

Структурные, магнитные и электрические свойства твердых растворов системы теллурид хрома–теллурид марганца

© Г.И. Маковецкий, А.И. Галяс, К.И. Янушкевич

Институт физики твердого тела и полупроводников Академии наук Белоруссии,
220072 Минск, Белоруссия

(Поступила в Редакцию 6 июня 1996 г.)

Дан анализ условий синтеза твердых растворов в квазибинарном разрезе CrTe–MnTe. Исследовано влияние катионного замещения на свойства синтезированных твердых растворов при измерении намагниченности, магнитной восприимчивости, электропроводности и коэффициента Зеебека в интервале температур 80–750 К.

Монотеллурид хрома, являющийся ферромагнетиком с $T_c = 342$ К [1], и монотеллурид марганца, проявляющий антиферромагнитные свойства с $T_N = 310$ К [2], в стабильном состоянии кристаллизуются в структуру никель-арсенидного типа с постоянными элементарной ячейки $a = 0.4008$ нм, $c = 0.6252$ нм [1] и $a = 0.4143$ нм, $c = 0.6711$ нм [3] соответственно. Теллурид марганца, кроме того, является полупроводником p -типа с шириной запрещенной зоны $E_g = 0.74$ эВ [4]. Неординарность физических свойств указанных соединений и сравнительно небольшая разница в параметрах их элементарных ячеек определяют интерес к получению непрерывного ряда твердых растворов на их основе.

О попытках получения взаимных твердых растворов в квазибинарной системе CrTe–MnTe сообщалось в [5]. Показано, что границы существования твердых растворов в системе зависят от условий синтеза. При температуре спекания порошков исходных компонентов, равной 1270 К, и последующей закалке от этой температуры область однофазных растворов достигала $x = 0.35$. Медленное охлаждение образцов от этой температуры до комнатной приводило к распаду растворов. В [6] при закалке от 1120 К образцов системы $(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)_{0.96}\text{Te}$ область однофазности не превышала $x = 0.2$.

Ранее нами также предпринимались попытки получения твердых растворов в системе CrTe–MnTe с применением обычной технологии спекания. Рентгенофазовый анализ наших образцов подтвердил выводы работ [5,6]. Результаты этих исследований и анализ диаграмм состояния систем Mn–Te [7,8] и Cr–Te [9] привели нас к заключению, что для получения более широких областей твердых растворов на основе монотеллуридов хрома и марганца необходимо применение иных технологических приемов.

В настоящей работе излагается методика получения образцов непрерывного ряда метастабильных твердых растворов в квазибинарной в системе CrTe–MnTe и приводятся результаты исследования их структурных, электрических, термоэлектрических и магнитных свойств.

1. Синтез образцов

Основная особенность примененной нами методики синтеза состояла в том, что образцы промежуточных составов системы получены нагревом в аппаратах высокого давления взятых в необходимых количествах порошков предварительно синтезированных теллуридов хрома и марганца. Для синтеза образцов соединений CrTe и MnTe использовались порошки электролитического хрома (99.99), электролитического марганца (99.99), переплавленного в дуговой печи в инертной среде, и теллур чистоты 99.9997. Образцы соединений получены нагреванием смеси порошков исходных элементов в тиглях из пиролитически осажденного нитрида бора особой чистоты. Тигли с навесками порошков помещали в кварцевые ампулы, вакуумировали и отпаивали. Синтез образцов теллурида хрома и теллурида марганца проводили при температурах 1270 и 1070 К соответственно. Продукты реакции измельчали и растирали в порошок, из которого методом прессования получали цилиндрические образцы диаметром 12 мм. В течение 120 h их подвергали гомогенизирующему отжигу при 1220 К для CrTe и 1020 К для MnTe и закаляли.

Навески для синтеза образцов промежуточных составов системы приготавливали путем смешивания рассчитанных количеств заранее синтезированных порошков исходных соединений с шагом по концентрации $x = 0.1$. Синтез образцов указанных составов осуществлялся в аппаратах высокого давления при температуре 1000 К и давлениях 7.0–7.5 ГПа. Время синтеза составляло 15 s. Такой режим синтеза однофазных образцов твердых растворов системы подобран экспериментально путем варьирования величин температуры, давления и времени синтеза.

2. Результаты рентгенофазового исследования образцов

Рентгенофазовый анализ синтезированных образцов системы выполнен в медном K_α -излучении. Все наблюдаемые на рентгенограммах рефлексы проиндексированы на базе структуры NiAs-типа. При пе-

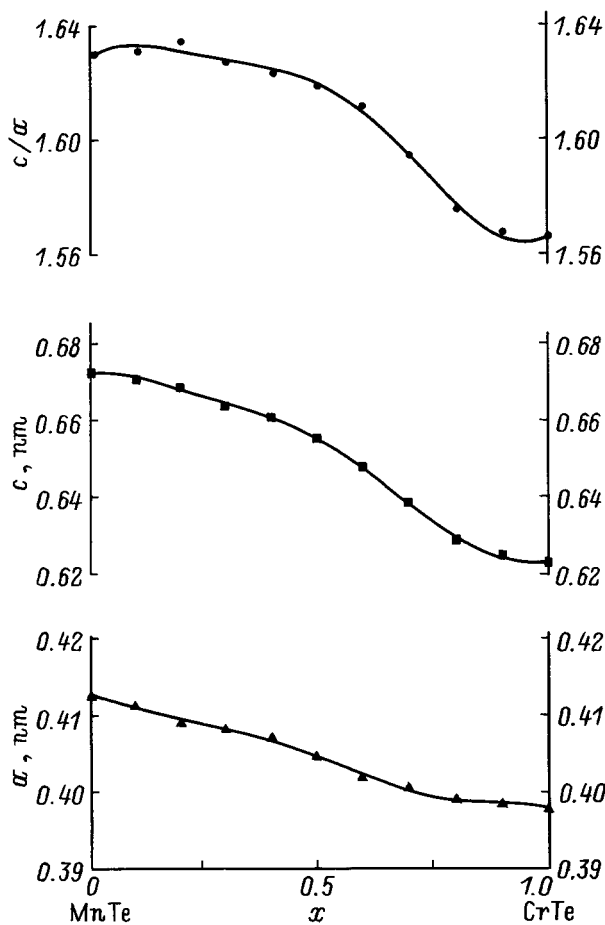


Рис. 1. Концентрационные зависимости постоянных элементарной кристаллической ячейки твердых растворов $\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$.

переходе от CrTe к MnTe хорошо прослеживается изменение угловых положений рефлексов. Результаты анализа рентгенограмм образцов выбранных составов свидетельствуют о их однофазности. Следует, однако, отметить заметное перераспределение интенсивностей рефлексов в образцах промежуточных составов. Из концентрационных зависимостей постоянных элементарной ячейки и отношения c/a , представленных на рис. 1, видно, что постоянная a практически линейно увеличивается при переходе от теллурида хрома к теллуриду марганца. Ход концентрационных зависимостей c и c/a заметно отклоняется от линейности.

3. Магнитные свойства твердых растворов системы $\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$

Намагниченность и магнитная восприимчивость образцов твердых растворов измерены в поле $H = 0.45 \text{ Т}$ в интервале температур 80–750 К на установке, в которой использован метод Фарадея. Температурные зависимости намагниченности и магнитной

восприимчивости выбранных составов твердых растворов системы представлены на рис. 2. Величина магнитного момента, рассчитанная из намагниченности образцов при 80 К, немонотонно уменьшается от $2.4 \mu_B$ для CrTe до $0.2 \mu_B$ для $\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Te}$ (кривая 2

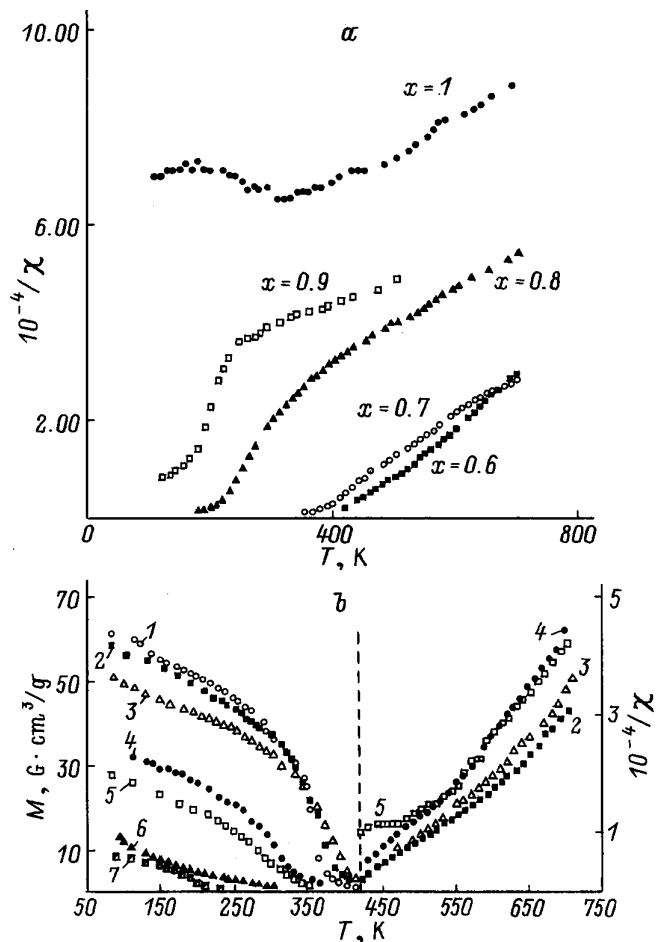


Рис. 2. Температурные зависимости магнитной восприимчивости составов $0.6 \leq x \leq 1.0$ (a) и намагниченности и магнитной восприимчивости (b). b) 1 — $\text{Cr}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te}$, 2 — $\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Te}$, 3 — $\text{Cr}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{Te}$, 4 — $\text{Cr}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Te}$, 5 — $\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Te}$, 6 — $\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{Te}$, 7 — $\text{Cr}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{Te}$.

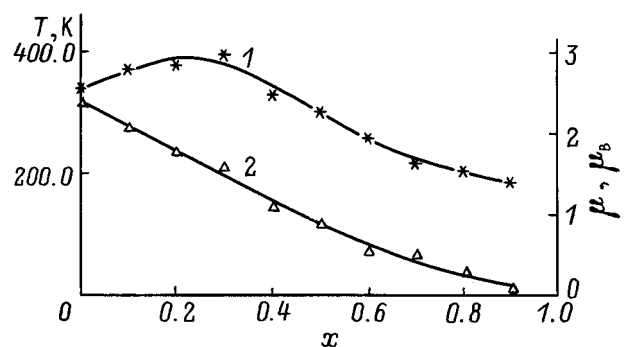


Рис. 3. Концентрационные зависимости температур перехода в парамагнитное состояние (1) и величин магнитного момента твердых растворов $\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ (2).

на рис. 3). Экстраполяцией зависимости квадрата намагниченности от температуры к температурной оси определены температуры Кюри. Концентрационная зависимость этой температуры представлена на рис. 3 (кривая 1). Видно, что температура перехода сначала возрастает от 342 К для CrTe до ~ 395 К для $\text{Cr}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{Te}$, затем плавно понижается до ~ 210 К для $\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Te}$.

Температурные зависимости магнитной восприимчивости твердых растворов на основе теллурида хрома ($x = 0.2-0.5$) в области температур выше 450 К не являются линейными. Еще более сложный характер этой зависимости у твердых растворов на основе теллурида марганца ($x = 0.7-0.9$).

4. Электрические свойства

Электропроводность и коэффициент Зеебека образцов твердых растворов исследованной системы измерены в температурном интервале 80–800 К. Результаты исследований в виде зависимости логарифма удельной электропроводности и коэффициента Зеебека от обратной температуры представлены на рис. 4 и 5. Видно, что полупроводниковым характером проводимости кроме чистого теллурида марганца обладают еще и твердые растворы составов с $x = 0.6-0.9$. Коэффициент Зеебека у них положителен и проходит через максимум при температурах выше 500 К. Твердые растворы составов с $x \leq 0.3$ и чистый теллурид хрома обладают металлическим характером проводимости и коэффициентом Зеебека порядка нескольких микровольт на кельвин. Растворы составов с $x = 0.4, 0.5$ также имеют полупроводниковый характер проводимости до определенной температуры, выше которой проводимость проявляет металлический характер. Для образцов с концентрацией $x = 0.5$ дырочный тип проводимости сохраняется до температуры ~ 500 К. Дальнейшее увеличение содержания хрома приводит к смене знака носителя тока. Образцы твердого раствора с $x = 0.4$ уже обладают электронной проводимостью в широком интервале температур.

При сравнении углов наклона линейных участков зависимостей $\ln \sigma = f(10^3/T)$ в области собственной проводимости можно сделать вывод о том, что ширина запрещенной зоны твердых растворов близка к ширине запрещенной зоны теллурида марганца ($E_g \sim 0.8$ эВ). Метастабильное состояние структуры у поликристаллических образцов и сильное влияние примесной проводимости на угол наклона зависимостей $\ln \sigma = f(10^3/T)$ в высокотемпературной области затрудняют надежное определение перехода от примесной проводимости к собственной. В связи с этим точное определение значений ширины запрещенной зоны образцов твердых растворов на основе MnTe затруднено.

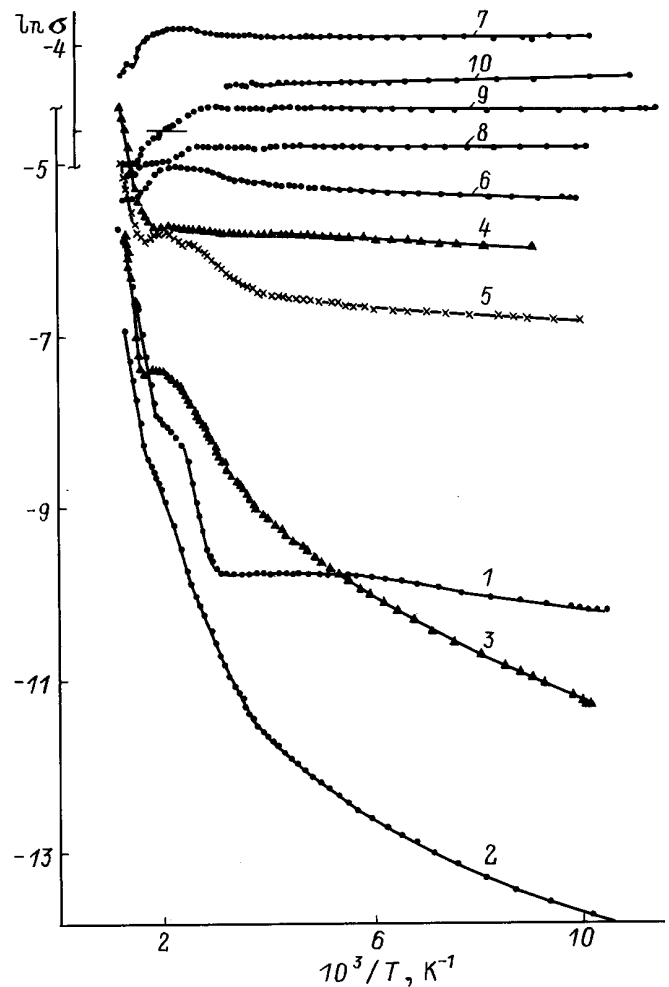


Рис. 4. Температурные зависимости электропроводности. 1 — MnTe , 2 — $\text{Cr}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Te}$, 3 — $\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Te}$, 4 — $\text{Cr}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{Te}$, 5 — $\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{Te}$, 6 — $\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Te}$, 7 — $\text{Cr}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Te}$, 8 — $\text{Cr}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{Te}$, 9 — $\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Te}$, 10 — $\text{Cr}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te}$.

5. Обсуждение результатов

Безуспешность попыток получения непрерывного ряда твердых растворов в системе $\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ при синтезе образцов методом спекания из порошков исходных элементов [5,6], по-видимому, обусловлена наличием полиморфного превращения в теллуриде марганца [7–9]. Можно предположить, что при нагревании порошковых навесок промежуточных составов от 900 К за счет бурной экзотермической реакции, по которой образуется MnTe , первым в расплавленном состоянии образуется это соединение. Затвердевший после окончания экзотермического процесса теллурид марганца со структурой каменной соли при дальнейшем понижении температуры ниже 1220 К переходит в структуру NiAs -типа [9]. Оставшийся в навеске теллур в расплавленном состоянии реагирует с хромом с образованием CrTe с никель-арсенидной струк-

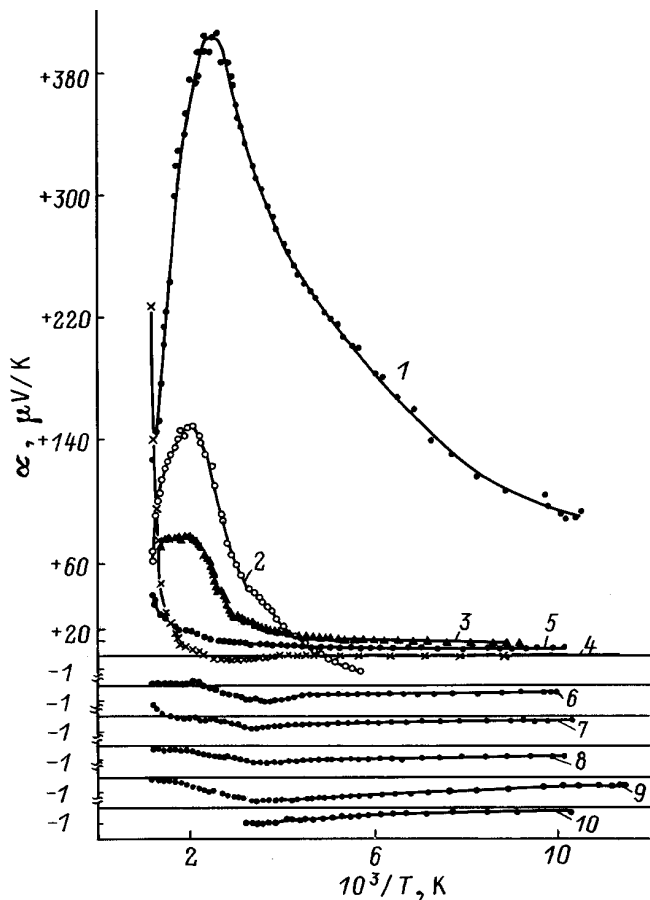


Рис. 5. Температурные зависимости коэффициента Зеебека. Обозначение кривых то же, что и на рис. 4.

турой. Таким образом, полученный в ампуле спек состоит из двух исходных соединений, находящихся в твердом состоянии. Поэтому при их дальнейшем нагревании синтез взаимных твердых растворов по твердофазной реакции затруднен. Все это в конечном итоге приводит к тому, что в системе образуется лишь ограниченная область твердых растворов на основе теллурида хрома. Отсутствие твердых растворов на основе теллурида марганца при указанной методике синтеза можно объяснять как более высокой химической активностью марганца по сравнению с хромом, так и большей устойчивостью кристаллохимической структуры MnTe по сравнению с CrTe. У теллурида марганца соотношение $c/a \sim 1.63$, т.е. практически совпадает с соотношением для идеальной плотноупакованной гексагональной структуры, а у теллурида хрома оно равно 1.56.

Во избежание прохождения экзотермической реакции при получении твердых растворов в исследуемой системе синтез образцов промежуточных составов проведен нами не из исходных элементов, а из порошков базовых соединений, заранее синтезированных по описанной выше методике. Наличие полиморфного превращения в теллуриде марганца при

1220 К обусловило необходимость снижения температуры синтеза до 1000 К. Это значительно ниже температуры плавления исходных элементов (1550 К для CrTe [10] и 1438 К для MnTe [7]). Образование твердых растворов в таких условиях может происходить в твердой фазе благодаря диффузионным процессам. Активизации этих процессов кроме высокой температуры может также способствовать наличие вакансий и дефектов в кристаллической решетке. При сравнительно малой длительности воздействия давления концентрация вакансий сохраняется или уменьшается незначительно, а скорость протекания диффузионных процессов возрастает. Именно исходя из этих соображений, для оптимизации диффузионных процессов синтез твердых растворов системы выполнен при воздействии высоких давлений.

Ход концентрационных зависимостей постоянных элементарной ячейки в системе не противоречит общепринятым представлениям о характере такой зависимости для систем с непрерывным рядом твердых растворов. Отмеченное перераспределение интенсивностей рефлексов на рентгенограммах твердых растворов свидетельствует о сильном искажении их кристаллической решетки. В термодинамическом отношении их состояние, по-видимому, можно считать далеким от равновесного. Его следует рассматривать как метастабильное, поскольку при нагревании полученных твердых растворов выше температуры самого низкотемпературного полиморфного превращения в теллуриде марганца они будут распадаться.

Из рис. 3 видно, что величина магнитного момента уменьшается с некоторым отклонением от линейности с увеличением содержания марганца в твердых растворах. Подобный ход зависимости величины магнитного момента от концентрации наблюдался в твердых растворах системы $Mn_{1-x}Cr_xSb$ [5]. Такое поведение указанной зависимости объяснено в предположении, что косвенное обменное взаимодействие между ионами Mn–Cr является исчезающе слабым по сравнению с положительным Mn–Mn- и отрицательным Cr–Cr-взаимодействиями. По-видимому, косвенное обменное взаимодействие Mn–Cr отсутствует или является очень слабым и в твердых растворах системы $Cr_{1-x}Mn_xTe$. Нелинейный ход зависимости величины магнитного момента от состава свидетельствует об образовании непрерывного ряда твердых растворов в системе.

Факт образования непрерывного ряда твердых растворов подтверждают результаты исследований температурных зависимостей электропроводности и коэффициента Зеебека. При переходе от теллурида марганца к теллуриду хрома наблюдается плавный переход от полупроводникового характера проводимости к металлическому. Этот переход от концентрации имеет место при $x = 0.4-0.5$. Более крутой характер зависимости $\ln \sigma = f(10^3/T)$ у твердых растворов на основе MnTe по сравнению с чистым

теллуридом марганца в области температур выше 600 К, соответствующих собственной проводимости, возможно, является признаком начала распада твердых растворов при высоких температурах.

Список литературы

- [1] G.I. Makovetskii, G.M. Shakhlevich. *Krist. Tech.* **14**, 1, 97 (1979).
- [2] Н.П. Гражданкина, Д.И. Гурфель. *ЖЭТФ* **35**, 4 (10), 907 (1958).
- [3] Г.И. Маковецкий, Н.Н. Сирота. *ДАН БССР.* **8**, 5, 289 (1964).
- [4] Г.И. Маковецкий. *Весті АН БССР. Сер. фіз.-мат. наук*, 5, 91 (1968).
- [5] F.K. Lotgering, E.W. Gorter. *J. Phys. Chem. Sol.* **3**, 238 (1957).
- [6] Б.Е. Стариченко. Деп. в ВИНТИ, рег. № 2396-76. Свердловск (1976).
- [7] Н.Х. Абрикосов, К.А. Дюльдина, В.В. Жданова. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы* **4**, 11, 1878 (1968).
- [8] В.Г. Ванярхо, В.П. Зломанов, А.В. Новосёлова. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы* **6**, 7, 1257 (1970).
- [9] H. Ipser, K.L. Komarek, K.O. Klepp. *J. Less-Comm. Met.* **92**, 265 (1983).
- [10] W.D. Johnston, D.T. Sestrich. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **19**, 3/4, 229 (1961).