

Электропроводность и термоэдс в сульфидах $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$

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

Объединенный институт физики твердого тела и полупроводников Национальной академии наук Белоруссии, 220072 Минск, Белоруссия

* Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук, 660036 Красноярск, Россия

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

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 31 января 2008 г.)

Представлены результаты исследования структурных, электрических и термоэлектрических свойств сульфидов $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($0 \leq x \leq 0.4$) в области температур 80–950 К. Обнаружено значительное уменьшение коэффициента термоэдс α с увеличением концентрации кобальта x в решетке α -MnS. Составы с $0 \leq x \leq 0.3$ являются полупроводниками с дырочным типом проводимости ($\alpha > 0$), в то время как состав с $x = 0.4$ имеет металлическую проводимость ($\alpha < 0$). Определена ширина запрещенной зоны E_g , которая изменяется от 1.46 eV для α -MnS ($x = 0$) до 0.26 eV для $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($x = 0.4$).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского и Белорусского фондов фундаментальных исследований (гранты РФФИ–БРФФИ № 04-02-81018 Бел 2004а и БРФФИ–РФФИ № Ф04Р-025).

PACS: 71.35.-y, 71.45.Gm

1. Введение

Среди монохалькогенидных соединений $3d$ -переходных металлов, в которых проявляются практически все типы магнитного упорядочения, особый интерес вызывают сульфиды. Он обусловлен обнаружением в моносульфидах марганца, никеля и хрома переходов типа металл–диэлектрик. В твердых растворах $\text{Me}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($\text{Me} = \text{Fe}, \text{Cr}$) обнаружен эффект колоссального отрицательного магнитосопротивления [1,2]. Практическая значимость и перспектива использования этих эффектов стимулируют поиск и исследование новых веществ, обладающих колоссальным магнитосопротивлением и проявляющих переход металл–диэлектрик (в частности, твердых растворов на основе сульфида марганца). В синтезированных твердых растворах системы $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($x = 0–0.4$) в ходе предварительного исследования транспортных свойств обнаружено изменение сопротивления в области температур 80–150 К на 12 порядков при изменении концентрации кобальта [3]. Все это стимулировало продолжение исследований электрических и термоэлектрических свойств твердых растворов указанной системы.

2. Образцы, их аттестация и методика эксперимента

Поликристаллические образцы составов $0 < x < 0.4$ системы $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ синтезированы в печи сопротивления в вакуумированных до 10^{-4} Па кварцевых ампулах из порошков кобальта, марганца и серы (99.999%), взятых в необходимых соотношениях. Ампулы с навесками порошков нагревались со скоростью 40 К в час до температуры 1260 К. При этой температуре они выдерживались в течение недели, затем следовало охлаждение вместе с печью. Продукты синтеза растирались в порошки и из

них прессовались образцы для измерений электросопротивления и термоэдс. Образцы размером $3 \times 5 \times 10$ mm отжигались в вакууме в течение 2 h.

Рентгеноструктурный анализ порошковых образцов проведен при комнатной температуре в $\text{Cu K}\alpha$ -излучении. Сканирование производилось с шагом 0.03° , набор в точке 3 s. Согласно результатам рентгеноструктурного анализа, образцы составов $0 < x \leq 0.3$ имеют гранцентрированную кубическую структуру типа NaCl, характерную для α -MnS. На дифрактограмме образца $x = 0.4$ кроме рефлексов кубической структуры наблюдался рефлекс (102), который можно отнести к гексагональной структуре типа NiAs, если исходить из структуры сульфида кобальта. После дополнительной термообработки гексагональная фаза в образце состава $\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{S}$ исчезала.

Измерения удельного электросопротивления и коэффициента термоэдс проведены в интервале температур 80–950 К. Использовались как четырехзондовый, так и двухконтактные методы измерения. Исследования осуществлены в непрерывном режиме без переустановки образца. Переход от низкотемпературных к высокотемпературным измерениям осуществлялся путем замены криогенной системы на нагревательный элемент печи сопротивления. Приборное обеспечение установки позволяло фиксировать изменение сопротивления с точностью до 0.001Ω . Основные измерительные приборы: цифровой омметр Щ-34, тераомметр Е6-12А, позволяющий измерять сопротивление до $10^{13} \Omega$, цифровой электрометрический микровольтметр В7-29, а также стрелочный электрометрический микровольтметр ВК2-16, обладающий входным сопротивлением $10^{16} \Omega$. На образцы были напылены медные контакты. Коэффициент термоэдс измерен относительно меди. Установка для измерений зависимостей $\alpha(T)$ прокалибрована по температурным зависимостям термоэдс Fe и Ni относительно меди. Полученные нами зависимости на калиб-

ровочных веществах совпадают с зависимостями $\alpha(T)$, приведенными в справочнике [4]. Градиент по образцу величиной 10–15 градусов поддерживался во всем диапазоне температур измерения коэффициента термоэдс. Измерительная ячейка защищалась двойным металлическим экраном. Для исключения влияния на измеряемую величину токоподводящих элементов конструкция измерительной ячейки позволяла замыкать их накоротко, минуя образец, учитывать изменение их сопротивления во всех температурных точках диапазона измерений, фиксировать их в компьютере и вычитать из измеряемых значений сопротивления образцов. Коммутируя выводы от измерительной ячейки к разным измерительным приборам, проводили измерения величины термоэдс ΔE и электросопротивления. Коэффициент термоэдс α определялся из соотношения $\alpha = \Delta E / (T_1 - T_2)$, где T_1 и T_2 — температуры верхней и нижней поверхностей образца. При построении зависимостей $\sigma(T) = 1/\rho(T)$ за температуру образца принималось среднее ее значение, поскольку полностью избавиться от градиента температуры по длине образца не представлялось возможным.

3. Результаты измерений

Данные рентгеноструктурного анализа свидетельствуют о том, что величина постоянной элементарной кристаллохимической ячейки твердых растворов системы

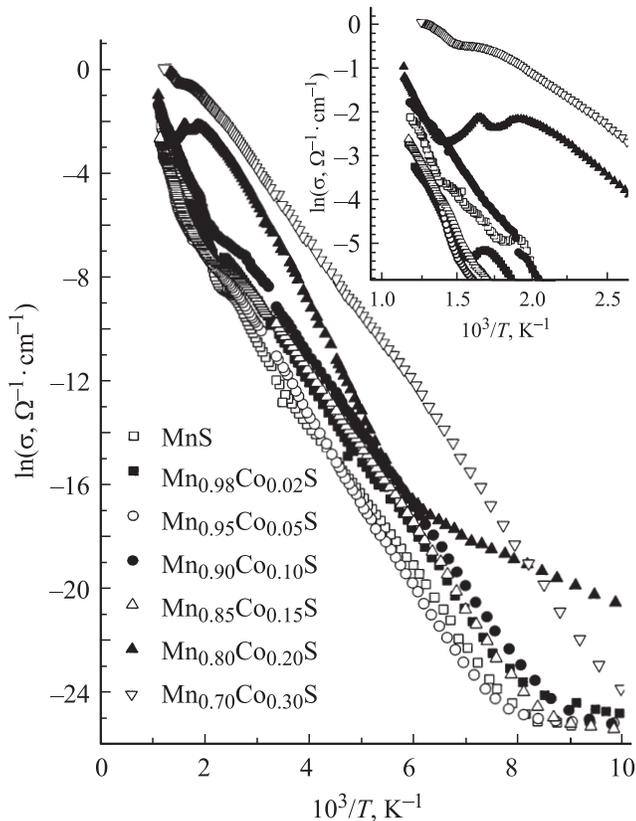


Рис. 1. Температурная зависимость проводимости образцов $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($0 \leq x \leq 0.3$).

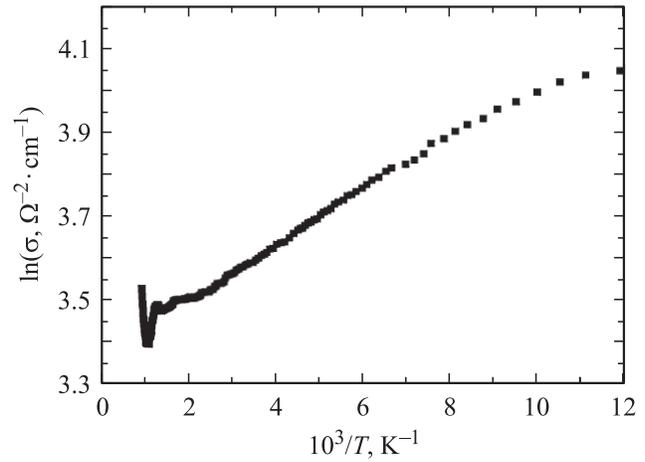


Рис. 2. Температурная зависимость проводимости образца $\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{S}$.

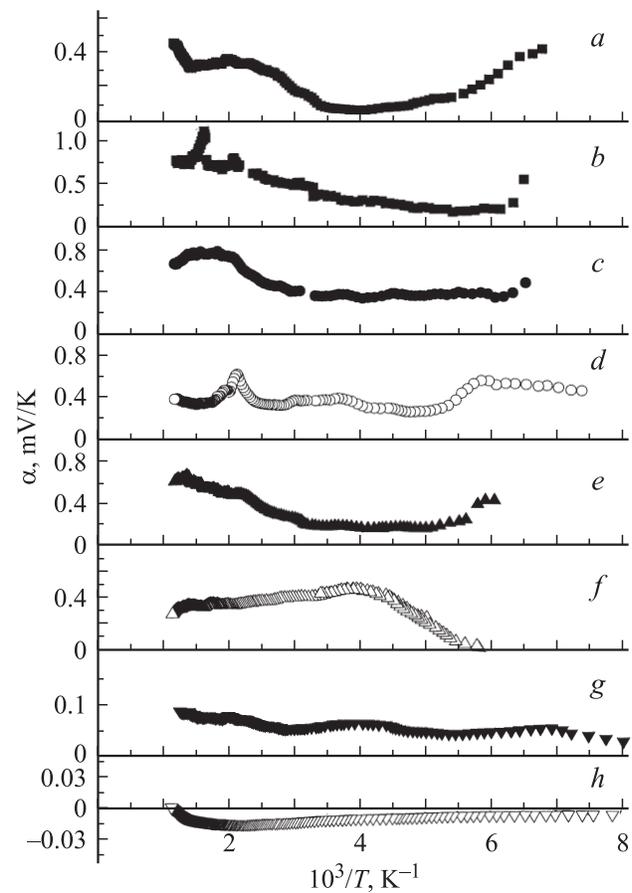


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициента Зеебека различных образцов. *a* — MnS , *b* — $\text{Co}_{0.02}\text{Mn}_{0.98}\text{S}$, *c* — $\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{S}$, *d* — $\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{S}$, *e* — $\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.85}\text{S}$, *f* — $\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{S}$, *g* — $\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{S}$, *h* — $\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{S}$.

$\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ линейно уменьшается от 5.222 \AA в сульфиде марганца до 5.204 \AA в $\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{S}$. Это указывает на образование в системе твердых растворов на основе MnS со структурой типа каменной соли.

Ход кривых температурной зависимости удельного электросопротивления составов $0 \leq x \leq 0.3$ (рис. 1) свидетельствует о полупроводниковом характере их проводимости. При температурах выше 500–600 К наблюдаются аномалии, характерные для переходов от примесной проводимости к собственной [5]. Величина ширины запрещенной зоны E_g , определенная из наклона прямолинейной части зависимости $\ln \sigma(10^3/T)$, уменьшается от 1.46 eV в α -MnS до 0.42 eV в образце с $x = 0.3$. Удельное электросопротивление образцов в диапазоне $x = 0.05$ –0.4 уменьшается на 10 порядков. В диапазоне температур 80–950 К образцы состава $x = 0.4$ обладают металлической проводимостью. При температуре выше 950 К в них наблюдался переход к полупроводниковому типу проводимости. Ширина запрещенной зоны E_g , определенная из наклона зависимости $\ln \sigma(10^3/T)$ (рис. 2), составляет $E_g \sim 0.26$ eV.

На рис. 3 представлены температурные зависимости коэффициента термоэдс твердых растворов системы $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$. Вид зависимости $\alpha(10^3/T)$ для чистого сульфида марганца такой же, как и в [6]. Положительный знак коэффициента Зеебека подтверждает дырочный тип проводимости в твердых растворах с $x \leq 0.3$. Коэффициент α по абсолютной величине уменьшается с увеличением содержания кобальта в твердых растворах, и в $\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{S}$ он не превышает $100 \mu\text{V/K}$. В твердом растворе $\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{S}$ коэффициент Зеебека по величине не превышает $20 \mu\text{V/K}$ и отрицателен. При температуре выше 870 К он изменяет знак на положительный.

Таким образом, можно утверждать, что в исследованных твердых растворах $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ реализуются переходы металл–диэлектрик как по температуре, так и по концентрации.

4. Обсуждение результатов

Достаточно большую величину коэффициента термоэдс α и ее уменьшение при увеличении температуры от 150 до 200 К в $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ при $x \leq 0.15$ можно объяснить резким уменьшением числа носителей заряда ниже 200 К из-за компенсации заряда носителей в α -MnS и твердых растворах на его основе. Об этом свидетельствует неизменность величины $\rho(T)$ при температурах ниже 120 К. Постоянное значение $\rho(T)$ указывает на связанное состояние электронов донорной примеси ниже определенной температуры, при которой вещества становятся изоляторами. По-видимому, при нагревании выше 150 К, когда постепенно освобождаются связанные электроны донорной примеси, электропроводность начинает резко возрастать по полупроводниковому закону, а напряжение термоэдс определяется соответственным уменьшением электросопротивления. Это и проявляется в резком уменьшении коэффициента α в интервале 150–200 К.

Уменьшение величины α с увеличением содержания кобальта в решетке α -MnS указывает на то, что кобальт действует как донорная примесь, поскольку величина

термоэдс определяется суммарным эффектом двух типов носителей заряда, которые компенсируют друг друга. В твердом растворе $\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{S}$ число носителей, создаваемых кобальтом, становится преобладающим, поэтому величина и знак термоэдс могут быть обусловлены исключительно кобальтом. Возникновение донорных состояний в α -MnS при замещении марганца кобальтом, очевидно, связано с тем, что на d -оболочке катиона кобальта на два электрона больше, чем в марганце.

Наблюдаемая в твердом растворе $\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{S}$ металлическая проводимость в диапазоне 80–950 К может быть объяснена тем, что материал является сильнолегированным полупроводником, в котором наблюдается явление компенсации зарядов, создаваемых донорной и акцепторной примесями. Поэтому на зависимости электропроводности $\sigma(T)$ нет области примесной проводимости (из-за отсутствия переходов новых носителей заряда в зону проводимости) и ход зависимости $\sigma(T)$ подобен металлическому. Однако при высоких температурах (выше 950 К), когда начинается переход новых носителей заряда из валентной зоны в зону проводимости, зависимость $\sigma(T)$ принимает вид, характерный для полупроводника. Изменение знака $\alpha(T)$ для $\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{S}$ выше 870 К (рис. 3) также свидетельствует в пользу того, что при высоких температурах $\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{S}$ является полупроводником.

Таким образом, проведенные исследования электрических и термоэлектрических свойств системы $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ показали, что составы с $0 \leq x \leq 0.3$ являются полупроводниками с дырочным типом проводимости ($\alpha > 0$), в то время как состав с $x = 0.4$ имеет металлическую проводимость. В образцах с x до 0.3 в области $T \sim 600$ К наблюдается переход от примесной к собственной проводимости, а для $x = 0.4$ переход к собственной проводимости имеет место при $T > 950$ К.

Список литературы

- [1] Г.А. Петраковский, Л.И. Рябинкина, Г.М. Абрамова, А.Д. Балаев, Д.А. Балаев, А.Ф. Бовина. Письма в ЖЭТФ **72**, 99 (2000).
- [2] G.A. Petrakovskii, L.I. Ryabinkina, G.M. Abramova, N.I. Kiselev, D.A. Balaev, O.B. Romanova, G.I. Makovetskii, K.I. Janushkevich, A.I. Galyas, O.F. Demidenko. Phys. Met. Metallogr. **93**, 82 (2002).
- [3] Л.И. Рябинкина, О.Б. Романова, Г.А. Петраковский, Н.И. Киселев, Е. Шефер, Г.И. Маковецкий, К.И. Янушкевич, А.И. Галяс, О.Ф. Демиденко, Е.А. Мальцева. Сб. докл. Междунар. науч. конф. „Актуальные проблемы физики твердого тела“. Издат. центр БГУ, Минск (2005). Т. 1. С. 194.
- [4] Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. Энергоатомиздат, М. (1991). 1232 с.
- [5] У. Данлэп. Введение в физику полупроводников. ИЛ, М. (1959). 430 с.
- [6] H.H. Heikens, C.F. van Bruggen, C. Haas. J. Phys. Chem. Soc. **39**, 833 (1978).