

## Глава 16. ЭЛЕКТРОННЫЕ И МАГНИТНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СИСТЕМАХ С МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ЭФФЕКТОМ

<sup>1</sup>Аплеснин С.С., <sup>2</sup>Живулько А.М., <sup>2</sup>Янушкевич К.И.

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

<sup>2</sup>ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»,  
г. Минск, Беларусь, E-mail: kazimir@ifftp.bas-net.by

### Введение

Количество мультиферроиков, обладающих магнитными и электрическими фазовыми превращениями при температурах, пригодных для использования в технических устройствах, ограничено рядом причин. Главная из них заключена в том, что известные мультиферроики, которые обладают необходимым набором магнитоэлектрических свойств, уже при комнатной температуре характеризуются малой намагниченностью и значительными потерями за счет конечной проводимости. В связи с этим актуален поиск подходов к синтезу новых материалов, в которых реализуются магнитоэлектрические явления, сопровождающиеся разного рода фазовыми превращениями различной природы при относительно высоких температурах. Несомненно, актуальна задача изучения механизма магнитоэлектрического взаимодействия, в веществе при комнатных температурах и выше. Известно, что поляризация может быть электронной, ионной либо их совместным вкладом. Поскольку у электрона имеется спин и заряд, то при описании свойств таких веществ необходимо учитывать орбитальный момент и фазу электрона, которой можно управлять магнитным полем. Спины электронов формируют различные типы магнитных структур, в большинстве которых образуются доменные стенки. Электрическая поляризация возникает в результате образования доменных границ, которые могут рассматриваться как фрагменты магнитных спиралей, и к ним может быть применена идеология спинового флексоэлектричества, такая же, как и для "спиральных" мультиферроиков [1-4]. Прямым следствием этого является электрическая поляризация доменных границ и возможность управления ими с помощью электрического поля [4-6]. Эксперимент показывает, что сегнетоэлектрические доменные границы вещества и магнитные доменные границы в мультиферроиках взаимосвязаны [7-9].

Перспективными материалами для реализации в технических устройствах являются магнитные полупроводники на основе халькогенидов марганца  $Me_xMn_{1-x}A$  ( $Me=Yb, Lu, Gd; Ho, Sm, Sb; A=S, Se, Te$ ), также тонкопленочные соединения феррита висмута с 4f элементами  $Bi_{1-x}Re_xFeO_3$  ( $Re=La, Gd$ ). Электронное допирование халькогенидов, включая элементы с переменной валентностью, приводит к зарядовому упорядочению и к снятию электронного вырождения в  $t_{2g}$  оболочке с образованием орбитального упорядочения. Линейный магнитоэлектрический эффект [9] возникает в результате зависимости орбитальных магнитных моментов от полярных искажений, индуцированных под действием электрического поля, так называемый "ионно-орбитальный" вклад в магнитоэлектрический отклик. Спиновый вклад магнитоэлектрического либо релятивистского, или обменно-стрикционного происхождения в 3d-соединениях переходных металлов обычно проявляется в магнитно упорядоченных материалах. Например, в феррите висмута. Замещение атомов висмута редкоземельными ионами приводит к собственной намагниченности и к образованию доменной структуры, свойствами которой можно управлять магнитным и электрическим полем. Возможность электрического управления намагниченностью материала при комнатной температуре представляет интерес с точки зрения использования в элементах памяти с электрической записью и магнитным считыванием. Поэтому актуально определение относительной роли этих эффектов, механизмов их взаимосвязи при разработке методологии целенаправленного синтеза материалов с заданными свойствами. Цель работы - изучение фазовых превращений, в том числе и электронных фазовых переходов в неупорядоченных полупроводниках, обладающих спин-орбитальным взаимодействием в магнитных полях. Область применения исследованных систем твердых растворов: электронная промышленность,

база данных по технологии синтеза материалов для использования при разработке матриц микроэлектроники, химическая промышленность.

### Объекты исследования и методы эксперимента

Изучены особенности кристаллической структуры, магнитных и электрических свойств твердых растворов на основе халькогенидов марганца:  $Me_xMn_{1-x}S$  ( $Me=Yb, Gd, Ho, Sm$ ),  $Mn_{1-x}Gd_xSe$ ,  $MnTe_{1-x}Sb_x$ ,  $MnTe_{1-x}Se_x$ ,  $Mn_{1-x}Gd_xTe$ . При исследовании свойств твердых растворов применены методы эксперимента: рентгенофазовый анализ, пондеромоторный и вибрационный методы изучения температурных зависимостей удельной намагниченности и магнитной восприимчивости, методы двух и четырех точечного зонда при измерениях удельной электропроводности, коэффициента термоЭДС, методика измерения вольт - амперных характеристик в нулевом магнитном поле и в магнитном поле с индукцией  $B = 1,0$  Тесла, методика изучения динамических магнитных характеристик объемных образцов по результатам измерения индуктивности и добротности в области температур 77-500 К в магнитных полях до 10 кЭ, метод электронного парамагнитного резонанса (спектрометр BrukerElexsys 580).

### Синтез твердых растворов и результаты эксперимента

Образцы твердых растворов квазибинарных разрезов  $Me_xMn_{1-x}S$  ( $Me=Yb, Gd, Ho, Sm$ ),  $Mn_{1-x}Gd_xSe$ ,  $MnTe_{1-x}Sb_x$ ,  $MnTe_{1-x}Se_x$ ,  $Mn_{1-x}Gd_xTe$  получены методом реакций в твердой фазе из порошков предварительно синтезированных соединений соответствующих монохалькогенидов. Поскольку сера, селен, теллур, сурьма - легкоплавкие элементы с низкими температурами кипения, то во избежание взрыва ампул применялись многоступенчатые режимы синтеза. Поликристаллические образцы монохалькогенидов  $MnS, GdS, MnSe, MnTe, GdTe$  получены методом прямого сплавления порошков исходных компонентов высокой чистоты. Для синтеза использованы однозонные электропечи промышленного изготовления. Необходимые количества тщательно перемешанных порошков элементов шихты в алундовых тиглях, помещались в кварцевые ампулы, которые подвергались вакуумированию до  $10^{-3}$  мм рт. ст. Применение алундовых тиглей обусловлено необходимостью предотвратить взаимодействие исходных компонентов, главным образом марганца, с поверхностью кварцевых ампул. Погрешность определения температур на различных этапах синтеза и отжига, при использовании платина – платинородиевых термопар, не превышала  $\Delta T \pm 0,5$  К. В качестве исходных компонент использовали порошки S, Se, Te, Sb марки ОСЧ и электролитической чистоты порошки элементов Mn, Gd, Yb, Ho, Sm. Синтез твердых растворов осуществлен в вакуумированных кварцевых ампулах в однозонных печах сопротивления. Температура контролировалась платина - платинородиевой термопарой. Максимально температура поднималась до 1370 К и после 2 часов выдержки следовала закалка продуктов синтеза в холодной воде. Спеси после первичного синтеза, представляющие собой рыхлые, непрочные, пензообразные образования, имели серовато-серебристый цвет. Продукты первичного синтеза подвергались тщательному измельчению. Гомогенизирующий отжиг осуществлен при температуре 1120 К. Далее температура поднималась до 1370 К и после двухчасовой выдержки следовала закалка в холодную воду. Синтезированные таким образом слитки образцов твердых растворов достаточно монолитны и прочны к воздействию на излом, удар, продавливанию игл зондов для измерения электрической удельной электропроводности. Под давлением до 5,0 ГПа изготавливались образцы требуемых размеров и формы для последующих экспериментов. Из порошков прессованием изготавливались таблетки диаметром от 6 до 12 мм, либо параллелепипеды, которые также подвергались гомогенизирующему отжигу и закалке.

Для выбора оптимальных, экономически выгодных условий синтеза опробовались различные варианты режимов спекания порошковой шихты и последующей её обработки при гомогенизирующих отжигах. Таблица 1 содержит информацию о различных вариантах режимов синтеза поликристаллических образцов на примере состава монотеллурида марганца  $MnTe$ , антимонида  $MnSb$  и твердых растворов на их основе.

Таблица 1 – Температурные режимы синтеза MnTe, MnSb и твердых растворов на их основе

MnTe	№1	1 сутки	900 °C
		2 часа	1000°C
		Закалка	20°C
	№2	2 суток	900°C
		2 часа	1000 °C
		Закалка	20°C
	№3	1 сутки	400°C
		2 сутки	900°C
		2 часа	1000°C
Закалка		20°C	
MnSb	1 сутки	400°C	
	2 сутки	700°C	
	Закалка	20°C	
MnTe <sub>1-x</sub> Sb <sub>x</sub> x=0.1, 0.12, 0.14, 0.16, 0.84, 0.86, 0.88, 0.90	1 сутки	400°C	
	2 сутки	900°C	
	2 часа	1000°C	
	Закалка	20°C	

Особенности кристаллической структуры исследуемых твердых растворов

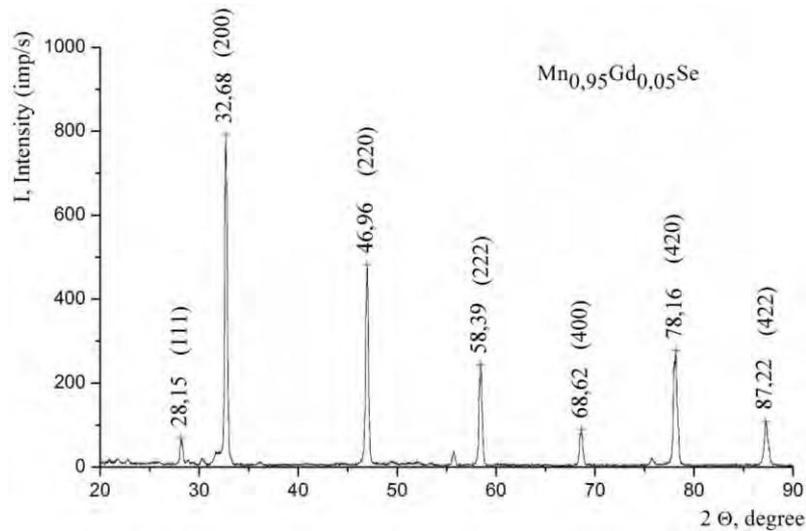
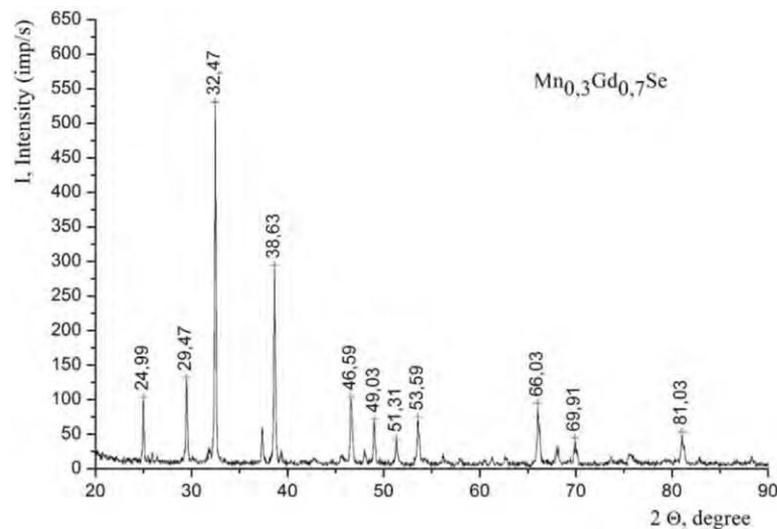
Рентгенофазовый анализ всех синтезированных систем твердых растворов осуществлен в  $Cu K_{\alpha}$ - излучении в режиме измерений по точкам (шаг сканирования  $\Delta 2\theta=0.03$  градуса, время экспозиции  $\Delta t=3$  секунды). Для более точного определения параметра элементарной ячейки отдельные рефлекссы сканировались с шагом  $\Delta 2\theta = 1.1$  углового градуса и временем выдержки экспозиции  $\Delta t = 10$  секунд. Определены сингония и пространственная группа кристаллической структуры синтезированных новых твердых растворов, определены параметры элементарных кристаллических ячеек. При обработке рентгенограмм использовалась программа FullProfSuite, в которой для уточнения параметров кристаллической ячейки используется метод Ритвельда. Погрешность определения параметра решетки составляла  $\pm 0.0001$  нм. Установлено, что даже при малых концентрациях элементов, замещающих катионы марганца, имеет место увеличение размеров элементарной кристаллической ячейки при образовании твердых растворов. Наиболее вероятная причина – проявление размерного фактора: ионные радиусы Yb, Lu, Gd, Ho, Sm больше ионного радиуса марганца (табл. 2).

Таблица 2 – Ионные радиусы катионов Mn, Yb, Lu, Gd, Sm, Ho [10]

Элемент	Ионный радиус по Гольдшмидту (нм)	Ионный радиус по Полингу (нм)	Ионный радиус по Аренсу (нм)
Mn	0.091	0.080	0.080
Gd	0.111	-	0.097
Lu	0.095	-	0.085
Yb	0.010	-	0.086
Ho	0,105	-	0.091
Sm	0.113	-	0.100

Кристаллическая структура твердых растворов Mn<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>Se

Установлено, что дифракционные рефлекссы преобладающей интенсивности образцов твердых растворов индицируются на основе гранецентрированной кубической ячейки пространственной группы Fm3m. Характерные рентгенограммы составов этой системы представлены на рис.1 и 2

Рисунок 1 – Рентгенограмма твердого раствора Mn<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>Se концентрации x=0,05Рисунок 2 – Рентгенограмма твердого раствора Mn<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>Se концентрации x=0,7

Установлено, что дифракционные рефлексы слабой интенсивности на рентгенограммах твердых растворов Mn<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>Se с преобладающим содержанием гадолиния принадлежат фазе Gd<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, образующейся в виде тонкой пленки на поверхности слитков образцов. Анализ рентгенограмм показал, что синтез методом прямого сплавления с закалкой от температуры 1370 К может обеспечить растворимость до 90 мол.% в системе Mn<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>Se.

Изменение параметра элементарной ячейки основной кубической фазы твердых растворов Mn<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>Se в зависимости от концентрации представлено на рисунке 3 [11, 12].

$x$	$a, \text{Å}$
0	5,47
0,05	5,48
0,1	5,49
0,15	5,51
0,2	5,53
0,3	5,56
0,35	5,56
0,4	5,61
0,5	5,61
0,6	5,62
0,7	5,64
0,8	5,73
0,9	5,77
1	5,78

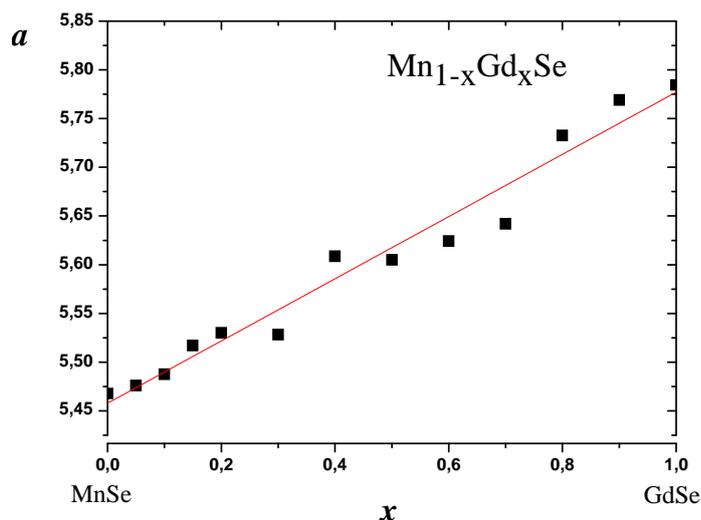


Рисунок 3 – Изменения параметра элементарной ячейки основной кубической фазы твердых растворов  $\text{Mn}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Se}$  от концентрации

Опираясь на полученные результаты обработки рентгеновских дифрактограмм и на зависимость изменения параметра элементарной кубической кристаллической ячейки от концентрации  $a=f(x)$  можно считать, с некоторой погрешностью, что твердые растворы в этой системе, при используемом режиме синтеза, существуют в области концентраций ( $0 \leq x < 1,0$ ).

#### Кристаллическая структура твердых растворов $\text{Mn}_{1-x}\text{Me}_x\text{S}$ ( $\text{Me}=\text{Yb}, \text{Gd}, \text{Ho}, \text{Sm}$ )

Рентгенофазовый анализ твердых растворов при катионном замещении марганца на редкоземельные элементы также показал на увеличение параметра элементарной кубической ячейки вследствие влияния размерного фактора, подобно наблюдаемому явлению в селенидах марганца. При катионном замещении наблюдается заметная деформация элементарной кристаллической ячейки  $\text{MnS}$  и частичное разрушение кристаллического упорядочения при увеличении содержания редкоземельного иона в синтезированных твердых растворах.

Рентгенограммы твердых растворов на основе сульфидов марганца при катионном замещении редкоземельными элементами, синтезированных в различных условиях, представлены на рис.4–6. В результате рентгенографических исследований твердых растворов  $\text{Mn}_{1-x}\text{Yb}_x\text{S}$  установлено, что область растворимости иттербия в моносulfиде марганца заключена в интервале концентраций  $0,0 \leq x < 0,2$ , а гадолиния в интервале концентраций  $0,0 \leq x \leq 0,15$  [13, 14].

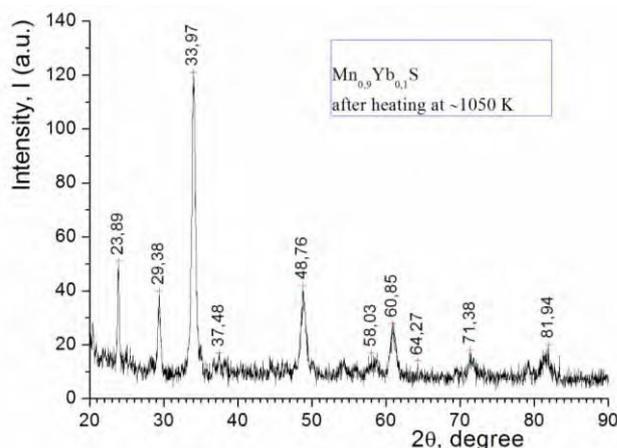
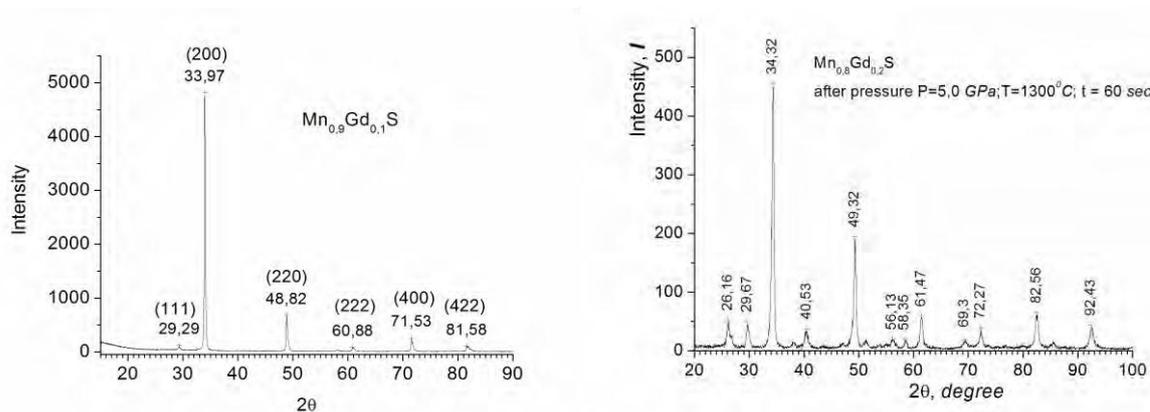
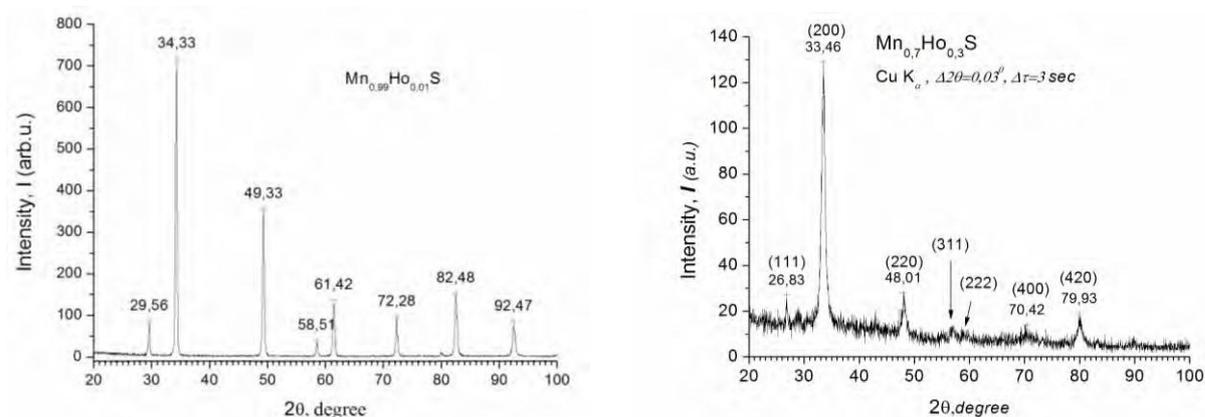


Рисунок 4 – Рентгенограмма твердого раствора  $\text{Mn}_{1-x}\text{Yb}_x\text{S}$  концентрации  $x=0,1$

Рисунок 5 – Рентгенограммы твердых растворов системы  $Mn_{1-x}Gd_xS$  ( $x=0.1; 0.2$ )

Рентгенографический анализ кристаллической структуры твердых растворов системы  $Mn_{1-x}Yb_xS$  показал, что область растворимости иттербия в монотеллуриде марганца заключена в интервале концентраций  $0,0 \leq x \leq 0,2$ . Прогрев образцов до температуры  $\sim 1000$  К приводит к выпадению фазы  $Yb_2S_3$ .

Рисунок 6 – Рентгенограммы твердых растворов системы  $Mn_{1-x}Ho_xS$  ( $x=0.1; 0.3$ )

Наибольшая растворимость при замещении марганца редкоземельными ионами достигнута при замещении гольмием:  $0,0 \leq x \leq 0,3$ . Наименьшая растворимость – в интервале концентраций  $0,0 \leq x \leq 0,05$  при замещении самарием.

### Результаты рентгенографического исследования кристаллической структуры твердых растворов $MnTe_{1-x}Sb_x$

Монотеллурид марганца и твердые растворы  $MnTe_{1-x}Sb_x$  обладают кристаллической гексагональной структурой типа  $B8_1$ , пространственной группы  $S.G.: P6_3/mmc$ . Результаты рентгеноструктурных исследований показали, что при недостаточной скорости закалки, в твердых растворах на основе монотеллурида марганца присутствует от 3,0 до 5,0% дителлурида марганца  $MnTe_2$ .

Рентгеноструктурные исследования показали, что при недостаточной скорости закалки, в твердых растворах на основе монотеллурида марганца присутствует от 3,0 до 5,0% дителлурида марганца  $MnTe_2$ . На рисунке 7 представлена рентгенограмма монотеллурида марганца с присутствием дифракционных рефлексов примеси дителлурида марганца.

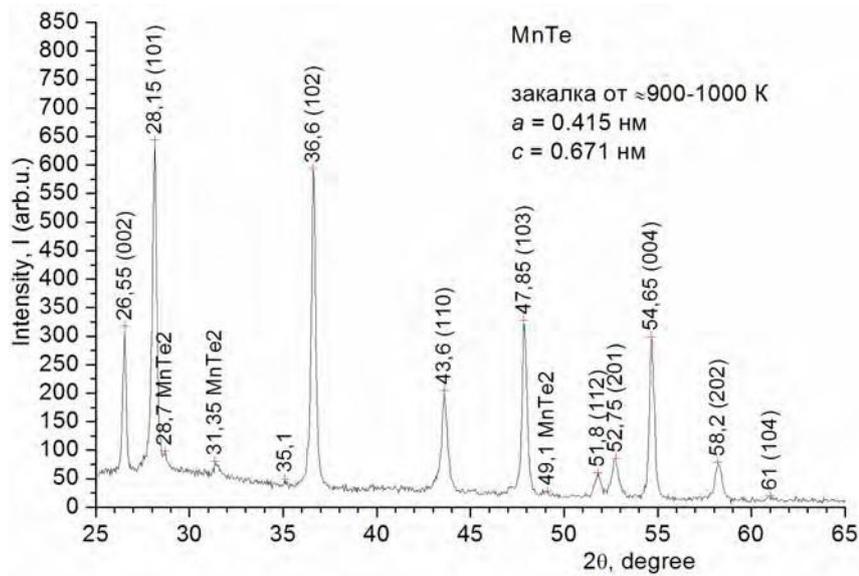


Рисунок 7 – Рентгенограмма образца соединения MnTe с нарушением фазового состава

Значения величин параметров  $a$  и  $c$  элементарных гексагональных ячеек MnTe и MnSb соответственно равны: 0,415 нм и 0,414 нм. Поэтому и в твердых растворах значительных изменений параметра  $a$  в области концентраций  $y$  от 0,0 до 0,16 не наблюдается (рис. 8). В этой области концентраций также незначительны изменения и параметра  $c$  элементарной ячейки.

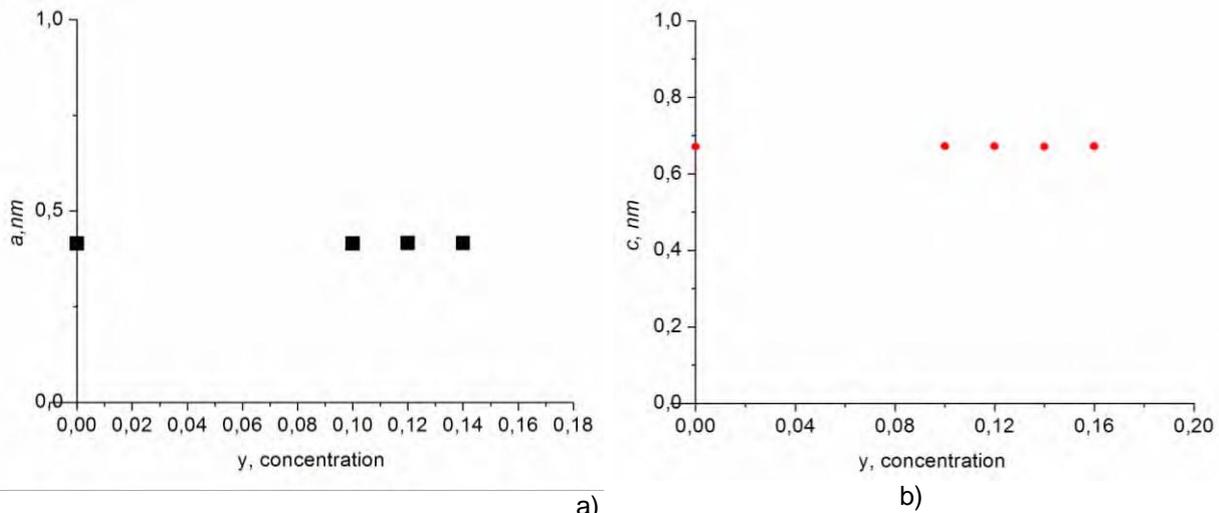
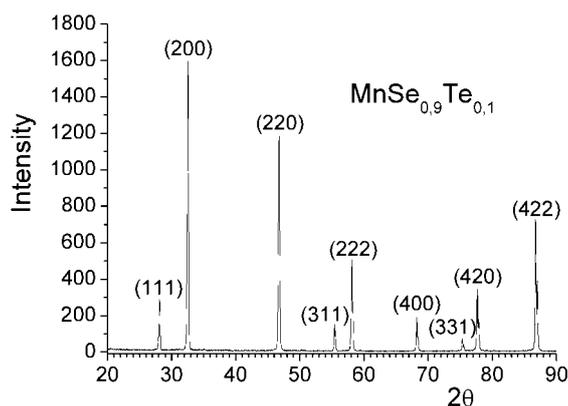
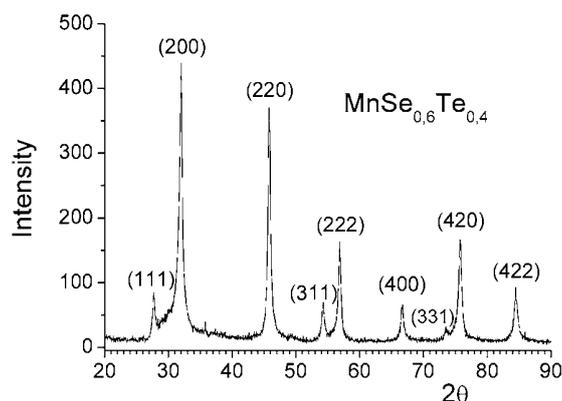
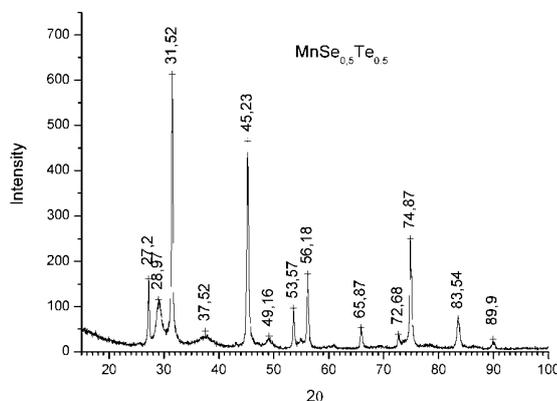


Рисунок 8 – Концентрационные зависимости постоянных элементарной ячейки  $a$  (a) и  $c$  (b) твердых растворов  $\text{MnTe}_{1-y}\text{Sb}_y$  ( $y=0; 0,12; 0,16$ )

Твердые растворы со структурой  $B8_1$  в системе  $\text{MnTe}_{1-x}\text{Sb}_x$  существуют в области концентраций  $0,0 \leq x \leq 0,16$

### Результаты рентгенографического исследования кристаллической структуры твердых растворов $\text{MnSe}_{1-x}\text{Te}_x$

На рисунках 9-11 на примере составов  $x=0,1; 0,4; 0,5$  представлены рентгенограммы твердых растворов  $\text{MnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ .

Рисунок 9 – Рентгенограмма образца состава  $x=0,1$ Рисунок 10 – Рентгенограмма образца состава  $x=0,4$ Рисунок 11 – Рентгенограмма образца состава  $x=0,5$ 

Все рефлексы на рентгенограммах составов образцов в интервале концентраций от  $x = 0,0$  до  $x = 0,4$  твердых растворов  $\text{MnSe}_{1-x}\text{Te}_x$  соответствуют гексагональной структуре никель арсенидного типа (структурный тип  $B8_1$ ), пространственной, группы  $S.G.:P6_3/mmc$ . Состав при концентрации  $x=0,5$  (рис. 11) уже не является монофазным.

### Магнитные и электрические свойства твердых растворов

Твердые растворы  $\text{Mn}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Se}$ . Магнитные свойства

Намагниченность и магнитная восприимчивость твердых растворов  $\text{Mn}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Se}$  изучены в интервале температур 77–900 К в магнитном поле 0.86 Т. Результаты изучения температурных зависимостей удельной намагниченности твердых растворов  $\text{Mn}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Se}$  на примере состава  $x=0,1$  представлены на рисунке 12.

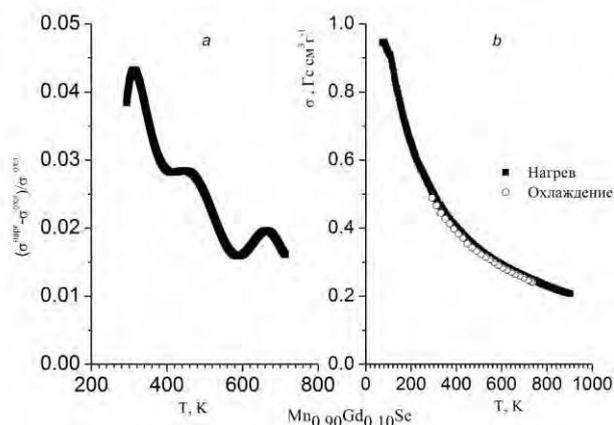


Рисунок 12 – Относительное изменение намагниченности  $(\sigma^{\text{heat}} - \sigma^{\text{cool}})/\sigma^{\text{cool}}$  в режиме «нагрев (1)–охлаждение (2)» для  $\text{Gd}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Se}$  (a) и намагниченность  $\sigma$  при нагреве и охлаждении (b) для  $x = 0.1$  от температуры

Установлено, что прогрев образцов до температуры  $\sim 900\text{K}$  приводит к изменениям величины намагниченности в пределах  $(\sigma^{\text{heat}} - \sigma^{\text{cool}})/\sigma^{\text{cool}} \approx 0,05$  (рис.12 а)

Результаты измерений обратной магнитной восприимчивости твердых растворов  $\text{Mn}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Se}$  на примере составов  $x=0,05; 0,1; 0,15$  представлены на рисунках 13–15.

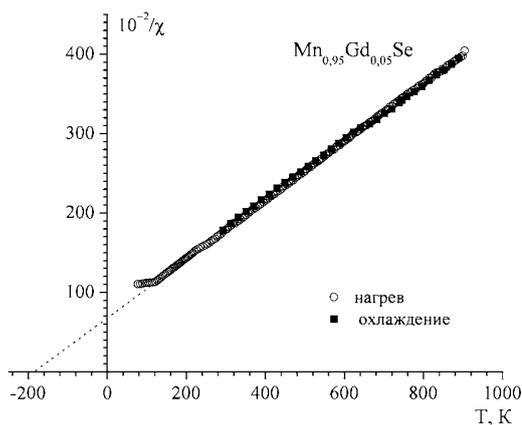


Рисунок 13 – Температурная зависимость обратной величины удельной магнитной восприимчивости твердого раствора  $\text{Mn}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{Se}$

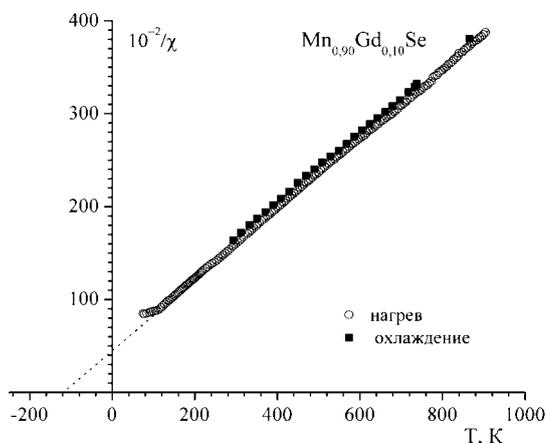


Рисунок 14 – Температурная зависимость обратной величины удельной магнитной восприимчивости твердого раствора  $\text{Mn}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{Se}$

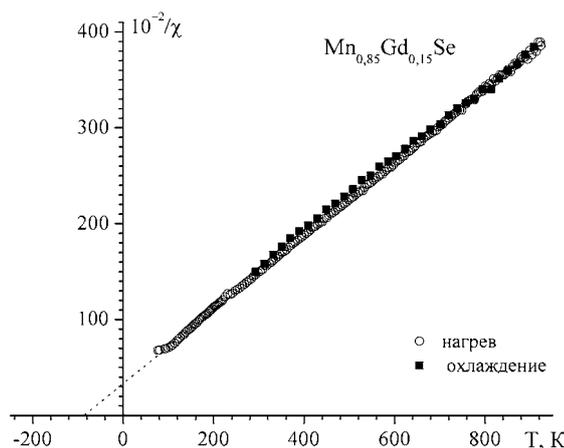


Рисунок 15 – Температурная зависимость обратной величины удельной магнитной восприимчивости твердого раствора  $\text{Mn}_{0,85}\text{Gd}_{0,15}\text{Se}$

Все зависимости имеют характерную аномалию, которая обусловлена магнитным фазовым переходом кубической фазы из антиферромагнитного состояния в парамагнитное ( $T_N \sim 120\text{K}$ ). Значения температур Нееля представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Магнитные параметры твердых растворов  $\text{Mn}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Se}$

$x$	$T_N, \text{K}$	$\theta_p, \text{K}$	$\mu_{\text{эфф}}, \mu_B$
0,05	115	-179.43	5,93 $\mu_B$
0,1	112	-130.92	6,15 $\mu_B$
0,2	111.6	-93.41	6,20 $\mu_B$
0,3	106.9	-98.66	6,40 $\mu_B$
0,4	105.8	-62.4	6,39 $\mu_B$
0,5	101.7	-5.16	6,64 $\mu_B$
0,6	99.3	21.78	6,92 $\mu_B$
0,7	90.6	33.32	7,08 $\mu_B$
0,8		48.95	7,37 $\mu_B$
0,9		21.9	7,49 $\mu_B$

Магнитная восприимчивость твердых растворов увеличивается с увеличением содержания в них гадолиния. С ростом концентрации  $x$  величина магнитного момента увеличивается при низких температурах, что характерно для ферромагнетиков и антиферромагнетиков со «скошенной» магнитной ячейкой. Температура Нееля в зависимости от концентрации, представленная на рисунке 16, описывается линейной зависимостью  $T_N(x)/T_N(\text{MnSe})=1-\lambda x$  с отношением обменов  $\lambda=K/J_2=0,45$ . Так в антиферромагнетиках с ГЦК решеткой и 2-м типом магнитного упорядочения температура Нееля имеет вид  $T_N=2/3S(S+1)z_2J_2$ , где  $J_2$ - обмен во 2-ой координационной сфере,  $z_2=6$ . Для этого типа порядка половина обменных связей в 1-ой сфере ( $J_1$ ) являются фрустрированными и парамагнитная температура Кюри  $\theta_p=2/3S(S+1)(z_1J_1+z_2J_2)$ ,  $z_1=12$ .

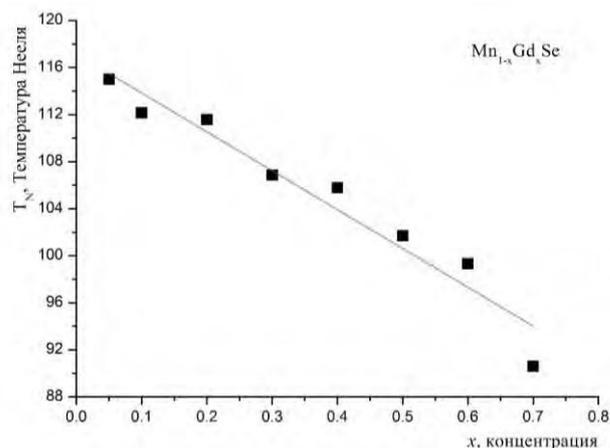


Рисунок 16 – Концентрационная зависимость температуры магнитного перехода ( $T_N$ ) твердых растворов системы  $Mn_{1-x}Gd_xSe$  ( $x=0,05\div 0,7$ )

Из температурных зависимостей магнитной восприимчивости определены асимптотическая парамагнитная температура  $\Theta_P$ , постоянная Кюри - Вейсса  $C$  и эффективный магнитный момент  $\mu_{эфф}$ . В таблице 3 приведены значения асимптотической парамагнитной температуры  $\Theta_P$  твердых растворов системы  $Mn_{1-x}Gd_xSe$  ( $x=0,05\div 0,9$ )

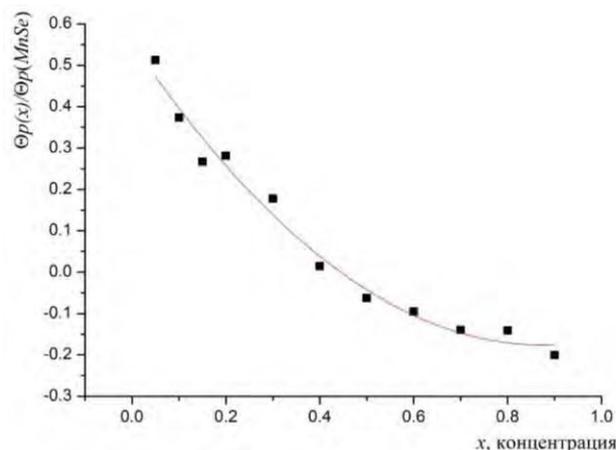


Рисунок 17 – Концентрационная зависимость асимптотической парамагнитной температуры Кюри  $\Theta_P$  твердых растворов системы  $Mn_{1-x}Gd_xSe$  ( $x=0,05\div 0,9$ )

Температурная зависимость обратной восприимчивости  $\chi^{-1}(T)$  в области высоких температур описывается законом Кюри-Вейсса с парамагнитной температурой  $\Theta$ , имеющей отрицательное значение и возрастающей от  $\Theta_P = -350$  К для  $MnSe$  до  $\Theta_P = 70,02$  К для  $x=0,9$ , что свидетельствует об образовании ферромагнитного обмена при замещении марганца гадолинием. Если концентрацию фрустрированных связей определить как  $y=z_1x(1-x)^6$ , то подгоночная функция парамагнитной температуры Кюри  $\Theta_P(x)/\Theta_P(MnSe)=1-\lambda x-\gamma y$  (рисунок 17), где  $\gamma=K_1/J_1=1$  хорошо отражает данные эксперимента. Вкладом обменных взаимодействий между ионами  $Gd-Gd$  можно пренебречь, так как парамагнитная температура Кюри  $GdSe$  на порядок меньше, чем в  $MnSe$ . Эффективный магнитный момент увеличивается с ростом концентрации от  $5,93\mu_B$  для  $MnSe$  до  $8,2247\mu_B$  в  $Mn_{0,1}Gd_{0,9}Se$  (табл. 3). Причем величина магнитного момента на (1-3) % больше, по сравнению с линейным ростом  $\mu^{ef}(x)=(1-x)\mu^{ef}_{Mn}+x\mu^{ef}_{Gd}$  суммы эффективных моментов ионов марганца и гадолиния. При электронном допировании вклад в магнитный момент дают ионы марганца с мультиплетными, обладающими орбитальным моментом.

### Электрические свойства

Электросопротивление измерено четырехзондовым методом в интервале температур 80–500 К для трех составов с  $x=0,05$ ; 0,1; 0,15. Выявлено резкое уменьшение сопротивления в интервале температур 160–10 К и 300–400 К. В образце состава  $Mn_{0,95}Gd_{0,05}Se$  температуры минимумов  $\rho(T)$  смещаются в магнитном поле, приложенном перпендикулярно току, от  $T=160$  К к  $T=120$  К и в области высоких температур с  $T=392$  К,  $H=0$  к  $T=428$  К,  $H=8$  кЭ. В образцах с более высокими концентрациями гадолиния, температуры минимумов практически от магнитного поля не зависят, и незначительно смещаются на 5 К для  $x=0,1$ . Зависимости сопротивления от температуры этого состава представлены на рисунке 18.

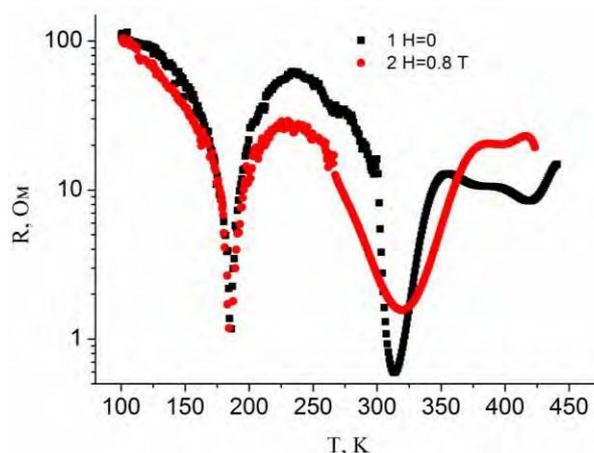


Рисунок 18 – Температурные зависимости электросопротивления  $Mn_{1-x}Gd_xSe$  с  $x = 0.1$  в отсутствие поля  $H = 0$  (1); в поле  $H = 8$  кЭ (2)

Электросопротивление уменьшается в магнитном поле при температурах ниже комнатной, а в интервале 360–450 К  $\rho(T)$  возрастает. Температура минимума в электросопротивлении для состава с  $x=0,1$  совпадает с температурой, где наблюдается максимальное отличие магнитного момента в режиме нагрев-охлаждение (рисунок 18). У исследуемых составов с увеличением концентрации замещения ионов гадолиния в решетке  $MnSe$  величина электросопротивления уменьшается. Появление минимумов в электросопротивлении возможно связано с электронным допированием в марганцевой подсистеме, которое приводит к вырождению  $t_{2g}$  состояний. Это вырождение может быть снято в результате сильных электронных корреляций или динамическим эффектом Яна-Теллера. В результате локальных деформаций решетки или орбитальных корреляций электронов смещается край уровня подвижности электронов (дырок). В образцах исследуемых твердых растворов имеются два уровня подвижности для электронов и дырок. В неупорядоченной системе положение химпотенциала зависит от температуры, сжимаемости электронного газа и деформаций в кристаллической системе. В области низких температур совпадение уровня Ферми с краем подвижности дырок приведет к резкому падению сопротивления. Дальнейший рост температуры смещает химпотенциал в область потенциальных ям с электронным типом проводимости. Совпадение химпотенциала с уровнем подвижности электронов приведет к минимуму электросопротивления, т.к. спектральная плотность электронов достигает максимальной величины и подвижность электронов резко возрастает в этом случае. В твердых растворах с  $x=0,05$ ; 0,1 образуется орбитальное стекло в интервале 300–400 К. Поэтому изменение магнитного момента, найденного при нагреве и охлаждении, достигает максимальной величины в этом интервале температур и минимум температуры в  $\rho(T)$  смещается в область высоких температур вследствие усиления орбитальных корреляций в магнитном поле.

### Твердые растворы $Mn_{1-x}Sm_xS$ . Магнитные свойства

Температурные зависимости намагниченности твердых растворов  $Mn_{1-x}Sm_xS$  представлены на рисунке 19 а и б. Для состава с  $x=0.01$  можно выделить область температур, где восприимчивость не зависит от температуры и обусловлена частью орбитального момента, которая примешивается от возбужденного состояния к основному состоянию благодаря орбитальному эффекту Зеемана. Для поликристаллического изотропного антиферромагнетика величина восприимчивости  $\chi_{polyc}(T=0)=2/3 \chi_{max}(T_N)=0.022$  при  $T=0$ . Тогда Ван-Флековский вклад в восприимчивость составляет  $\chi_{VV}=0.004$ . Обратная величина восприимчивости за вычетом Ван-Флековского вклада  $1/\chi_{AF}=1/(\chi_{ex}-\chi_{VV})$  приведена на вставке к рисунку 1 а. Экспериментальные данные удовлетворительно описываются линейной зависимостью, из которой найдена парамагнитная температура Кюри  $\theta=-750K$  и эффективный магнитный момент  $\mu_{ef}=5.5\mu_B$  в твердом растворе  $Sm_xMn_{1-x}S$  с  $x=0.01$ . По сравнению с сульфидом марганца парамагнитная температура Кюри увеличилась на 50%, магнитный момент практически не изменился. Высокое значение парамагнитной температуры Кюри, возможно, обусловлено перемешиванием орбитального магнитного момента термов с близко лежащими уровнями энергии, в результате Ван-Флековская восприимчивость имеет нелинейный вид. Так, расстояние между уровнями мультимплета  $\Delta E(J, J+1) \approx 300 \text{ см}^{-1}$  для двухвалентного иона  $Sm^{2+}$ .

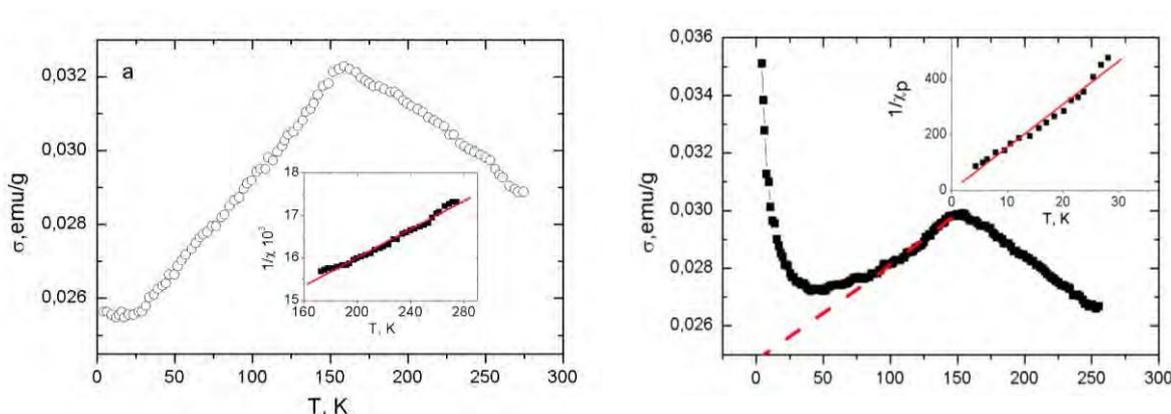


Рисунок 19 – Температурная зависимость удельной намагниченности  $Sm_xMn_{1-x}S$ , измеренной в поле  $H=0.05 \text{ Т}$ , для  $x=0.01$  (а);  $x=0.2$  (б). На вставках: обратная величина восприимчивости за вычетом Ван-Флековского вклада (а); парамагнитный вклад в восприимчивость (б)

Для состава с  $x=0.2$  наблюдается дополнительный парамагнитный вклад в восприимчивость  $\chi_{polyc}=\chi_{AF}+\chi_{VV}+\chi_{PM}$ . Вклад, обусловленный антиферромагнитным упорядочением, определим из асимптотического продолжения линейной части восприимчивости до  $T=0 \text{ К}$  (на Рис.19b изображено пунктирной линией). Данные, найденные из  $\chi = \chi_{ex} - \chi_{VV} - \chi_{AF}$ , приведены на вставке к Рис.1b. В интервале температур  $4 \text{ К} < T < 20 \text{ К}$  эти данные можно аппроксимировать законом Кюри  $\chi_{PM}=C/T$  с довольно высоким значением параметра  $C=32.3$  и  $\mu_{ef}=15,2\mu_B$ , что не соответствует никакому эффективному моменту редкоземельного иона. Это противоречие можно устранить, если принять во внимание сосуществование ионов  $Sm^{2+}$ ,  $Sm^{3+}$ , находящихся в тепловом равновесии, и считать, что для равновесных количеств ионов справедлив закон распределения Больцмана. Тогда восприимчивость, обусловленную  $SmS$ , можно определить по формуле:

$$\chi = \frac{N \mu_B^2}{3k} \frac{A_1 + A_2 \exp(-\frac{\Delta E}{kT})}{B_1 + B_2 \exp(-\frac{\Delta E}{kT})}, B_i = \sum_j (2J + 1) \exp(-\frac{E_j}{kT}),$$

$$A_i = \sum_j [\frac{g_j^2 (J+1) J \mu_B^2}{T} + 3k \alpha_j] (2J + 1) \exp(-\frac{E_j}{kT}), \quad (1)$$

$$\alpha_j = \frac{\mu_B^2}{6(2J + 1)} [\frac{F(J-1)}{E_{j+1} - E_j} - \frac{F(J)}{E_j - E_{j-1}}], F(J) = \frac{1}{J} [(S + L + 1)^2 - J^2][J^2 - (S - L)^2],$$

Индекс *i* имеет два значения: *i*=1 – суммирование по мультиплетным уровням  $Sm^{2+}$  и *i*=2 – суммирование по мультиплетным уровням  $Sm^{3+}$ ,  $\Delta E=0.18$  eV – энергия активации. Используя эту формулу можно оценить концентрацию ионов  $Sm^{3+}$  ( $n \sim 10^{-4}$ ) в твердом растворе  $Sm_xMn_{1-x}S$  с  $x=0.2$ . Из этого следует, что для данного состава ион самария находится в двухвалентном состоянии и характеризуется конфигурацией  $4f^6$ , и основное состояние иона в поле лигандов халькогенидов является немагнитным. Матрица  $MnS$  является аналогом внешнего давления, когда при всестороннем давлении ( $p > 8$  kbar)  $SmS$  переходит в немагнитное состояние. Замещение ионов марганца немагнитными ионами приведет к уменьшению обменного поля и эффективного магнитного момента  $\mu_{ef}=4.76\mu_B$  на 15%, и в меньшей степени к понижению температур  $\theta=-450K$ ,  $T_N=150$  K. Зависимость намагниченности от напряженности магнитного поля  $M(H)$  качественно отличается по сравнению с  $MnS$ . На Рис.20 изображены зависимости  $M(H)$  при температуре  $T=6K$  для твердого раствора концентрации  $x=0.05$ . Дифференциальная восприимчивость имеет максимумы в полях  $H=8.1T$  и  $H=6.9T$  при увеличении и уменьшении магнитного поля, соответственно. Гистерезис изображен на вставке к Рис. 20 с максимальным изменением удельной намагниченности  $Emu/g$ . Изменение восприимчивости, определенное из аппроксимации  $\sigma(H)$  линейной зависимостью  $M = -0.1 + 0.72 H$  в полях с индукцией выше

$B > 10$  Т и  $M = -0.05 + 0.65 H$  в интервале полей  $0 < B < 6$  Т, составляет  $\Delta\chi=0.07$  или в пересчете на один моль  $SmS$   $\Delta\chi=1.2$ . Данный эффект можно объяснить в предположении сосуществования двух- и трехвалентных ионов самария. С увеличением магнитного поля осуществляется процесс:  $Sm^{2+} \rightarrow Sm^{3+} + e$ . Это приводит к тому, что только часть ионов самария обладает магнитным упорядочением. Соединение характеризуется значительной концентрацией коллективизированных электронов. Если увеличение магнитной восприимчивости обусловлено  $Sm^{3+}$ , то их относительный вклад составляет 7% от общего вклада всех ионов самария [15].

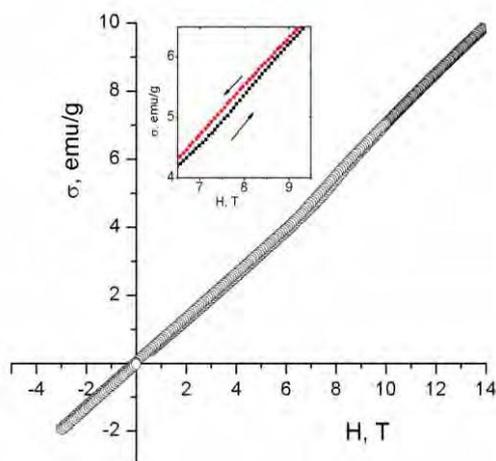


Рисунок 20 – Намагниченность твердого раствора  $Sm_xMn_{1-x}S$  ( $x=0.05$ ) как функция индукции магнитного поля при  $T=6$  К. На вставке выделена область полей, где дифференциальная восприимчивость

концентрациях  $x=0.15$ ,  $x=0.2$ . Для состава с  $x=0.1$  сопротивление резко увеличивается с понижением температуры ниже температуры перехода в антиферромагнитное состояние. Слабая зависимость сопротивления от температуры в интервале 150

### Электрические свойства

Установлено, что в твердых растворах  $Mn_{1-x}Sm_xS$  с увеличением концентрации замещения марганца самарием, температурная зависимость сопротивления меняется от полупроводникового типа (рис. 21) к металлическому с образованием минимумов и максимумов проводимости при

$K < T < 230$  К связана с изменением подвижности носителей тока перешедших с 4f-уровня в зону проводимости.

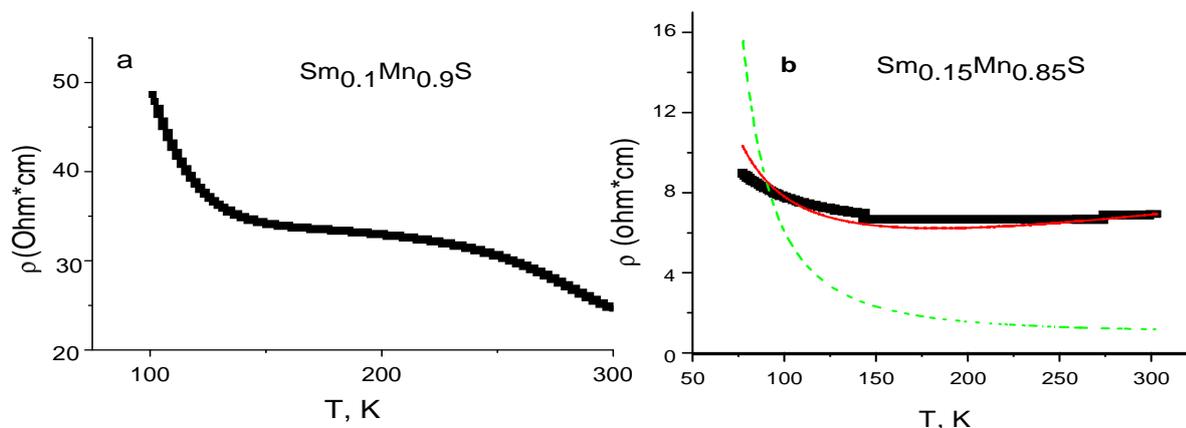


Рисунок 21 – Температурная зависимость электрического сопротивления для  $x = 0.1$  (a),  $x = 0.15$  (b) и подгоночной функции для нескольких параметров  $n = 0.1$ ,  $E_a = 410$  К (2),  $n = 0.01$ ,  $E_a = 186$  К (3) (b).

Электроны 4f-уровней ионов самария образуют примесные уровни в запрещенной зоне MnS и проводимость обусловлена диффузией электронов в неупорядоченной системе. Подвижность выражается в виде:

$$u = e l^2 \omega / k_B T \exp(-E_a / k_B T)$$

где  $\omega$  – частота фононов,  $l$  – расстояние между ионами самария, которое приблизительно равно:  $l = x^{1/3} a$ , где  $a$  – постоянная решетки. Теоретические зависимости сопротивления от температуры, вычисленные как:  $\rho = 1/\sigma = 1/e \cdot n \cdot u$ , представлены на рисунке 3 для двух подгоночных параметров: концентрации 5d-электронов ( $n$ ) и  $E_a$  – энергии активации перехода электронов между примесными состояниями при фиксированной частоте фононов  $\omega = 100$  К. Максимальная интенсивность фононной моды наблюдается вблизи границы зоны Бриллюэна. Частота акустической фононной моды на границе Бриллюэновской зоны равна  $66 \text{ см}^{-1}$  в SmS [16,], а оптической моды равна  $100 \text{ см}^{-1}$  в MnS, что подтверждает справедливость использованной величины  $\omega$  в наших вычислениях. Наилучшее согласие с экспериментальными результатами достигается при  $n = 0.01$ ,  $E_a = 186$  К,  $l = 1$  нм.

Температурная зависимость электрического сопротивления имеет максимум уже для концентрации  $x = 0.2$ , который обусловлен изменением подвижности носителей тока в результате взаимодействия с ближним магнитным порядком. Согласно теории проводимости в неупорядоченных системах, граница подвижности  $E_c$  является наиболее важной характеристикой по сравнению с энергией активации, определенной между границей зоны и примесным уровнем. Используя идеи и методы теории Андерсоновской локализации авторы [16, 17] получили простую формулу для

$$\rho = \rho_0 \exp \left[ \frac{1 - \langle S_0 \cdot S_1 \rangle / S^2}{1 + \langle S^z \rangle / S} \left( \frac{W}{4kT} \right) \right],$$

сопротивления:

где  $W$  – ширина зоны проводимости,  $\langle S_0 \cdot S_1 \rangle$  – спин-спиновый коррелятор между ближайшими соседями,  $\langle S^z \rangle$  – средняя намагниченность,  $S$  – величина спина на узле. Используя данные спиновых корреляционных функций, вычисленных методом Монте-Карло, и сравнивая теоретические и экспериментальные результаты, найдено наилучшее согласие для ширины зоны с  $W = 3$  эВ,  $\rho_0 = 0.5$  Ом·см и отсутствие спонтанной намагниченности  $\langle S^z \rangle = 0$ . Максимум в сопротивлении вызван движением границы подвижности в результате усиления флуктуации спиновой плотности локализованных электронов по температуре.

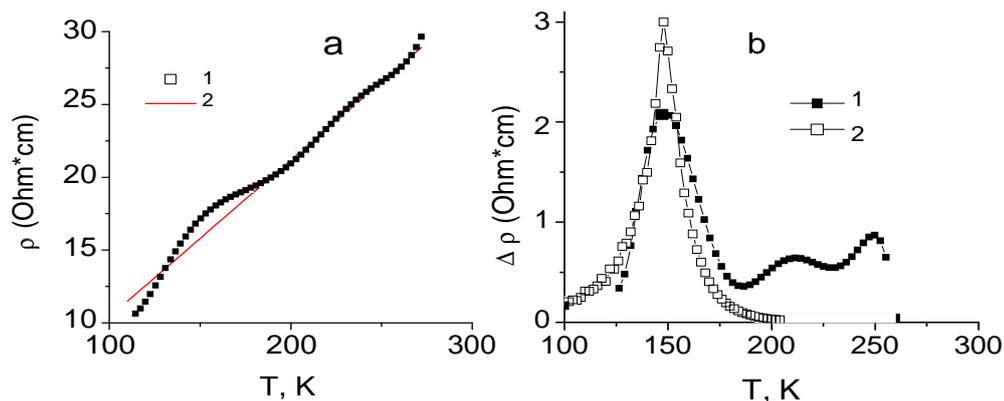


Рисунок 22 – Температурная зависимость сопротивления для  $x = 0.25$  (1) и зависимость сопротивления от температуры  $\rho(T) / \rho(\theta) = (T / \theta)$  (2) с учетом электрон-фононного взаимодействия (a);  $\Delta\rho = \rho^{\text{ex}} - \rho^{\text{ph}}$  разность значений сопротивлений, найденных экспериментально (1) и теоретически (2) из линейной зависимости и подгоночной функции (1.4) с  $W = 1.2$  эВ,  $\rho_0 = 10^{-8}$  Ом\*см (b)

В результате эксперимента по изучению магнитных и электрических свойств на твердых растворах  $\text{Mn}_{1-x}\text{Sm}_x\text{S}$  выявлено состояние спинового стекла и обнаружена релаксация магнитного момента через обменное взаимодействие спинов локализованных и делокализованных электронов. Определена оптимальная концентрация  $x$  твердых растворов для создания условий фазовому переходу от полупроводниковой к металлической проводимости. Установлена область температур и концентраций с магнитным и фононным механизмом электрического сопротивления в твердых растворах  $\text{Mn}_{1-x}\text{Sm}_x\text{S}$ .

#### Твердые растворы $\text{MnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ . Магниторезистивные свойства

Монохалькогениды марганца  $\text{MnSe}$  и  $\text{MnTe}$  обладают структурными и магнитными фазовыми превращениями. Наблюдается также изменение проводящих свойств от полупроводниковых к металлическим вблизи комнатных температур. В магнитном полупроводнике  $\text{MnSe}$  проявляется эффект магнитосопротивления в области температуры Нееля  $T \sim 135$  K с величиной удельного электросопротивления  $\rho = 10^4 - 10^3$  Ом\*см. В монотеллуриде  $\text{MnTe}$  магниторезистивный эффект не обнаружен. Халькогениды  $\text{MnSe}$  и  $\text{MnTe}$  имеют энергетическую щель в спектре одночастичных электронных возбуждений с поляронным типом носителей заряда [18]. Очевидно, что транспортные свойства твердых растворов на основе  $\text{MnSe}$  и  $\text{MnTe}$  будут чувствительны даже к небольшим изменениям в магнитном упорядочении и кристаллической структуре. На рисунок 23 а приведены температурные зависимости сопротивления твердых растворов  $\text{MnSe}_{1-x}\text{Te}_x$  для составов  $x=0,1$  и  $x=0,2$ . При  $T < T_N$  наблюдается отклонение от линейной зависимости  $\ln\rho = \ln\rho_0 + \Delta E/T$ . Величина энергии активации  $\Delta E \approx 0.07$  eV практически не зависит от состава у этих образцов. Влияние магнитного поля на транспортные свойства исследовалось с использованием двух подходов. Во-первых, измерялось изменение сопротивления  $\text{MnSe}_{0,9}\text{Te}_{0,1}$  и  $\text{MnSe}_{0,8}\text{Te}_{0,2}$  по температуре, как в магнитном поле, так и в его отсутствие. Во-вторых, при фиксированной температуре изучались вольт – амперные характеристики в нулевом магнитном поле и в поле  $B=1,0$  Тл. Установлено, что в магнитном поле сопротивление образцов уменьшается и наибольшее изменение обнаружено в окрестности температуры Нееля у состава  $x=0.1$  (рис.23b).

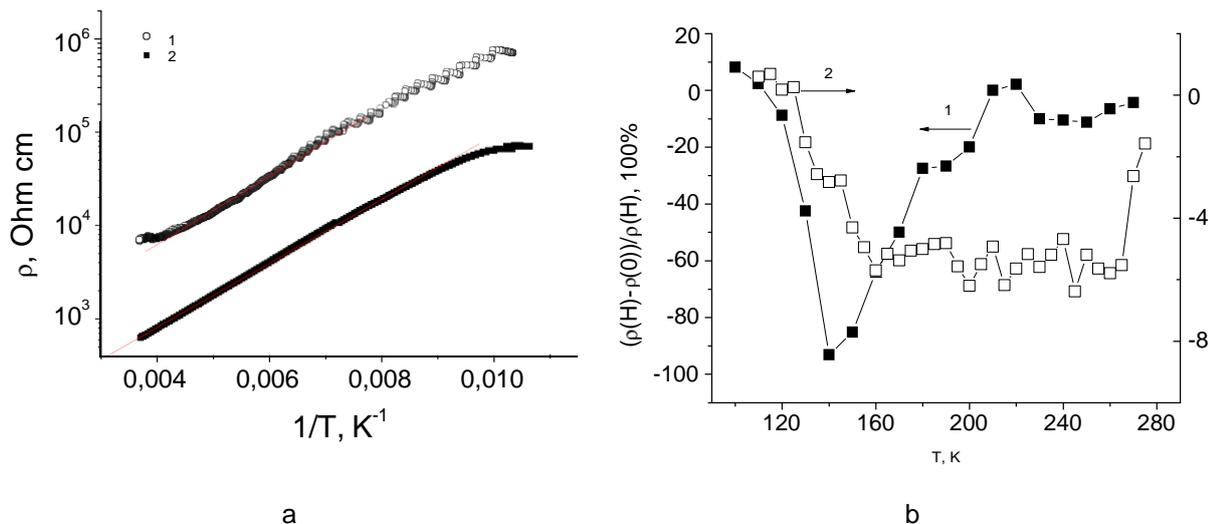
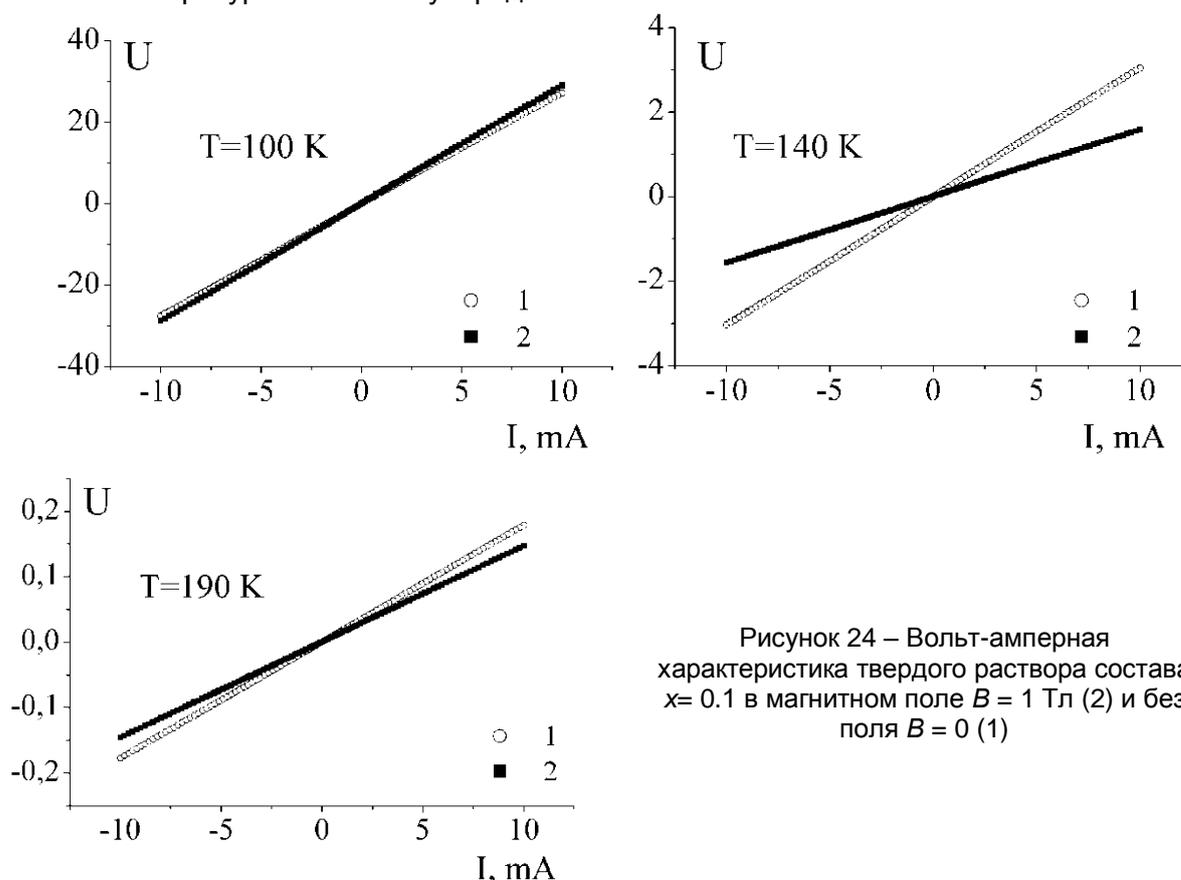


Рис. 23(a) – Температурные зависимости удельного электросопротивления составов 1 –  $x=0.1$ ; 2 –  $x=0.2$ ; Рис. 23(b) Относительное изменение величины удельного электросопротивления в поле и без поля для  $x=0.1$ (1),  $x=0.2$ (2)

Ранее установлено, что такие изменения электросопротивления характерны и для манганитов [19]. Объяснению этого эффекта посвящен ряд моделей. Например, рассеяние носителей на флуктуациях статической намагниченности, возникающих из-за флуктуации плотности носителей заряда по кристаллу. Магнитное поле подавляет локальные флуктуации намагниченности, ослабляет эффективный потенциал дефектов и уменьшает обратное время релаксации и число локализованных носителей, находящихся на хвосте электронной или дырочной зоны ниже края подвижности. В работе [20] предложен модельный гамильтониан с сильным взаимодействием между носителями заряда и локализованными спинами, когда расщепление зоны носителей тока за счет  $s-d$  взаимодействия со спинами локализованных электронов приводит к максимуму магнитосопротивления. Возможен механизм, связанный с электрон-фононным взаимодействием и изменением в кристаллографической структуре, либо кооперативным эффектом Яна-Теллера [21].

В твердых растворах  $MnSe_{1-x}Te_x$  немонотонное поведение магнитосопротивления от температуры в парафазе для двух концентраций  $x=0.1$ ;  $x=0.2$  коррелирует с гистерезисом магнитной восприимчивости в интервале температур  $\Delta T \approx 120-340$  K, обнаруженным при нагревании и охлаждении этих образцов в магнитном поле. Моноселенид марганца при температурах  $T < 250$  K находится в двухфазном состоянии: обладает кубической и гексагональной структурой. В  $MnTe$  со структурой типа  $B\delta_1$  формируется антиферромагнитный порядок, состоящий из спинов, ферромагнитно упорядоченных в гексагональной плоскости и направленных антипараллельно в соседних плоскостях при температурах  $T < T_N$ . В областях дислокации анионов теллура по узлам решетки твердых растворов  $MnSe_{1-x}Te_x$  возможно формирование магнитных кластеров с нечетным числом ферромагнитных слоев, обладающих достаточно большой величиной магнитного момента. Естественно, что образованные таким образом кластеры хаотически распределены по решетке. Очевидно, также, что электроны, локализованные в кластерах, способны к туннелированию с различной вероятностью при параллельной и антипараллельной направленности магнитных моментов в кластерах. Внешнее магнитное поле стремится выстроить магнитные моменты кластеров по полю и тем самым усиливает туннелирование электронов и уменьшает сопротивление. На увеличение величины вклада ферромагнитного взаимодействия в твердых растворах указывает уменьшение величины парамагнитной температуры Кюри, которая убывает от значения  $\theta_F \approx -350$  K до  $\theta_F \approx -280$  K при изменении концентрации от  $x = 0.1$  до  $x = 0.4$  соответственно. В твердых растворах  $MnSe_{1-x}Te_x$ , вследствие конкуренции различных обменных взаимодействий,

температура Нееля уменьшается и магнитосопротивление резко уменьшается в области температур магнитного упорядочения.



Таким образом, в твердых растворах системы  $MnSe_{1-x}Te_x$  ( $0 \leq x \leq 0,4$ ) механизм магнитосопротивления, вероятнее всего, обусловлен обменным взаимодействием носителей тока с локализованными спинами.

При изучении магнитных свойств, анион-замещенных халькогенидов марганца установлено, что с увеличением концентрации теллура в анионной подрешетке наблюдается уменьшение парамагнитной температуры Кюри и температуры Нееля. Подобным образом изменяется и величина магнитного момента. Обнаруженный гистерезис магнитной восприимчивости в интервале температур 80–350 К имеет место на зависимостях у образцов с ( $0,1 \leq X \leq 0,4$ ), но наиболее ярко выражен у состава  $MnSe_{0,8}Te_{0,2}$ . Для интерпретации экспериментальных результатов проведены теоретические расчеты методом Монте – Карло и предложена модель нанокластеров размером  $\sim 5$  нм с нескомпенсированным антиферромагнитным моментом, составляющих порядка 1 % от массы твердого раствора  $MnSe_{1-x}Te_x$ . Немонотонное поведение магнитосопротивления в зависимости от температуры в парафазе для двух концентраций  $X=0.1$ ;  $X=0.2$  коррелирует с гистерезисом магнитной восприимчивости в интервале температур  $\Delta T \approx 120-340$  К, обнаруженном при нагревании и охлаждении этих образцов в магнитном поле и описанном в работе [22]. Возможно, в областях дислокации анионов теллура по узлам решетки твердых растворов  $MnSe_{1-x}Te_x$  происходит формирование магнитных кластеров с нечетным числом ферромагнитных слоев, обладающих достаточно большой величиной магнитного момента. В итоге, образованные таким образом кластеры хаотически распределены по решетке. Электроны, локализованные в кластерах, способны к туннелированию с различной вероятностью при параллельной и антипараллельной направленности магнитных моментов в кластерах. Внешнее магнитное поле стремится выстроить магнитные моменты кластеров по полю и тем самым усиливает туннелирование электронов и уменьшает сопротивление. На увеличение вклада

ферромагнитного взаимодействия в твердых растворах указывает уменьшение величины парамагнитной температуры Кюри [23]. В твердых растворах  $\text{MnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ , вследствие конкуренции различных обменных взаимодействий температура Нееля уменьшается, и величина магнитосопротивления резко уменьшается в области температур магнитного упорядочения. Для установления степени неоднородностей магнитной системы и механизма релаксации проведены измерения методом электронного парамагнитного резонанса. Измерения магнитного резонанса выполнены на спектрометре фирмы BrukerElexsys 580, работающим в X-диапазоне, в интервале температур 100 - 300 К на составах, охлажденных в нулевом внешнем магнитном поле. Эффективная величина g-фактора определенная из резонансного поля для состава  $X = 0,2$  практически не зависит от температуры и принимает значение порядка  $g \approx 2,03$ , тогда как для  $X = 0,4$  g-фактор возрастает до 2,05 в интервале температур 120 К  $< T < 220$  К. С увеличением концентрации теллура от  $X=0,2$  к  $X=0,4$  интенсивность сигнала ЭПР растет и увеличивается на порядок, что коррелирует с изменением величины сопротивления. Согласно данным ЭПР наблюдается резкое изменение интенсивности, которое, скорее всего, вызвано рассеянием спинового полярона на оптической моде колебаний. А искажение октаэдров, которые хаотически расположены по решетке, индуцируют локальную анизотропию, в результате чего меняется величина g-фактора в твердых растворах  $\text{MnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ .

Электрофизические измерения халькогенидных соединений  $\text{MnSe}_{1-x}\text{Te}_x$  ( $X=0.1$ ) проводились в магнитных полях до 13 кОе в интервале температур 80-400К, частотный диапазон  $\omega=10^2$ - $10^6$ Hz. Данные частотной зависимости комплексного сопротивления представлены в координатах Найквиста  $Z'-iZ''$ , где  $Z'$ - действительная компонента (активное сопротивление),  $Z''$ - мнимая компонента (реактивное сопротивление)  $Z$ . Определена комплексная диэлектрическая проницаемость  $\text{MnSe}_{1-x}\text{Te}_x$  на частотах  $10^2$ - $10^6$ Hz без поля и в магнитном поле 13 кЭ в интервале температур 80-500К. Измерения константы Холла проводились на образцах прямоугольной формы, четырех контактным методом, на постоянном токе в интервале температур 100-400К в магнитных полях до 12 кЭ. При измерении константы Холла были учтены вклады паразитных эдс, возникающих вследствие побочных гальваномагнитных и термомагнитных эффектов, а также ассиметричность контактов (измерение в нулевом магнитном поле). Измерения пирозлектрического тока проводились в криостате с точностью стабилизации температуры по образцу 0.01 К на приборе electrometer (Keithley 6517 b).

Метод импедансной спектроскопии в ряде случаев позволяет разделить и определить вклады в полную проводимость поликристаллического образца от различных элементов микроструктуры. В рамках модели Максвелла-Вагнера [24] образец  $\text{MnSe}_{1-x}\text{Te}_x$  рассматривается как часть однородной среды, в которую помещены нанобласти, образованные ионами селена  $\text{MnSe}^{\text{ГС}}$  с гексагональной структурой и  $\text{MnTe}$  с кубической структурой (рис.25а). Вследствие контактной разности потенциалов существует локальное электрическое поле вокруг этих областей, которое частично компенсируется примесными носителями зарядов. При нагревании до 200 К исчезает магнитный порядок в нанобласти  $\text{MnSe}^{\text{ГС}}$  и уменьшается эффективный потенциал по абсолютному значению на величину спин-поляронного взаимодействия  $I_{sd} s < S^z > / 2$ , где  $I_{sd}$  – обменное взаимодействие между спинами локализованных и зонных электронов,  $s$ - спин электрона,  $< S^z >$ – магнитный момент  $\text{MnSe}^{\text{ГС}}$ . При температуре 260 К исчезают нанобласти с гексагональной фазой, что приводит к изменению знака поляризации (рис.25b). Исчезновение магнитного порядка в  $\text{MnTe}$  при 340 К является причиной уменьшения эффективного потенциала, локальной поляризации и намагниченности твердого раствора  $\text{MnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ .

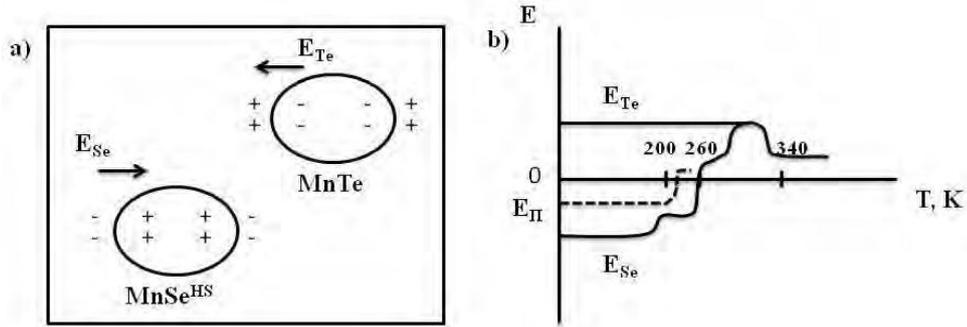


Рисунок 25 – Наноблоки и знаки их поляризации

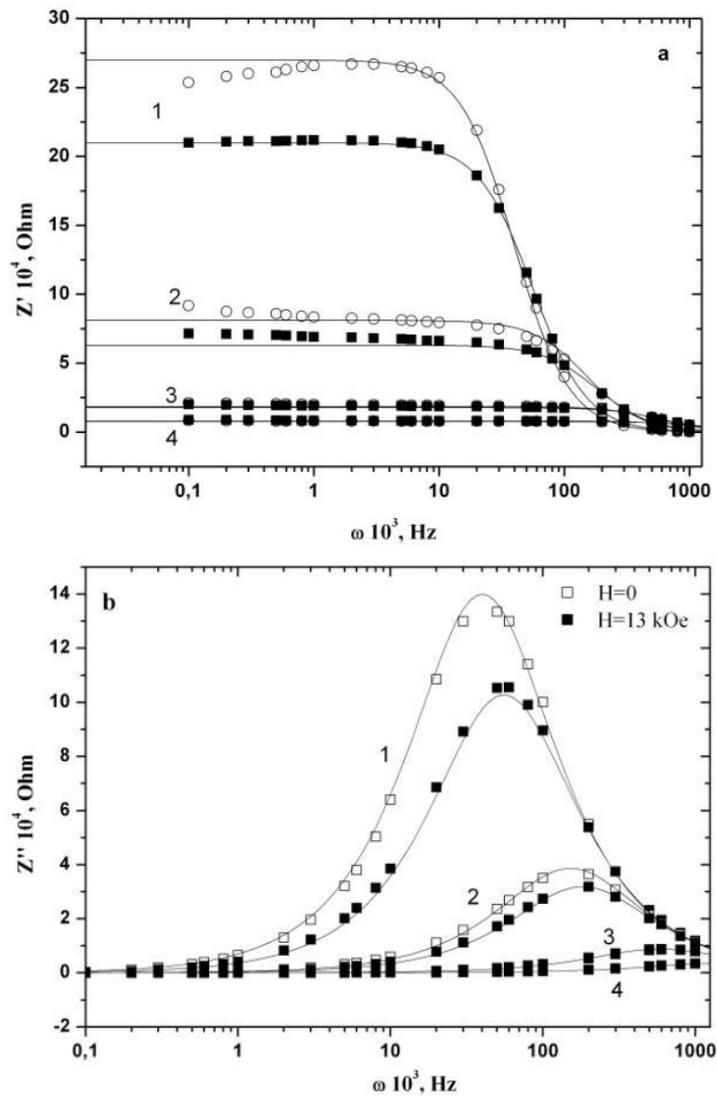


Рисунок 26 а – Частотные зависимости реальной (рис.26 а) и мнимой частей импеданса (рис.26 б), измеренных в диапазоне температур 80-320К в магнитном поле 13 кЭ и нулевом магнитном поле

Образование нанобластей, отличающихся магнитными и электрическими свойствами, подтверждают частотные зависимости реальной (рис.26 а) и мнимой частей импеданса (рис.26 б), измеренных в диапазоне температур 80-320К в магнитном поле 13 кЭ и нулевом магнитном поле. В частотной зависимости  $Z'(f)$  выделим две области частот. В низкочастотной области реальная часть импеданса уменьшается с ростом температуры. В области частот  $5 \cdot 10^4 \text{ Hz} - 10^6 \text{ Hz}$  зависимость  $Z'$  от частоты хорошо аппроксимируется степенной функцией  $Z'(f) = B/\omega^2$  моттовского типа

[25] в магнитоупорядоченной области. В этой области частот основную роль играют переходы электронов на близкие центры и основной вклад в проводимость вносят электронные переходы с межцентровыми расстояниями порядка оптимальной длины прыжка. В области низких частот величина реальной части импеданса значительно превышает мнимую часть. Максимальное изменение значений действительной части импеданса наблюдается в интервале температур магнитного перехода в низкочастотном диапазоне, что на порядок больше величины мнимой части импеданса. Величина  $Z''$  растет с увеличением частоты и проходит через максимум в области  $\omega = 10^4 - 10^6 \text{ Hz}$ . Дальнейшее увеличение частоты приводит к уменьшению мнимой части импеданса.

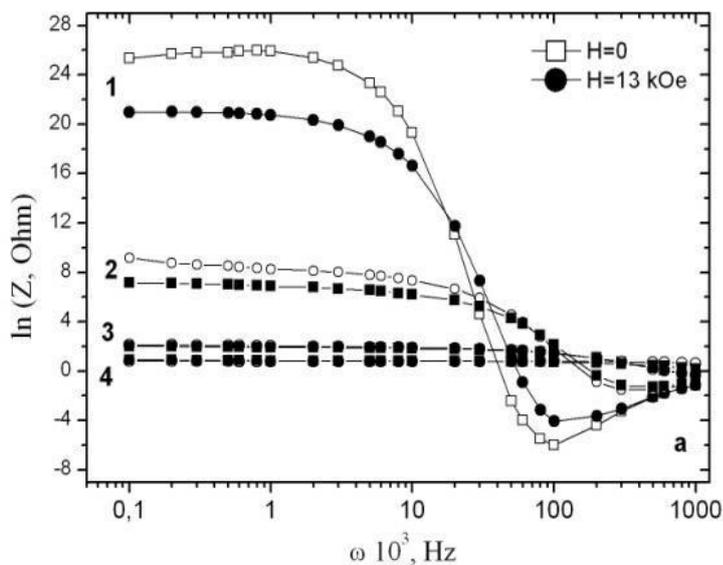
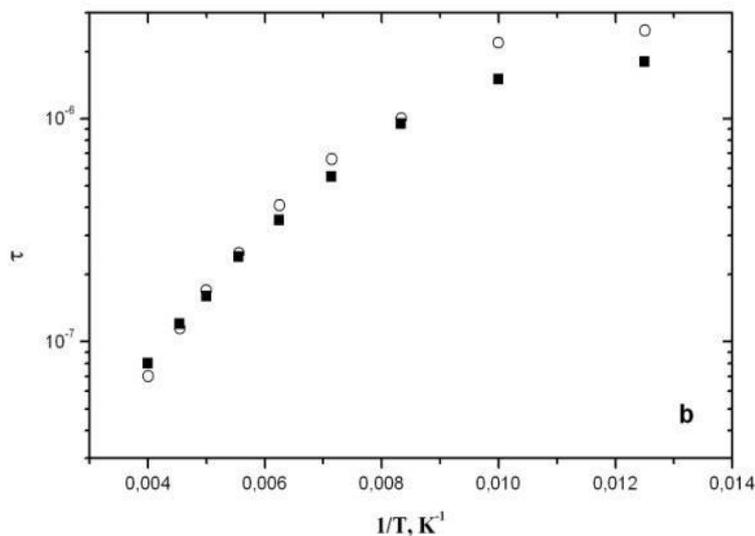


Рисунок 27 – Частотная зависимость импеданса в магнитных полях  $H=0$  и  $H=13$  кЭ, в области температур 80-320К (а); температурная зависимость времени релаксации, измеренная в магнитных полях  $H=0$  и  $H=13$  кЭ (b) для образца  $\text{MnSe}_{0,9}\text{Te}_{0,1}$



На рисунке 27а представлена частотная зависимость импеданса в магнитных полях  $H=0$  и  $H=13$  кЭ, в области температур 80-320К. Полный импеданс уменьшается с ростом температуры и магнитного поля. Частотные зависимости мнимой и реальной части импеданса (рис.26а и б) хорошо описываются в модели Дебая для  $\omega > 10^3 \text{ Hz}$ .

$$\text{Re}Z(\omega) = ; \text{Im}Z(\omega) = \quad (2)$$

где параметры  $A$  и  $B$  остаются постоянными и не зависят от температуры, а  $\tau$  – время релаксации.

На рисунке 27 б представлено время релаксации, которое монотонно падает с ростом температуры и зависит от величины магнитного поля. Температурная

зависимость времени релаксации носителей тока описывается экспонентой  $\tau = \tau_0 \exp(\Delta E/T)$ . Выше температуры Нееля определена величина энергии активации, которая составляет  $\Delta E = 251 \text{ см}^{-1}$  в нулевом магнитном поле и  $207 \text{ см}^{-1}$  в поле 13 кЭ.

В магнитоупорядоченной области величина энергии активации уменьшается более, чем на порядок  $\Delta E = 8 \text{ см}^{-1}$ . Релаксация носителей тока обусловлена взаимодействием электронов с акустической и оптической модой колебаний, что приводит к новой моде колебаний. Комбинация оптических и акустических фононных мод  $\text{TO} + \text{LA}(X)$  наблюдалась в Рамановских спектрах в  $\text{MnSe}$  на частоте  $251 \text{ см}^{-1}$  [26]. В магнитоупорядоченной фазе потери энергии носителей тока связаны с рассеянием носителей на спиновых возбуждениях за счет обменного взаимодействия. Одномагнитное возбуждение с энергией  $18 \text{ см}^{-1}$  также обнаружено в Рамановских спектрах в  $\text{MnSe}$ .

### Заключение и выводы

Для объяснения эффектов, наблюдаемых при изучении особенностей кристаллоструктурных, магнитных и электрических свойств твердых растворов на основе монохалькогенидов марганца, и в самих монохалькогенидах марганца можно предположить, что основным носителем заряда является заряженный экситон, образованный вследствие  $d$ - $p$  гибридизации ионов марганца с анионами халькогенов. Для этих полупроводников характерен смешанный тип связей: ионный и ковалентный. Величина щели при переносе заряда от аниона к катиону уменьшается при изменении аниона от S к Te и составляет  $\Delta_{\text{CT}} = \epsilon_d - \epsilon_p = 1.5 \text{ eV}, 0.8 \text{ eV}, 0 \text{ eV}$  для  $\text{MnS}, \text{MnSe}$  и  $\text{MnTe}$ , соответственно. Также уменьшается и величина  $p$ - $d$  гибридизации  $V_{pd} = -1.2 \text{ eV}, -1 \text{ eV}, -1.8 \text{ eV}$  [27], которая пропорциональна  $r^{-3.5}$  [28]. Расстояние  $r$  между ионами марганца и анионами увеличивается от  $\text{MnS}$  (2.61 Å),  $\text{MnSe}$  (2.73 Å) к  $\text{MnTe}$  (2.92 Å). Если в спектре одночастичных возбуждений имеется щель, то в спектре двухчастичных возбуждений, определяемых переносом распределения электронной плотности на катион-анионной связи по кристаллической решетке, вследствие флуктуации орбитальных возбуждений (вибронных), щель открывается из-за взаимодействия с фононными возбуждениями решетки. Продольные и поперечные моды оптических колебаний лежат в интервале частот  $\omega = 190 \text{ см}^{-1} - 220 \text{ см}^{-1}$  [29]. Рамановское рассеяние света, например, в твердых растворах  $\text{Mn}_x\text{Gd}_{1-x}\text{Te}$  [30] обнаружило сдвиг частоты, представляющих собой комбинацию частот оптических фононов и магнонов. Это подтверждает Фрелиховский механизм электрон-фононной связи. Электрон-фононное взаимодействие приводит к формированию решеточных поляронов, которые пиннингуются на дефектах решетки и на границах поликристалла, образуя локальные статические искажения в решетке.

Экспериментально установленный факт, что халькогениды марганца  $\text{MnS}, \text{MnSe}$  и  $\text{MnTe}$  испытывают структурный и магнитный переходы с увеличением степени гибридизации ионов марганца с анионами S, Se и Te и при этом происходит изменение транспортных свойств от полупроводникового характера к металлической проводимости представляет, как фундаментальное значение, так и практический интерес. Например, мультислой на основе  $\text{ZnSe}/\text{MnSe}$  используются в магнитооптических устройствах [31], мультислойные пленки  $\text{GdTe}/\text{MnTe}$  [32] интенсивно исследуются для записи информации. Поляронная проводимость очень чувствительна к любым изменениям в магнитной и кристаллической подсистемах.

Нами синтезированы новые системы твердых растворов на основе халькогенидов 3d-элементов. В широком интервале температур изучены разного рода фазовые превращения в зависимости от концентрации и внешних воздействий. На примере конкретных твердых растворов показано, что взаимодействие гибридизированных орбиталей анионов с фононами решетки приводит к орбитальному упорядочению при определенных критических температурах. В результате изменяется эффективный параметр обменного взаимодействия и величина магнитной восприимчивости. Конкуренция обменного и орбитального взаимодействий индуцирует несоразмерный тип орбитального упорядочения в области температур  $T_{\text{O}} < T < T_{\text{N}}$  и приводит к спин-стекольным эффектам в электрическом сопротивлении и магнитной восприимчивости [33].

**Список литературы:**

1. Fiebig M. J. Phys. D: Appl. Phys., V. 38, P. R123 (2005);
2. Eerenstein W., Mathur N. D., Scott J. F. Nature, V.442, P.759 (2006);
3. Khomskii D. Physics, V. 2, P. 20 (2009)].
4. Sergienko I.A., Dagotto E. Role of the Dzyaloshinskii-Moriya interaction in multiferroic perovskites. Phys Rev B, V. 73, P. 094434 (2006)
5. Logginov A.S., Meshkov G.A., Nikolaev A.V., Nikolaeva E.P., Pyatakov A.P., Zvezdin A.K. Applied Physics Letters, V.93, P.182510 (2008);
6. Kitagawa Y., Hiraoka Y., Honda T., Ishikura T., Nakamura H., Kimura T. Nature Materials, V. 9, P.797 (2010)
7. Bibes M., Barthélemy A. Nature Materials, V. 7, P. 425 (2008)
8. Пятаков А.П., Звездин А.К. УФН, 182, С. 583 (2012)
9. Scaramucci, A., et. al. PRL, 109, P. 19 (2012)
10. Т.Пенкаля. Очерки кристаллохимии // Изд-во «Химия», 1974.-496с.
11. S.Aplesnin, A.Galyas, O.Demidenko, G.Makovetskii, A.Panasevich and K.I.Yanushkevich / Crystal structure and magnetic properties of  $Mn_{1-x}Gd_xSe$  solid solutions// Acta Phisika Polonika (A), 2015, Vol.127, No.2, P.371-373.
12. Aplesnin S.S., Sitnikov M.N., Zivulko A.M., Galyas A.I., Demidenko O.F., Yanushkevich K.I./ The magnetic properties of  $Mn_{1-x}Gd_xSe$  solid semiconductors / Труды IV Euro-Asian Symposium "Trends in Magnetism", 15-19 august 2016.-P.86
13. Аплеснин С.С., Рябинкина Л.И., Романова О.Б., Соколов В.В., Пичугин А.Ю., Галяс А.И., Демиденко О.Ф., Маковецкий Г.И., Янушкевич К.И. / Магнитные и электрические свойства катионзамещенных сульфидов  $Me_xMn_{1-x}S$  ( $Me = Co, Gd$ ). ФТТ, 2009, том 51, вып. 4, стр. 661-664.
14. S.S. Aplesnin, A.M. Kharkov, O.B. Romanova, M.N. Sitnikov, E.V. Eremin, M.V. Gorev, K.I. Yanushkevich, V.V. Sokolov, A.Yu. Pichugin. Spin state of cations and magnetoelastic effect in the  $Yb_xMn_{1-x}S$ . Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2014. – V.352. – p. 1-
15. S.S. Aplesnin, A.M. Kharkov, O.B. Romanova, L.I. Ryabinkina, E.V. Eremin, D.Velikanov, V.V. Sokolov, A.Yu. Pichugin, O.Demidenko, G.Makovetskii, K.Yanushkevich. Magnetic properties of  $Sm_xMn_{1-x}S$  solid solutions // Phys. Status Solidi B, 2011. – № 8. – p. 248-257.
16. S.S. Aplesnin, A.M. Kharkov, O.B. Romanova, D.A. Balaev, M.V. Gorev, A.Vorotinov, V.V. Sokolov, A.Yu. Pichugin. Metall-semiconductor transition in  $Sm_xMn_{1-x}S$  solid solutions // Phys. Status Solidi B 249, 2012. № 4. – p. 812-817.
17. S.S. Aplesnin, A.M. Kharkov, E.V. Eremin, V.V. Sokolov. Electrical resistance of  $Sm_{0.25}Mn_{0.75}S$  spin glass // Solid State Phenomena, 2012. – V. 190. – p. 105-108.
18. Аплеснин С.С., Рябинкина Л.И., Романова О.Б., Балаев Д.А., Демиденко О.Ф., Янушкевич К.И., Мирошниченко Н.С. ФТТ, т.49, в.11, с.1984-1989, 2007.
19. Нараев Э.Л. УФН, т.166, N 8, с. 833, 1996.
20. Aplesnin S.S., Pislunova N.I. Journal of Physics: Condensed Matter.– 2006. – V.18.– P.6859
21. Inoue J, Maekawa S Phys. Rev. Lett. 74 3407 (1995)
22. С.С. Аплеснин, О.Б. Романова, М.В. Горев, А.Д. Васильев, О.Ф. Демиденко, Г.И. Маковецкий, К.И. Янушкевич ФТТ 54 (2012) 1296 - 1301.
23. O.F. Demidenko, G.I. Makovetskii, K.I.Yanushkevich, S.S. Aplesnin, L.I. Ryabinkina, O.B. Romanova J. Phys. C 200 (2010) 1-4.
24. Barsoukov E, Macdonald J R / 2005 Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment and Applications. (John Wiley & Sons, Inc.Publication)
25. Mott N F / 1970 Philosophical Magazine 22, 7
26. Milutinović A, Popović Z V, Tomić N, Dević S / 2004 Material science forum 453-454 299
27. Hitoshi Sato, Takahiro Mihara, Akihito Furuta, Masamochi Tamura, Kojiro Mimura, Naohisa Happo, Masaki Taniguchi, Yoshifumi Ueda, Phys. Rev. B, 56, p. 1722 (1977-II).

- 
28. W. A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids* Freeman, San Francisco, 1980
29. A.K. Arora, E.K. Suh, U. Debska and A.K. Ramdas , Phys. Rev.B, 37 n.7, p.2927(1988-II).
30. A. Milutinovic, N. Tomic, S. Devic, P. Milutinovic, and Z. V. Popovic , Phys. Rev. B, 66, 012302 (2002).
31. I. P. Smorchkova, N. Samarth, J. M. Kikkawa, and D. D. Awschalom, Phys. Rev. Lett. 78, 3571 (1997).
32. S. Scholl, J. Gerschutz, F. Fischer, A. Waag, D. Hommel, K. Von Schierstedt, B. Kuhn-Heinrich, and G. Landwehr, Appl. Phys. Lett. 62, 3010 (1993).
33. S. S. Aplesnin, O.B. Romanova, M.N. Sitnikov, K.I. Yanushkevich / Magnetoimpedance and magnetocapacitance of anion-substituted manganese chalcogenides// Manuscript (JR16 – 8119R) Journal of Applied Physics, 2017, P.1-11.