

Кристаллическая структура и электрические свойства твердых растворов $Gd_xMn_{1-x}S$ и $Ti_xMn_{1-x}Se$

© А.И. Галяс, О.Ф. Демиденко, Г.И. Маковецкий, К.И. Янушкевич,
Л.И. Рябинкина^{*,**}, О.Б. Романова^{*,**}

Научно-практический центр по материаловедению НАН Белоруссии,
Минск, Белоруссия

* Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,
Красноярск, Россия

** Сибирский государственный аэрокосмический университет им. М.Ф. Решетнева,
Красноярск, Россия

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

(Поступила в Редакцию 25 августа 2009 г.)

Определены области существования твердых растворов сульфидов $Gd_xMn_{1-x}S$ и селенидов $Ti_xMn_{1-x}Se$. В интервале температур 80–900 К изучены особенности электрических и термоэлектрических свойств. Установлено, что при замещении катионов Mn^{+2} ионами Gd^{+2} и Ti^{+2} имеет место смена типа носителя заряда по отношению к исходным соединениям MnS и $MnSe$. Катионное замещение в твердых растворах приводит к смене дырочного типа проводимости ($\alpha > 0$), свойственного моносulfиду и моноселениду марганца, на электронный ($\alpha < 0$).

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов БРФФИ (№ Ф04-182), РФФИ–БРФФИ (№ 08-02-90031), РФФИ (№ 09-02-00554-а, 09-02-92001-ННС_а), АВЦП „Развитие научного потенциала высшей школы“ (№ 2.1.1/401).

1. Введение

Известно, что соединения MnS и $MnSe$ являются широкозонными магнитными полупроводниками, которые имеют гранецентрированную кубическую (ГЦК) кристаллическую структуру типа $NaCl$ в устойчивой α -модификации. Ширина запрещенной зоны E_g этих соединений превосходит 2.0 eV [1]. В указанных соединениях ниже комнатной температуры реализуется антиферромагнитное упорядочение магнитных моментов ионов Mn^{+2} . Замещение катионов марганца ионами переходных металлов способствует проявлению в твердых растворах новых физических свойств, отсутствовавших в исходных соединениях. Например, при замещении марганца ионами хрома более чем 20 at% в твердых растворах проявляются ферромагнитные свойства [2] и возникает электронный тип проводимости [3]. Изменение типа проводимости наблюдалось и в твердых растворах $Co_xMn_{1-x}S$ при замещении ионов марганца ионами кобальта 40 at.% [4].

Цель работы — изучение электропроводности и термоэлектрических свойств впервые синтезированных монокристаллов твердых растворов $Gd_xMn_{1-x}S$ и поликристаллических образцов $Ti_xMn_{1-x}Se$ для выяснения возможных причин фазового превращения, приводящего к смене знака носителя заряда в халькогенидах марганца. Практическое значение подобных исследований заключено в расширении класса широкозонных магнитных полупроводниковых веществ, которые находят применение в спиновой электронике и в оптоэлектронных устройствах.

2. Методика эксперимента

Монокристаллы образцов твердых растворов $Gd_xMn_{1-x}S$ выращены из расплава с использованием метода синтеза, описание которого приведено в работе [5]. Исследование температурных зависимостей электросопротивления и термоэдс монокристаллов твердых растворов с содержанием гадолиния $x = 0.01, 0.05$ и 0.10 проведено в интервале температур 80–900 К на образцах в виде параллелепипедов, имевших размеры $3.00 \times 3.00 \times 5.00, 2.05 \times 3.80 \times 4.15$ и $2.50 \times 3.90 \times 6.50$ mm соответственно.

Твердые растворы $Ti_xMn_{1-x}Se$ представляли собой поликристаллы, синтезированные в вакуумированных ампулах по технологии, описанной в [6]. Использовались образцы цилиндрической формы диаметром 6.0 mm и высотой до 20.0 mm. Стерженьки указанных размеров были получены прессованием. После отжига при 1220 К в течение 48 h и двухчасовой выдержки при 1400 К осуществлялась закалка. На полированные торцы полученных таким путем образцов наносились напылением медные контакты.

Исследование зависимостей удельной электропроводности $\sigma(T)$ и коэффициента термоэдс $\alpha(T)$ осуществлено двухзондовым методом на установке, устройство и принцип измерения которой описаны в [4]. Установка позволяет проводить одновременно измерение электросопротивления и термоэдс образца при заданном градиенте температуры.

3. Результаты измерений

Согласно результатам рентгеноструктурного анализа, образцы $Gd_xMn_{1-x}S$ являются твердыми растворами и имеют ГЦК-структуру типа NaCl, характерную для α -MnS. Рентгенофазовый анализ показал, что растворимость в системе $Gd_xMn_{1-x}S$ достигает 30 at.% гадолиния. Установлено, что однофазные образцы $Ti_xMn_{1-x}Se$ также имеют ГЦК-структуру типа NaCl, свойственную α -MnSe. Результаты рентгеноструктурного анализа поликристаллических образцов $Ti_xMn_{1-x}Se$ указывают на однофазность образцов только до состава $x = 0.07$. Параметры кристаллической ячейки твердых растворов обеих систем приведены в таблице.

На рис. 1 представлены результаты изучения проводящих свойств образцов исследуемых твердых растворов. Ход зависимостей $\ln\sigma(10^3/T)$ характерен для веществ с полупроводниковой проводимостью. В случае твердых растворов $Gd_xMn_{1-x}S$ собственная проводимость наблюдается выше 700 К, а в случае твердых растворов $Ti_xMn_{1-x}Se$ — выше 600 К. В таблице представлены также значения ширины запрещенной зоны исследуемых образцов. Ход зависимостей $\sigma(T)$ для $Gd_xMn_{1-x}S$ и $Ti_xMn_{1-x}Se$ указывает на то, что в обеих системах наблюдается значительное изменение электропроводности с ростом температуры от 80 К. Вблизи температуры жидкого азота образцы с малым содержанием ионов Gd и Ti имеют удельное электросопротивление, близкое к сопротивлению изолятора. Следует отметить, что в небольшом температурном диапазоне вблизи 80 К удельное электросопротивление не зависит от роста температуры (рис. 1). Следующей особенностью является то, что при небольших концентрациях замещения ионов марганца ионами переходных металлов наблюдается увеличение электросопротивления по сравнению с электросопротивлением образцов MnS и MnSe. При дальнейшем увеличении концентрации катионов замещения (x) наблюдается резкое уменьшение электросопротивления. Подобное явление наблюдалось и при замещении марганца в MnSe ионами V, Cr, Fe, Co [3], а в MnS — ионами кобальта [4].

На рис. 2 представлены температурные зависимости коэффициента термоэдс обеих систем твердых растворов. Общей закономерностью для зависимостей $\alpha(T)$ является переход от дырочного типа электропровод-

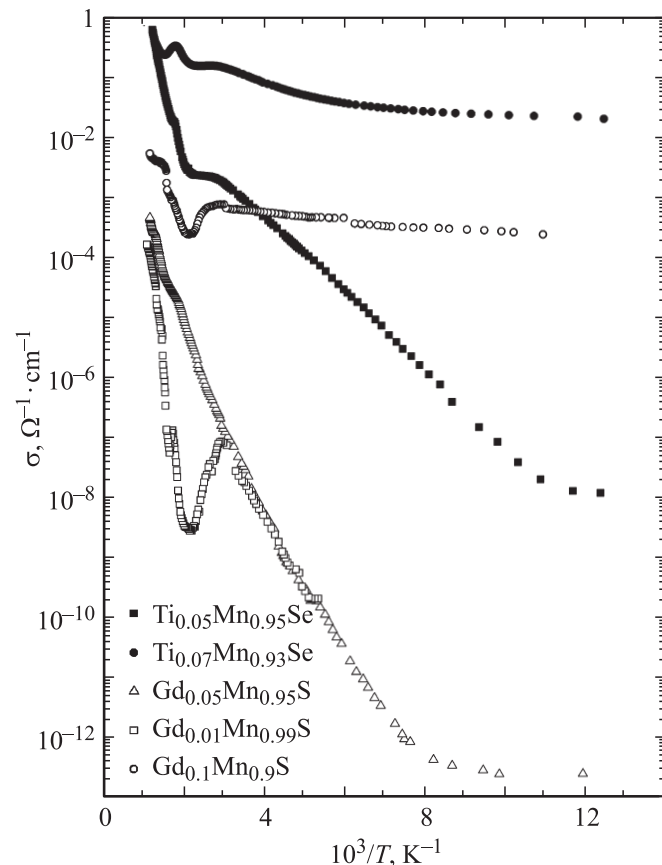


Рис. 1. Температурная зависимость электропроводности образцов систем $Gd_xMn_{1-x}S$ и $Ti_xMn_{1-x}Se$.

ности к электронному с увеличением концентрации ионов гадолиния и титана. Зависимость $\alpha(T)$ образца $Cd_{0.05}Mn_{0.95}S$ демонстрирует только электронный тип проводимости во всем температурном диапазоне измерения. В системе $Ti_xMn_{1-x}Se$ такое явление наблюдается при $x = 0.07$ (рис. 2). В твердых растворах $Gd_{0.01}Mn_{0.99}S$ и $Ti_{0.05}Mn_{0.95}Se$ изменение знака носителя заряда происходит при определенных температурах. В образце $Gd_{0.01}Mn_{0.99}S$ изменение знака от положительного к отрицательному наблюдается при ~ 700 К. На зависимостях $\alpha(T)$ для образца $Ti_{0.05}Mn_{0.95}Se$ изменение знака от отрицательного к положительному происходит при 200 К с ростом температуры от 80 К. На зависимостях $\alpha(T)$ обеих систем имеют место аномалии, появление которых можно объяснить на основе особенностей, наблюдаемых на зависимостях $\ln\sigma(10^3/T)$. Появление максимумов (минимумов) может быть связано, во-первых, с присутствием в твердых растворах носителей заряда разного знака; во-вторых, с ростом или уменьшением их количества при разных температурах и, в-третьих, с подвижностью носителей. Например, очень сильное увеличение α в твердом растворе $Gd_{0.01}Mn_{0.99}S$ ниже области температур собственной проводимости (700 К) связано с уменьшением числа носителей заряда, когда инжекция электронов в зону

Параметры элементарной кристаллической ячейки a и ширина запрещенной зоны E_g для образцов систем $Gd_xMn_{1-x}S$ и $Ti_xMn_{1-x}Se$

Состав	a , nm	E_g , eV
$Gd_{0.01}Mn_{0.99}S$	0.5230	1.31
$Gd_{0.05}Mn_{0.95}S$	0.5274	1.24
$Gd_{0.1}Mn_{0.9}S$	0.5278	0.54
$Ti_{0.05}Mn_{0.95}Se$	0.5461	1.31
$Ti_{0.07}Mn_{0.93}Se$	0.5457	0.80

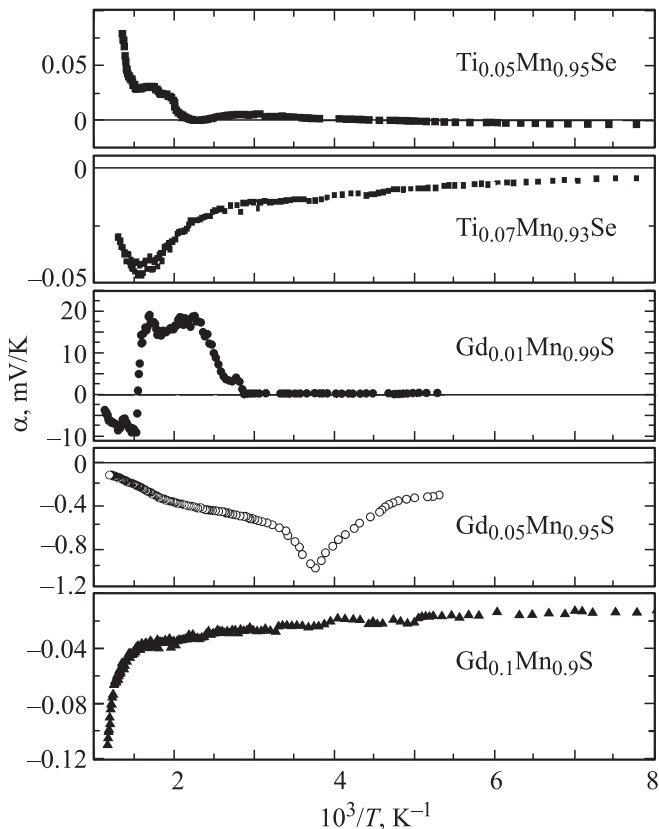


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента термоэдс образцов систем $Gd_xMn_{1-x}S$ и $Ti_xMn_{1-x}Se$.

проводимости за счет примесных центров прекращается, а межзонный переход электронов еще не наступил.

Результаты проведенных исследований $\alpha(T)$ показывают, что величина термоэдс твердых растворов $Gd_xMn_{1-x}S$ превосходит величину термоэдс образцов системы $Ti_xMn_{1-x}Se$ по абсолютному значению во всем температурном диапазоне измерения.

4. Обсуждение результатов

Главный вывод из результатов проведенных исследований $\sigma(T)$ и $\alpha(T)$ твердых растворов $Gd_xMn_{1-x}S$ и $Ti_xMn_{1-x}Se$ состоит в том, что замещение катионов Mn^{+2} ионами Gd^{+2} и Ti^{+2} приводит к появлению в этих веществах двух типов носителей заряда: дырок и электронов.

Относительно $MnSe$ и MnS ранее убедительно показано, что они являются в большой степени ионными соединениями. В случае полностью ионной химической связи между атомами марганца и атомами анионов атом марганца отдает свои два $4s$ -электрона на p -оболочки атомов селена и серы, которые полностью заполняются. Тем не менее экспериментальные данные указывают на то, что в этих соединениях присутствует некоторая доля ковалентной химической связи. Например, это

установлено для соединения $MnSe$ на основе нейтронографических измерений вычислением параметра ковалентности [7]. На это указывают и оптические измерения в инфракрасной области при определении заряда Шигетти [8]. Исходя из рентгеновских спектров поглощения в [9] показано, что марганец при образовании соединения $MnSe$ отдает два электрона, а атом селена приобретает от одного до двух электронов. Аналогичная ситуация наблюдается и в MnS . Это позволяет объяснить наличие дырочной проводимости в полупроводниках $MnSe$ и MnS , поскольку недостаток электрона в p -оболочке Se^{-2} и S^{-2} можно расценить как присутствие вакансии в валентной зоне этих соединений (т. е. дырки).

Полученный из исследований $\rho(T)$ для $Gd_xMn_{1-x}S$ и $Ti_xMn_{1-x}Se$ результат — возрастание сопротивления твердых растворов при малых концентрациях замещения по сравнению с сопротивлением соединений MnS и $MnSe$ — объясняется явлением частичной зарядовой компенсации. Поэтому можно сделать вывод, что катионы Gd^{+2} и Ti^{+2} обеспечивают электронную проводимость в твердых растворах, являясь донорами. Зарядовая компенсация в $Gd_xMn_{1-x}S$ и $Ti_xMn_{1-x}Se$ объясняет возникновение состояния изолятора и независимость электросопротивления ρ от температуры вблизи 80 К при малых концентрациях замещения катионов марганца, поскольку при связанном состоянии дырки и электрона в этих веществах отсутствуют носители заряда. При значительном увеличении количества электронов, определяемом увеличением концентрации внедренных в решетку ионов переходных металлов, наступает состояние сильнолегированного полупроводника, и проводимость в таких веществах полностью определяется электронами. В этом случае знак термоэдс становится отрицательным.

Естественно возникает вопрос: почему катионы гадолиния и титана при таком замещении становятся донорами? Одним из возможных вариантов ответа может быть следующий: при образовании ионных соединений $MnSe$ и MnS после перехода $4s$ -электронов марганца на p -оболочку селена и серы $3d$ -электроны в незаполненной d -оболочке становятся внешними. Очевидно, они могут участвовать в переносе заряда по решетке, поскольку они слабее связаны с остовом иона Mn^{+2} в незаполненной d -оболочке, чем p -электроны в заполненной p -оболочке ионов Se^{-2} и S^{-2} . Но указанные электроны все-таки связаны обменным взаимодействием, а это, очевидно, обеспечивает их локализацию. Внедрение в решетку катионов Gd^{+2} , у которых только один $4d$ -электрон, и катионов Ti^{+2} , у которых на $3d$ -оболочке всего два электрона, должно приводить к нарушению обменного взаимодействия, поскольку имеет место значительное различие между количеством d -электронов в этих ионах и количеством d -электронов у Mn^{+2} (их у Mn^{+2} пять), а также из-за неупорядоченного состояния ионов Gd^{+2} и Ti^{+2} по решетке. Известно, что обменное взаимодействие обеспечивает корреляцию движения электронов соседних ионов и тем самым минимизирует

энергию связи [10]. Если же число d -электронов соседних ионов селена будет различаться, это затруднит корреляцию их движения. Для случая, когда катионы, замещающие ион марганца, будут упорядочены по решетке, это может привести к возникновению обменного взаимодействия между ними. Катионами замещения была бы образована собственная подрешетка. Вследствие неучастия d -электронов Gd^{+2} и Ti^{+2} в обменной связи они слабее связаны с остовом своих ионов. Это может привести их к обобществлению, нарушению состояния локализации и образованию коллективизированного состояния, создавая предпосылки к их свободному перемещению по решетке при приложении электрического поля. Таким образом, d -электроны Gd^{+2} и Ti^{+2} обеспечивают электронную проводимость в твердых растворах $Gd_xMn_{1-x}S$ и $Ti_xMn_{1-x}Se$.

Предположение о том, что d -электроны ионов, замещающих ион Mn^{+2} в соединениях MnS и $MnSe$, создают электронную проводимость, объясняет и результаты исследования зависимостей $\rho(T)$ и $\alpha(T)$, которые проведены ранее на системах твердых растворов $Mn_{1-x}M_xSe$ (M — V, Cr, Fe, Co) [3] и системе $Co_xMn_{1-x}S$ [4]. В этих твердых растворах также наблюдается возрастание удельного электросопротивления при катионном замещении малыми концентрациями и сильное снижение электросопротивления ρ при значительном замещении катионов марганца d -металлами ($x \geq 0.2$). В системе $Mn_{1-x}Cr_xSe$ при $x \geq 0.2$ и в твердом растворе $Co_{0.4}Mn_{0.6}S$ наблюдается электронная проводимость.

5. Заключение

Сопоставляя результаты данного исследования с ранее полученными для образцов систем $Mn_{1-x}Cr_xSe$ и $Co_xMn_{1-x}S$, можно сделать вывод, что электронная проводимость, создаваемая $3d$ -электронами замещающих ионов, проявляется тем сильнее, чем больше различие в заполнении d -оболочки. Это указывает на то, что сродство d -электронов замещающих ионов к остову своего иона тем сильнее, чем меньше различие в заполнении d -оболочки замещающих ионов и d -оболочки ионов марганца. В случае ионов Gd^{+2} получается наибольшее различие в заполнении d -оболочки с заполнением d -оболочки ионов марганца. Это может служить объяснением слабой связи d -электронов с остовом своих ионов, резкой смены дырочной проводимости на электронную при возрастании концентрации x , а также причиной значительного различия величин термоэдс в системах $Gd_xMn_{1-x}S$ и $Ti_xMn_{1-x}Se$.

Список литературы

- [1] S.J. Youn, B.I. Min, A.J. Freeman. Phys. Status Solidi B **241**, 1411 (2004).
- [2] Г.И. Маковецкий, А.И. Галяс. ДАН БССР **23**, 29 (1979).

- [3] А.И. Галяс, О.Ф. Демиденко, Г.И. Маковецкий. В сб.: Тр. конф. „Актуальные проблемы физики твердого тела“. БГУ, МИНСК (2005). С. 53.
- [4] Г.И. Маковецкий, А.И. Галяс, О.Ф. Демиденко, К.И. Янушкевич, Л.И. Рябинкина, О.Б. Романова. ФТТ **50**, 1754 (2008).
- [5] С.С. Аплеснин, Л.И. Рябинкина, О.Б. Романова, В.В. Соколов, А.Ю. Пичугин, А.И. Галяс, О.Ф. Демиденко, Г.И. Маковецкий, К.И. Янушкевич. ФТТ **51**, 661 (2009).
- [6] Г.И. Маковецкий, А.И. Галяс, О.Ф. Демиденко. Неорганические материалы **40**, 1431 (2004).
- [7] A.I. Jacobson, V.E. Fender. J. Chem. Phys. **52**, 4563 (1970).
- [8] D.L. Decker, R.L. Wild. Phys. Rev. B **4**, 3425 (1971).
- [9] С.М. Каральник, О.И. Быков. УФЖ **11**, 1148 (1966).
- [10] А.С. Давыдов. Квантовая механика. Физматлит, М. (1963). 748 с.