8}\text{Te}_{0.2}$ . Для объяснения экспериментальных результатов проведены теоретические расчеты методом Монте-Карло и предложена модель нанокластеров размером  $\sim 5$  nm с нескомпенсированным антиферромагнитным моментом, составляющих порядка 1% от массы твердого раствора  $\text{MnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ .

#### 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).