

ВЗАИМОСВЯЗЬ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ, МАГНИТНЫХ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ КВАЗИБИНАРНЫХ РАЗРЕЗОВ НА ОСНОВЕ МОНОХАЛЬКОГЕНИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ.

К.И. Янушкевич

Институт физики твердого тела и полупроводников НАНБ

Соединения на основе серы, селена, теллура и 3d-элементов периодической таблицы Д.И. Менделеева, носящих общее название халькогениды переходных металлов, нашли применение в технических устройствах и химической промышленности. Многообразие свойств этих соединений и твердых растворов на их основе обусловлено, прежде всего, тем, что в этих веществах реализуются все основные типы магнитного упорядочения и электрической проводимости. Обнаружение в последние годы явления колоссального магнитосопротивления в образцах твердых растворов $Ni_{1-x}V_xS$, $Ni_{1-x}Cr_xS$, $Fe_xMn_{1-x}S$, $Cr_xMn_{1-x}S$ [1-4] повысило интерес теоретиков и практиков к халькогенидам переходных металлов. Теоретиков - в получении новой информации для моделирования глубинных причин появления и исчезновения эффекта колоссального магнитосопротивления. До настоящего времени нет четкого представления о механизме этого явления. Практический интерес заключен, естественно, в повышении температур существования эффекта колоссального магнитосопротивления и уменьшении магнитных полей, при которых он приемлем для использования в технике.

Цель настоящей работы – обобщение накопленных в ЛФММ ИФТТП НАНБ результатов комплексного исследования кристаллической структуры, магнитных и электрических характеристик твердых растворов квазибинарных разрезов на основе следующих составов монохалькогенидов: CoS, CrS, FeS, MnS, NiS, TiS, VS, FeSe, MnSe, CoTe, CrTe, MnTe, NiTe. Очевидно, что основная задача комплексных исследований состоит в выявлении новых закономерностей в изменении свойств изучаемых объектов в широких областях температур и концентраций.

Среди базовых соединений, используемых нами для синтеза твердых растворов, только моносulfид и моноселенид марганца кристаллизуются в кубической гранцентрированной *NaCl* структуре пространственной группы *Fm3m*. Остальные монохалькогениды - в гексагональной структуре *B8₁*, пространственной группы *P6₃/mmc*. Только монотеллурид хрома и монотеллурид кобальта проявляют ферромагнитные свойства, все остальные обладают фазовым переходом антиферромагнетик – парамагнетик, либо являются парамагнетиками во всей температурной области своего существования. Соединения CoS, CrTe, NiTe, CoTe, TiS, обладают металлической проводимостью, для других монохалькогенидов, при определенных температурах, характерно наличие уникального фазового перехода металл-неметалл. Наиболее совершенной гексагональной ячейкой (идеальная имеет соотношение осей $c/a = 1,63$) обладают: MnTe ($c/a \approx 1.63$), CrSe ($c/a \approx 1.64$), FeSe ($c/a \approx 1.64$).

Все основные результаты получены на поликристаллических образцах. Выбор поликристаллического состояния вещества для исследований обусловлен рядом причин. Во-первых, технологичен и достаточно мало энергоемок синтез твердых растворов в поликристаллическом состоянии. Практически все твердые растворы систем $Ni_{1-x}Cr_xS$, $Ti_{1-x}Fe_xS$, $Cr_{1-x}Te_xS$, $Fe_xMn_{1-x}S$, $V_xMn_{1-x}S$, $Ti_{1-x}Cr_xS$, $Co_{1-x}Ni_xTe$, $Cr_{1-x}Mn_xTe$, $Cr_{1-x}Ni_xTe$, $Cr_{1-x}Fe_xTe$, $Cr_{1-x}Ti_xTe$, $Co_xMn_{1-x}S$, $Mn_{1-x}Fe_xSe$, $CrTe_{1-x}Se_x$, $CrTe_{1-x}S_x$, получены методом твердофазных реакций. При этом навески для спекания приготавливались не из чистых элементов, а использовались предварительно синтезированные соединения монохалькогенидов, лежащих

в основе систем. Во-вторых, основные методики изучения физико-химических свойств вещества наиболее удобны для исследований и интерпретации результатов, полученных при измерениях на поликристаллических образцах. В-третьих, дифрактограмма порошка, по-прежнему, остается наиболее точным отражением кристаллической структуры целиком. Отсутствует необходимость приложения усилий по объединению отдельных частей спектра, полученных в разных условиях работы рентгеновского аппарата, либо нейтронного дифрактометра. В связи с этим анализ дифрактограмм рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов на порошках позволил адекватно отображать особенности структуры того состояния, в котором находились образцы при изучении их магнитных и электрических характеристик. Как правило, в целях достижения максимальной точности в определении параметров элементарной кристаллической ячейки и применяют анализ порошковых рентгенограмм [5]. Спектры поглощения ядерного гамма резонанса также наиболее удобно получать на порошковых образцах.

Возвращаясь к синтезу образцов, следует отметить, что в своих работах мы первыми продемонстрировали преимущества синтеза твердых растворов при использовании базовых соединений монокалькогенидов крайних составов [6-9]. Это позволило заметным образом расширить области существования твердых растворов. Во-первых, за счет исключения образования промежуточных фаз при твердофазном спекании, либо уменьшения их количества перед достижением оптимальных температур синтеза. Поскольку в процессе разогрева у различных металлов неодинаков отклик на реакционную активность халькогена, выступающего в роли «окислителя». Во-вторых, уменьшался риск их фиксации при закалке, поскольку однофазная кристаллическая структура большинства халькогенидов переходных металлов наиболее устойчива при температурах 900–1300К. Метод синтеза твердых растворов халькогенидов на основе готовых соединений крайних составов прекрасно зарекомендовал себя при спекании шихты в аппаратах высокого давления, созданных в ИФТТП НАНБ для получения алмазов и кубического нитрида бора. На основе такого подхода синтезированы непрерывные ряды твердых растворов в следующих системах: $Ni_{1-x}Cr_xS$, $Cr_{1-x}Mn_xTe$, $Co_{1-x}Ni_xTe$. Кроме того получены достаточно широкие области растворимости в остальных, выше перечисленных системах.

На базе комплекса экспериментальных данных и их анализа выявлены новые закономерности и получены следующие основные результаты.

1. Установлена закономерность взаимосвязи размеров кристаллических ячеек твердых растворов с появлением намагниченности небольшой величины в твердых растворах халькогенидов переходных металлов.

2. Выявлена сильная взаимосвязь искажений элементарной кристаллической ячейки твердых растворов с особенностями протекания фазового превращения типа «металл-диэлектрик».

3. В твердых растворах на основе монокалькогенидов с антиферромагнитным упорядочением катионов и обладающих фазовым превращением металл – неметалл, при определенных значениях параметров элементарных ячеек и соотношении количества разнородных катионов в одной ячейке зафиксировано возникновение нескомпенсированного магнитного состояния и переход к металлической проводимости. В качестве примера могут служить результаты исследований твердых растворов непрерывного ряда $Ni_{1-x}Cr_xS$ и неупорядоченных твердых растворов систем $Fe_xMn_{1-x}S$ и $Fe_xMn_{1-x}Se$.

4. В твердых растворах на основе антиферромагнитного полупроводника и ферромагнитного металла определены условия плавного перехода по концентрации от полупроводниковой проводимости к металлической. Примером могут быть твердые растворы в системе $Cr_{1-x}Mn_xTe$. На рис.1-2 представлены температурные зависимости

логарифма удельной электропроводности и коэффициента Зеебека. Полупроводниковым характером проводимости кроме монотеллурида марганца обладают и твердые растворы составов с $x = 0,6-0,9$. Увеличение содержания хрома приводит к смене знака носителя тока. Образцы твердых растворов с $x=0-0,4$ обладают электронной проводимостью в широком интервале температур [7].

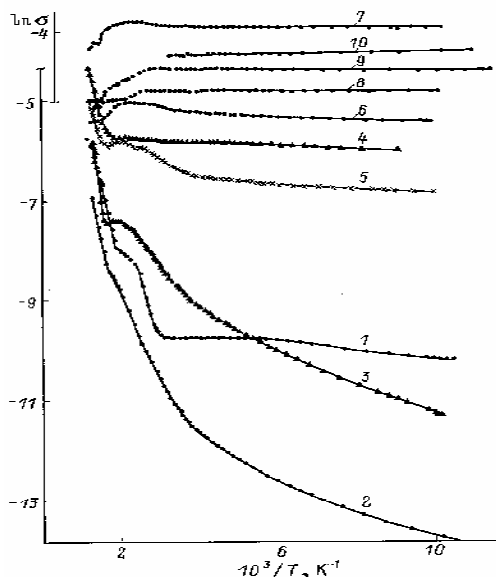


Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности. 1— MnTe, 2— $\text{Cr}_{0,1}\text{Mn}_{0,9}\text{Te}$, 3— $\text{Cr}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Te}$, 4— $\text{Cr}_{0,3}\text{Mn}_{0,7}\text{Te}$, 5— $\text{Cr}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{Te}$, 6— $\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$, 7— $\text{Cr}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}\text{Te}$, 8— $\text{Cr}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{Te}$, 9— $\text{Cr}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Te}$, 10— $\text{Cr}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Te}$.

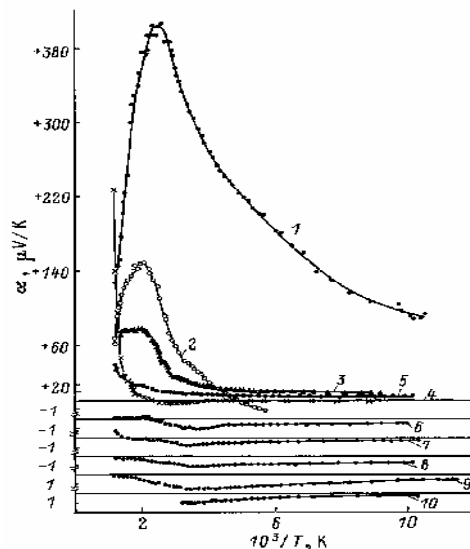


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента Зеебека. Обозначение кривых то же, что и на рис. 2.

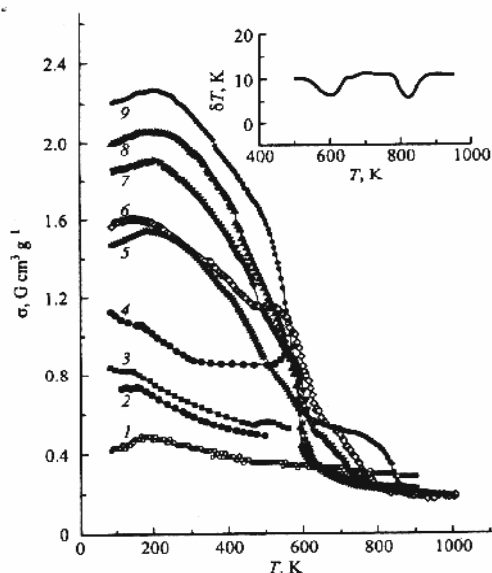


Рис.3. Температурные зависимости намагниченности системы $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ в поле $H=0,86\text{T}$ для различных составов. На вставке данные ДТА для образца состава $x=0,35$ [3]

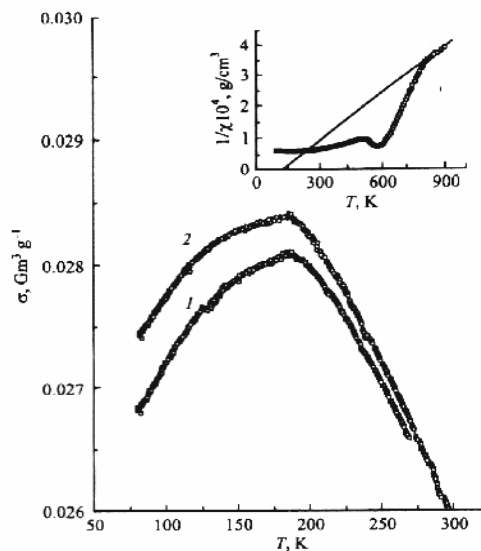


Рис. 4. Температурная зависимость $\sigma=f(T)$ состава $\text{Fe}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{S}$ в поле $H=0,2\text{T}$. На вставке зависимость обратной магнитной восприимчивости состава $\text{Fe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{S}$

5. Определены условия, необходимые для существования ферромагнитного упорядочения в твердых растворах на основе антиферромагнетика и ферромагнетика.

6. Определены характерные искажения кристаллической структуры при катионном и анионном замещении в твердых растворах на основе монохалькогенидов переходных металлов практически всех исследованных систем.

7. Установлены условия существования слабого ферромагнетизма с высокой температурой Кюри.

8. Установлены особенности протекания магнитного фазового превращения $A\Phi_1 - A\Phi_2$ в системе $V_xMn_{1-x}S$.

9. Определены концентрации, температуры и магнитные поля фиксирования эффекта колоссального магнитосопротивления в твердых растворах, образованных халькогенидами с различной кристаллической структурой. Установлено, что в системе $Fe_xMn_{1-x}S$ отрицательное колоссальное магнитосопротивление наблюдается в области температур $T < 200K$. Проведен анализ возможных причин существования эффекта колоссального магнитосопротивления. Комплексные исследования свойств твердых растворов $Fe_xMn_{1-x}S$ показали на наличие определенной последовательности фазовых переходов при $T_{c1} \approx 550-650K$ и $T_{c2} \approx 860K$ у образцов, обладающих колоссальным магнитосопротивлением [3, 4]. Результаты исследований твердых растворов системы $Fe_xMn_{1-x}S$ представлены на рис.3 - 4.

10. Для областей существования твердых растворов всех исследованных систем построены диаграммы магнитного состояния в координатах «состав-температура».

11. Магнитные свойства ряда систем проанализированы в классической модели Гейзенберга с обменными взаимодействиями в первой и второй координационных сферах. В модели случайных узлов использован Гамильтониан следующего вида [10]:

$$H = - \sum_{\alpha, \beta=A, B} I_{\alpha\beta} \sum_{i, h} P_{\alpha}(i) P_{\beta}(i+h) S_{\alpha} S_{\beta}(i+h) - \sum_{\alpha, \beta=A, B} K_{\alpha, \beta} \sum_{i, \delta} P_{\alpha}(i) P_{\alpha}(i) P_{\beta}(i+\delta) \times \\ \times S_{\alpha}(i) S_{\beta}(i+\delta) - \sum_{\alpha=A, B} D_{\alpha} \sum_i P_{\alpha}(i) [S_{\alpha}^z(i)]^2 - \sum_{\alpha=A, B} S_{\alpha}^z(i) H^z(i),$$

где $I_{\alpha\beta}$ и $K_{\alpha\beta}$ - константы обменного взаимодействия между ближайшими и следующими за ближайшими соседями; $d_{\alpha} = D_{\alpha}/I_{AA}$ - случайная константа одноионной анизотропии типа «легкая ось»; $d = 1/2$ для основного катиона, $d = 0,01$ для неосновного катиона; H^z внешнее магнитное поле; Оператор проектирования $P_{\alpha}(i)$ равен единице на узле, занятом спином S_{α} , и нулю при прочих условиях.

[1] P. Chen, Y.W. Du. Journal of Magnetism and Magnetic Materials **232**, 151-154 (2001).

[2] P. Chen, Y.W. Du. Materials Letters **52**, 255-258 (2002).

[3] Г.А. Петраковский, Л.И.Рябинкина, Г.М.Абрамова, А.Д.Балаев, О.Б.Романова, Г.И.Маковецкий, А.И.Галяс, К.И.Янушкевич. ФТТ, **44**, 10, 1836-1839 (2002).

[4] Г.А. Петраковский, Л.И.Рябинкина, Г.М.Абрамова, А.Д.Балаев, О.Б.Романова, Г.И.Маковецкий, А.И.Галяс, К.И.Янушкевич. ФММ, **93**, 1, 82-84 (2002)

[5] Г.Липсон, Г.Стипл. Интерпретация порошковых рентгенограмм. Мир, М. (1972), 384 с.

[6] Г.И.Маковецкий, К.И.Янушкевич, А.И.Галяс, Д.Г.Васьков. Актуальные проблемы физики твердого тела. «Беларуская навука» Минск (2003), С.20-42.

[7] Г.И. Маковецкий, А.И. Галяс, К.И. Янушкевич. ФТТ, 39, 2, 320 (1997).

[8] Г.И.Маковецкий, А.И.Галяс, Г.М.Северин, К.И.Янушкевич. НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, **32**, 8, 960 (1996)

9] Г.И.Маковецкий, К.И.Янушкевич. ФТТ, **30**, 4, 1004 (1988)

[10] Г.А.Петраковский, С.С.Аплеснин, Г.В.Лосева, Л.И.Рябинкина, К.И.Янушкевич, А.В.Баранов. ФТТ, **35**, 8, 2225-2230 (1993)