

03

Кинетические свойства твердых растворов $Mn_{1-x}Gd_xSe$

© О.Б. Романова², С.С. Аплеснин^{1,2}, А.М. Харьков¹, В.В. Кретинин¹, А.М. Живулько³

¹ Сибирский государственный университет науки и технологии им. М.Ф. Решетнева, Красноярск, Россия

² Институт физики им. Л.В. Киренского — обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

³ ГО „НПЦ НАН Беларуси по материаловедению“, Минск, Беларусь

E-mail: rob@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 20 декабря 2017 г.)

В окончательной редакции 6 марта 2018 г.)

Представлены результаты кинетических исследований халькогенидов твердых растворов $Mn_{1-x}Gd_xSe$ при изменении концентрации замещения ($0 \leq x \leq 0.15$) в интервале температур 80–400 К. Найдено отличие знаков константы Холла и термо-ЭДС. Установлен электронный тип носителей тока из коэффициента Холла и гистерезис вольт-амперных характеристик, который объясняется существованием нанобластей с локальной электрической поляризацией. Обнаружены резкие экстремумы на температурной зависимости термо-ЭДС, вызванные расщеплением узкой $4f$ -подзоны кристаллическим полем.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований № 18-52-00009 Бел_а, государственного задания № 3.5743.2017/6.7.

DOI: 10.21883/FTT.2018.09.46379.353

1. Введение

Актуальность изучения халькогенидов вызвана возможностью их широкого применения в различных областях науки и техники — приборостроении, квантовой электронике, лазерной спектроскопии и т.д. Уникальность этих соединений заключается, прежде всего, в том, что в них реализуются разнообразие типов магнитного упорядочения и электрической проводимости. Исходный моноселенид марганца $MnSe$ является антиферромагнитным полупроводником p -типа [1]. Имеет гранецентрированную кубическую (ГЦК) кристаллическую структуру типа $NaCl$ в устойчивой α -модификации. Ширина запрещенной зоны E_g этих соединений (2.0–2.5 eV) [1], что стало определяющим в их выборе как основных материалов для электроники. Температура магнитного фазового перехода, определенная по данным нейтронографических исследований [2], для моноселенида марганца в кубической модификации составляет $T_N = 135$ К, а в гексагональной фазе $NiAs$ она совпадает с температурой структурного перехода $T_s = 272$ К [3]. В $MnSe$ обнаружена корреляция электрических, структурных и магнитных свойств и уменьшение сопротивления в магнитном поле в области перехода в магнитоупорядоченное состояние [4].

Катионное замещение ионов марганца переходными $3d$ -металлами (например: хрома и кобальта) и $4f$ -элементами приводит к появлению в твердых растворах новых физических свойств, не свойственных исходному соединению [5–8]. В случае замещения катионов марганца ионами редкоземельных элементов (Gd) образуются дополнительные обменные ферромагнитные

взаимодействия между ионами марганца в результате кинетического $s-d$ -взаимодействия и возникают вырожденные электронные состояния в d -оболочке, которые могут быть сняты ян-теллеровским взаимодействием или сильными электронными корреляциями и привести к локальной электрической поляризации. Если величина гибридизации $d_{xz}-d_{xz}$, $d_{yz}-d_{yz}$ -орбиталей меньше энергии расщепления, то проводимость можно регулировать внешним электрическим полем. Этот эффект, вероятнее всего, будет проявляться при измерении вольт-амперных характеристик (ВАХ). В результате электронного допирования меняется не только магнитная структура, но и знак основных носителей тока.

Исследование кинетических свойств в полупроводниковых материалах является важным средством получения информации не только о структуре энергетического спектра носителей тока, но и их взаимодействия с кристаллической решеткой [9]. Известно, что термо-ЭДС является чувствительным кинетическим свойством материала. В халькогенидах трехвалентных редкоземельных элементов в большинстве случаев обнаружено несовпадение знаков дифференциальной термо-ЭДС и константы Холла, которое объясняется механизмом рассеяния носителей тока и энергетической структурой зоны Бриллюэна. Конкуренция этих двух составляющих и приводит к несовпадению знаков [10].

Цель данной работы заключалась в изучении влияния электронного допирования на электронную структуру и кинетические свойства синтезированных халькогенидов твердых растворов системы $Mn_{1-x}Gd_xSe$ и установить корреляцию константы Холла и коэффициента термо-ЭДС.

2. Синтез образцов и методы измерений

Твердые растворы $Mn_{1-x}Gd_xSe$ ($0 \leq x \leq 0.15$) получены методом твердофазной реакции из порошков исходных соединений в вакуумированных кварцевых ампулах в однозонной печи сопротивления, описанным в работах [11,12].

Определение фазового состава и кристаллической структуры образцов $Mn_{1-x}Gd_xSe$ проведено при 300 К на рентгеновской установке ДРОН-3 с использованием $Cu K\alpha$ -излучения. Удельное электросопротивление, ВАХ, термо-ЭДС измерены на образцах $Mn_{1-x}Gd_xSe$ с $x = 0.05$ и 0.15 в виде параллелепипедов с размерами $5.00 \times 3.00 \times 8.00 \text{ mm}^3$. Электрические измерения на постоянном токе проводились четырехконтактным методом в области температур 80–500 К. Использовались серебряные контакты, нанесенные в виде полосок на одну из поверхностей образца с расстоянием между ними 1 мм. Измерение ВАХ проводилось за 100 с и нагрев образца не превышал одного градуса. Термо-ЭДС измерена двухконтактным методом при разности температур $\sim 4\text{--}8 \text{ K}$ между контактами. Измерения коэффициента Холла проводились по классической методике, при которой образцы были снабжены парой токовых контактов и парой потенциальных холловских зондов в форме креста. В процессе эксперимента были учтены вклады паразитных ЭДС, возникающие вследствие побочных гальваномагнитных и термомагнитных эффектов.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Согласно данным рентгеноструктурного анализа все рефлексы на рентгенограмме (рис. 1) для составов с $x = 0.05$ и 0.15 в твердом растворе $Mn_{1-x}Gd_xSe$ принадлежат гранцентрированной кубической решетке (ГЦК) типа NaCl пространственной группы $Fm\bar{3}m$. Параметр элементарной ячейки с ростом концентрации замещения возрастает от $a = 0.5460 \text{ nm}$ для $x = 0.05$ до $a = 0.5495 \text{ nm}$ для $x = 0.15$.

Синтезированные соединения $Mn_{1-x}Gd_xSe$ с концентрацией ($0 \leq x \leq 0.15$) являются антиферромагнетиками [13]. С ростом концентрации замещения наблюдается уменьшение температуры Нееля ($T_N = 134 \text{ K}$ для исходного MnSe до $T_N = 90 \text{ K}$ для $x = 0.15$) и парамагнитной температуры Кюри ($\Theta_p = -350 \text{ K}$ для исходного MnSe до $\Theta_p = -90 \text{ K}$ для $x = 0.15$) по абсолютному значению, свидетельствующим об образовании ферромагнитного обмена. Эффективный магнитный момент увеличивается от $5.9 \mu_B$ для MnSe до $6.29 \mu_B$ для $x = 0.15$. При электронном допировании вклад в магнитный момент дают ионы марганца с мультиплетами, обладающими орбитальным моментом. Например, снятие вырождения в t_{2g} подсистеме индуцирует орбитальный магнитный момент

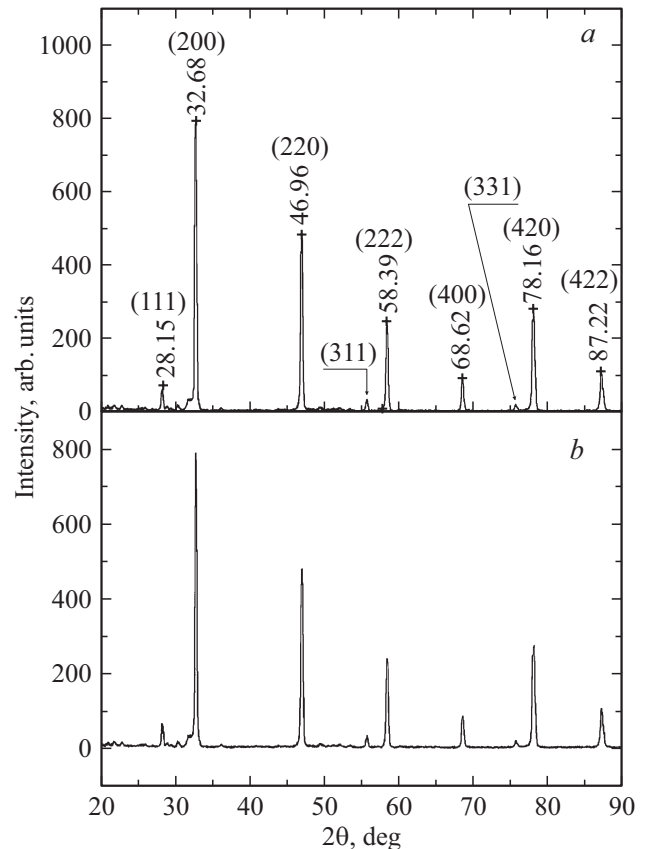


Рис. 1. Рентгенограммы образцов $Mn_{1-x}Gd_xSe$ с составами $x = 0.05$ (a) и 0.15 (b).

и приводит к анизотропному распределению электронной плотности и к анизотропии проводимости. Переключение токовых каналов среди гибридизированных d_{xz} - d_{yz} , d_{yz} - d_{yz} можно проводить внешним электрическим полем. Этот эффект проявляется в термоэлектрических свойствах твердого раствора $Mn_{1-x}Gd_xSe$.

Электронное допирование существенным образом влияет на проводящие и термоэлектрические свойства. Обнаружено изменение типа проводимости и величины электросопротивления. На рис. 2 представлены температурные зависимости удельного электросопротивления для составов $x = 0.05, 0.15$. Следует отметить, что даже при небольших концентрациях замещения ионов марганца ионами гадолиния наблюдается увеличение значения удельного электросопротивления по сравнению с электросопротивлением исходных образцов MnSe [4]. Поведение температурной зависимости удельного электросопротивления характерно для полупроводникового типа проводимости с энергией активации, определенной по наклону прямолинейной части зависимости $\log \rho(1/T)$, уменьшающейся с ростом концентрации от $\Delta E = 0.54 \text{ eV}$ ($x = 0.05$) до $\Delta E = 0.33 \text{ eV}$ ($x = 0.15$), в определенном интервале температур 290–400 К. Поведение удельного электросопротивления с ростом температуры указывает на металлический тип проводимости

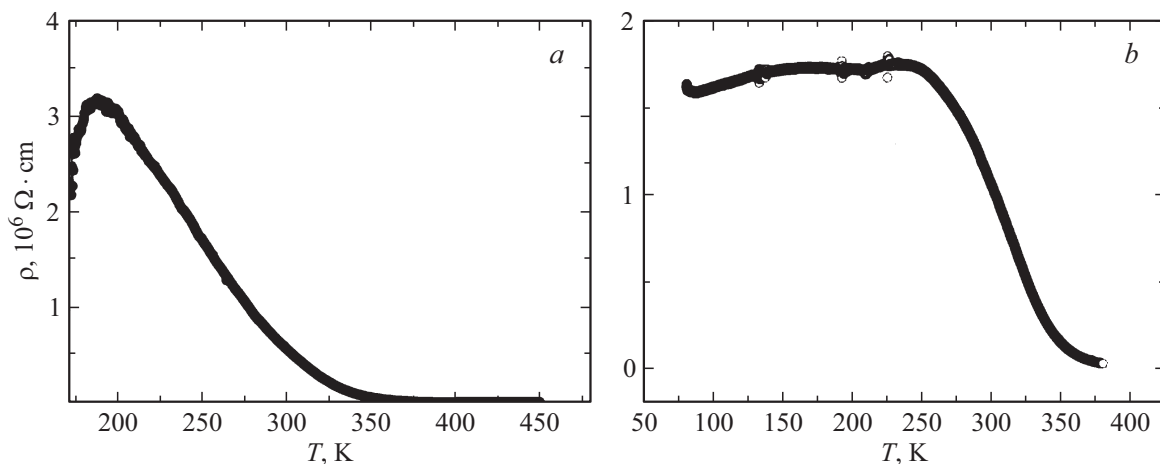


Рис. 2. Температурные зависимости электросопротивления в нулевом магнитном поле образцов $Mn_{1-x}Gd_xSe$ с $x = 0.05$ (a) и 0.15 (b).

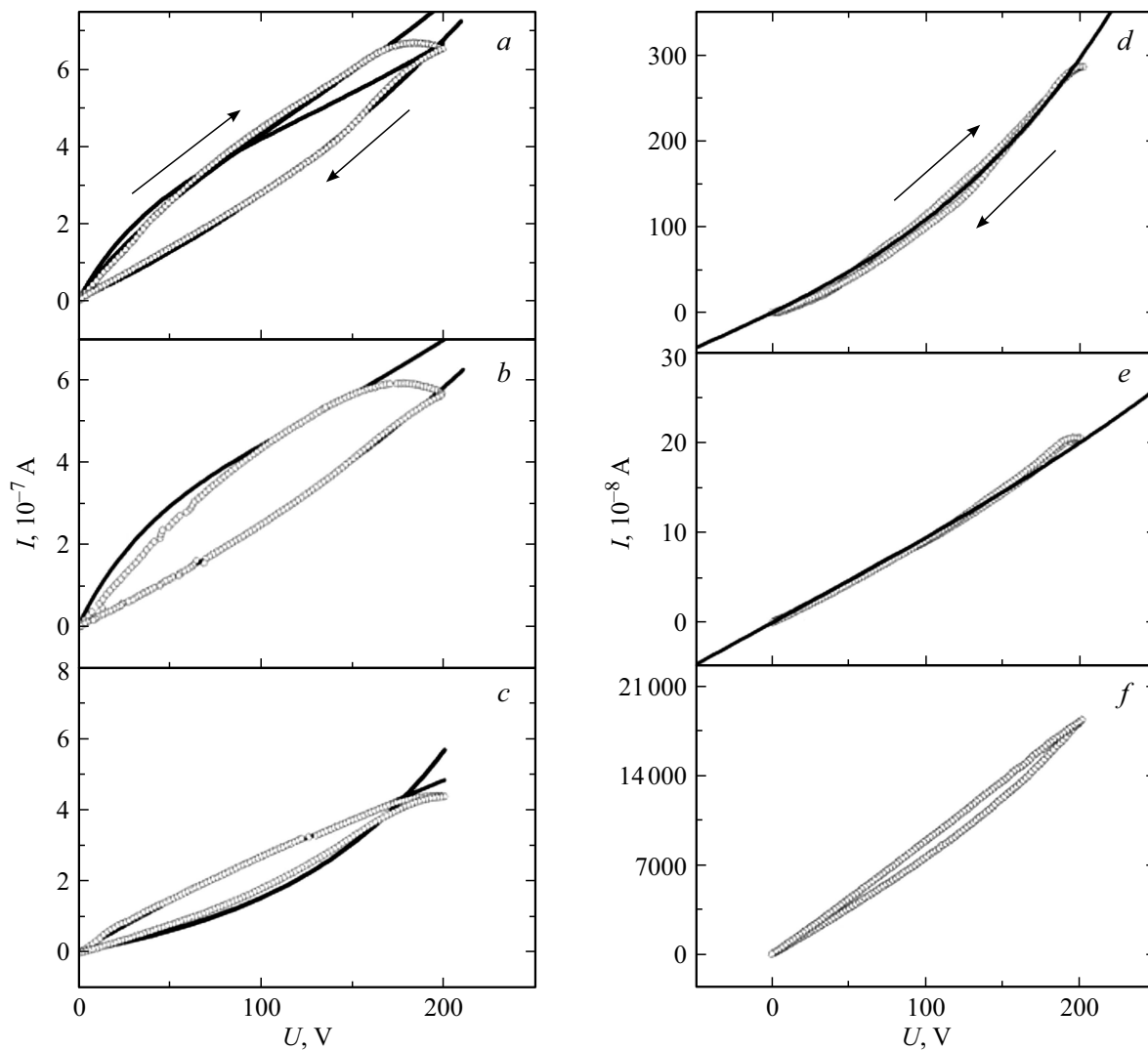


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики, измеренные в нулевом магнитном поле для образца $Mn_{0.95}Gd_{0.05}Se$ при $T = 120$ (a), 160 (b), 360 К (c) и для образца $Mn_{0.85}Gd_{0.15}Se$ при $T = 80$ (d), $T = 200$ (e), $T = 350$ К (f). Линиями представлена функциональная зависимость (1).

в области $T < 250$ К для концентрации $x = 0.15$ и $T < 190$ К для $x = 0.05$, который сменяется полупроводниковым типом при дальнейшем нагревании. Изменения, наблюдающиеся на температурной зависимости сопротивления, коррелируют с данными по константе Холла и вызваны сдвигом химпотенциала относительно $4f$ -уровня.

Наличие неоднородных электронных состояний определим из ВАХ. На рис. 3 представлены ВАХ поликристаллических образцов системы $Mn_{1-x}Gd_xSe$ для составов $x = 0.05$ (a-c), 0.15 (d-f) соответственно. Образцы измерены в интервале температур 80–400 К. Для образцов с малой концентрацией замещения $x = 0.05$ наблюдается гистерезис ВАХ в широком интервале температур 80–360 К. Небольшой гистерезис ВАХ наблюдается и для $x = 0.15$, но только при $T > 300$ К. С ростом напряжения ток монотонно возрастает и в области $U > 100$ В наблюдается точка перегиба в зависимости $I(U)$ для двух концентраций, которая с увеличением температуры исчезает.

Знак основных носителей заряда, их подвижность определим из константы Холла. На рис. 4, a и b представлены температурные зависимости коэффициента Холла системы $Mn_{1-x}Gd_xSe$ с концентрацией замещения $x = 0.05$ и 0.15 соответственно. Общей закономерностью зависимостей $R_H(T)$ является переход от электропроводности дырочного типа, свойственного для моноселенида марганца [4], к электронному с увеличением концентрации ионов гадолиния. Для состава с $x = 0.05$ константа Холла отрицательна во всем температурном интервале с ярко выраженным минимумом R_H при $T = 200$ К, где плотность электронов на уровне химпотенциала достигает минимума (рис. 4, a). В этой области температур электроны обладают низкой подвижностью, резкий рост которой наблюдается выше комнатной температуры (вставка к рис. 4, a). С ростом концентрации ионов гадолиния температура минимума константы Холла сдвигается в область высоких температур до 320 К (рис. 4, b). Подвижность электронов для состава с $x = 0.15$ начинает увеличиваться выше 200 К (вставка к рис. 4, b). При малой концентрации ионов гадолиния $x = 0.05$ проводимость осуществляется по примесным электронным состояниям. Перенос электронов реализуется путем термически активированных перескоков с энергией активации, в нашем случае, вычисленной из температурной зависимости подвижности и принимающих значения $E_a = 0.03$ eV в области температур 180–230 К и $E_a = 0.13$ eV в области температур 270–360 К. Проводимость по примесям осуществляется как беспорядочный диффузионный процесс, и подвижность определяется выражением [10]: $\mu = \mu_0 \exp(-E_a/k_0T)$, где $\mu_0 = \frac{ea^2v}{k_0T}$, v -частота перескоков, равная частоте фононов ($\sim 10^{13}$ Hz), a — расстояние между донорами. При увеличении концентрации примеси (гадолиния) до $x = 0.15$ наблюдается постепен-

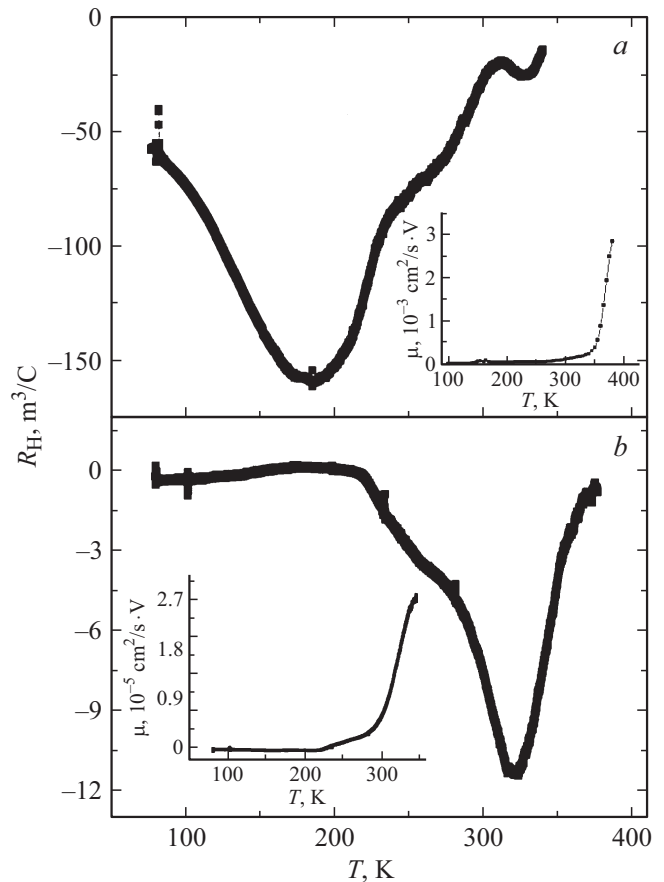


Рис. 4. Температурные зависимости постоянной Холла образцов $Mn_{1-x}Gd_xSe$ с концентрацией $x = 0.05$ (a) и 0.15 (b). На вставке: температурные зависимости подвижности для этих же образцов.

ный переход от проводимости по примесям к зонной проводимости с энергией активации $E_a = 0.3$ eV.

Исследование термо-ЭДС позволяет глубже понять электронные процессы, происходящие в исследуемой полупроводниковой системе $Mn_{1-x}Gd_xSe$. На рис. 5 изображены температурные зависимости термо-ЭДС. Для двух составов наблюдается резкое увеличение термо-ЭДС и максимум по абсолютной величине при $T = 335$ К для $x = 0.05$ и $T = 273$ К для $x = 0.15$. Эти особенности обусловлены расщеплением $4f$ -уровня кристаллическим полем. Величина расщепления составляет $\Delta E = 50-70$ meV. Химпотенциал находится в окрестности энергии $4f$ -уровня и вклад в кинетические коэффициенты обусловлен электронной плотностью состояний в интервале энергий $\frac{\partial f(E)}{\partial T} \approx 2T$. Нагревание индуцирует электронные переходы между $4f$ -подуровнями и разность температур на концах образца приводит к смещению химпотенциала на одной стороне образца и соответственно к разности концентрации носителей тока. Смена знака термо-ЭДС при 373 К для $x = 0.05$ и при 298 К для $x = 0.15$ и отличие от температурного поведения константы Холла связано с увлечением

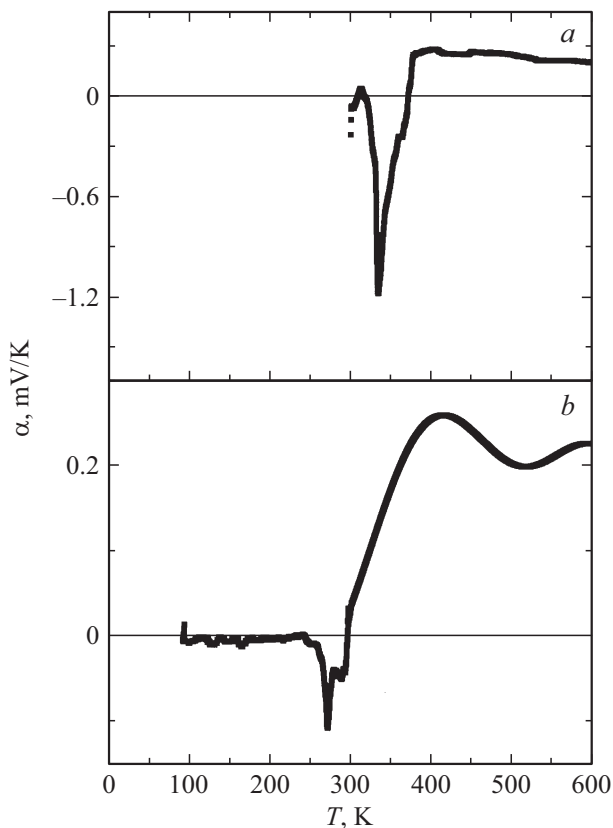


Рис. 5. Температурная зависимость коэффициента термо-ЭДС для образцов $\text{Mn}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Se}$ с $x = 0.05$ (а) и 0.15 (б).

электронов фононами. С увеличением концентрации ионов гадолиния ширина $4f$ -подзоны растет, разность электронных плотностей в окрестности химпотенциала уменьшается, и термоэлектрическая эффективность падает на порядок.

4. Модель

Для объяснения экспериментальных результатов предположим, что электрон с иона гадолиния переходит в $3d$ -зону ближайших ионов марганца, тем самым индуцирует орбитальное вырождение, которое снимается в результате сильных электронных корреляций [14] и приводит к различным типам орбитального упорядочения или орбитального стекла [15,16]. Электрическая поляризация может быть обусловлена нецентросимметричным перекрытием электронных $3d$ - и $5d$ -орбиталей или $4f$ -орбиталей в направлении занятой орбитали. Таким образом, в нанобласти, в которой ион гадолиния окружен только ближайшими ионами марганца, локальная симметрия понижается и индуцируется электрическая поляризация.

Наличие гистерезиса в ВАХ обусловлено существованием полярных областей, поляризация которых хаотически распределена в твердых растворах $\text{Mn}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Se}$. С ростом температуры начинают поворачиваться поляр-

ные области, поляризация которых направлена перпендикулярно току, что и приводит к увеличению концентрации n_1, n_2 (таблица) с температурой. Результирующее поле внутри образца уменьшается $E = E_0 - \frac{P}{\epsilon_0}$, сопротивление растет. Концентрацию полярных областей обозначим как n_1, n_2 . Зависимость тока от напряжения представим в виде

$$I = I_{01} \left(\exp\left(n_1 \frac{eU}{kT}\right) - 1 \right) - I_{02} \left(\exp\left(-n_2 \frac{eU}{kT}\right) - 1 \right), \quad (1)$$

где токи $I_{01,02}$ меняются в пределах $(0.25-0.44) \cdot 10^{-7}$ А, n_1, n_2 — подгоночные параметры. На рис. 3 функциональная зависимость $I(U)$ хорошо описывает экспериментальные данные. Нанобласти образуют стекло с вырожденными состояниями по электрическому дипольному моменту. Концентрация кластеров с противоположным направлением поляризации резко уменьшается. Подгоночные параметры для ВАХ представлены в таблице. Электронная плотность состояний меняется, что объясняется поворотом векторов поляризации и увеличением концентрации кластеров n_1, n_2 [17]. Для состава с $x = 0.15$ ВАХ описывается функцией (1) с одинаковыми концентрациями кластеров n_1, n_2 , значения которых меняются с температурой.

Качественную оценку максимумов термо-ЭДС (S) по абсолютной величине получим с использованием формулы Кубо–Гринвуда [18]:

$$S = \frac{1}{eT} \frac{L_{12}}{L_{11}} = \frac{eL^{12}}{T\sigma}, \quad (2)$$

$$L^{12} = \int \partial w \left(-\frac{\partial f(w)}{\partial w} \right) g^2(w) w, \quad (3)$$

где e — заряд электрона, T — температура, σ — проводимость, g — плотность состояний, f — функция Ферми. Электронную плотность состояний $4f$ -подзоны представим в виде двух максимумов, изображенных на рис. 6. Рассмотрим два случая, химпотенциал находится в квазищели и ниже плотности электронных состояний. Вычисленные температурные зависимости термо-ЭДС имеют резкий минимум. Температура минимума

Подгоночные параметры для вольт-амперной характеристики $\text{Gd}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{Se}$

T, K	I_{01}	n_1	I_{02}	n_2
360	0.36	0.9	0.27	2.58
	0.66	4	0.26	4.8
160	0.36	0.54	0.27	4
	0.44	0.65	0.025	1.4
120	0.35	0.5	0.25	2.5
	0.45	0.5		0

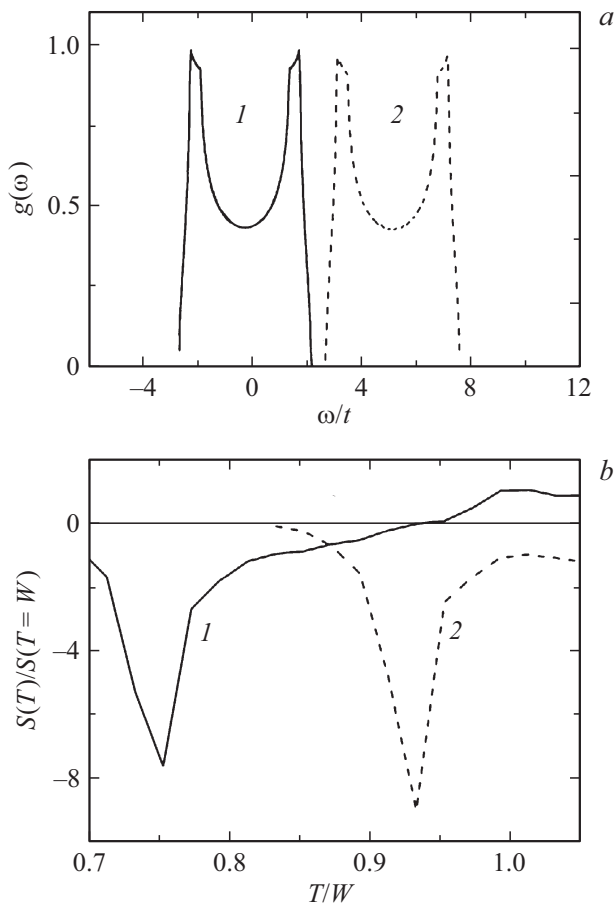


Рис. 6. *a* — затравочная плотность электронных состояний, расположенных на уровне химпотенциала (1) и выше (2). *b* — относительная величина термо-ЭДС $S(T)/S(T = W)$, где W — ширина $4f$ -подзоны от нормированной температуры T/W для двух значений плотности состояний (1) и (2).

термо-ЭДС сдвигается к низким температурам при смещении химпотенциала в область примесной подзоны. С увеличением концентрации замещения x , химический потенциал сдвигается относительно f -уровня. И при $x = 0.05$ $4f$ -подзона расположена выше химпотенциала, а для $x = 0.15$ подзона расширяется и химпотенциал попадает в квазищель.

5. Заключение

Таким образом, проведено исследование кинетических свойств твердых растворов $Mn_{1-x}Gd_xSe$ в зависимости от концентрации и температуры. В результате электронного допирования халькогенидов марганца установлена смена типа проводимости с туннельного на активационный с ростом температуры, которая сопровождается увеличением подвижности носителей тока. Обнаруженные точки перегиба и гистерезис в вольт-амперной характеристике объясняются наличием полярных областей, поляризация которых хаотически распределена в исследуемых твердых растворах $Mn_{1-x}Gd_xSe$.

Представлены подгоночные параметры концентрации кластеров, величина которых меняется с температурой. Общей закономерностью температурных зависимостей константы Холла является переход от электропроводности дырочного типа, свойственного для исходного моноселенида марганца, к электронному с увеличением концентрации ионов гадолиния. Найдено отличие знаков термо-ЭДС и константы Холла выше комнатной температуры, связанное с увлечением электронов фононами. Обнаружены резкие максимумы величин термо-ЭДС, индуцированные расщеплением $4f$ -подзоны ионов гадолиния кристаллическим полем. Проведена качественная оценка максимумов термо-ЭДС с использованием формулы Кубо—Гринвуда.

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. *ФТТ* **24**, 2753 (1982).
- [3] J.B.C. Efreem, D'Sa, P.A. Bhobe, K.R. Priolkar, A. Das, P.S.R. Krishna, P.R. Sarode, R.B. Prabhu. *J. Phys.* **63**, 227 (2004).
- [4] С.С. Аплеснин, Л.И. Рябинкина, О.Б. Романова, Д.А. Балаев, О.Ф. Демиденко, К.И. Янушкевич, Н.С. Мирошниченко. *ФТТ* **49**, 1984 (2007).
- [5] С.С. Аплеснин, О.Б. Романова, К.И. Янушкевич, О.Ф. Демиденко. Магнитные фазовые переходы и кинетические свойства халькогенидов $3d$ -металлов. Сиб. гос. аэрокосм. ун-т. Красноярск (2017). 208 с.
- [6] С.С. Аплеснин, М.Н. Ситников. *ФТТ* **58**, 1112 (2016).
- [7] А.И. Галяс, О.Ф. Демиденко, Г.И. Маковецкий, К.И. Янушкевич, Л.И. Рябинкина, О.Б. Романова. *ФТТ* **52**, 639 (2010).
- [8] S.S. Aplesnin, M.N. Sitnikov, O.B. Romanova, V.V. Sokolov. *Phys. Status Solidi B* **253**, 1771 (2016).
- [9] Б.М. Аскеров. Кинетические эффекты в полупроводниках. Наука, Л. (1970). 303 с.
- [10] А.В. Голубков, Е.В. Гончаров, В.П. Жузе, Г.М. Логинов, В.М. Сергеева, И.А. Смирнов. Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов. Наука, Л. (1973). 302 с.
- [11] S. Aplesnin, A. Galyas, O. Demidenko, G. Makovetskii, A. Panasevich, K. Yanushkevich. *Acta Phys. Pol. A* **127**, 371 (2015).
- [12] О.Б. Романова, С.С. Аплеснин, А.М. Харьков, А.Н. Масюгин, К.И. Янушкевич. *ФТТ* **59**, 1290 (2017).
- [13] С.С. Аплеснин, М.Н. Ситников, А.М. Панасевич, А.И. Галяс, О.Ф. Демиденко, К.И. Янушкевич. *Изв. РАН. Сер. физ.* **80**, 1472 (2016).
- [14] S.S. Aplesnin, L.I. Ryabinkina, G.M. Abramova, O.B. Romanova, A.M. Vorotynov, D.A. Velikanov, N.I. Kiselev, A.D. Balaev. *Phys. Rev. B* **71**, 125204 (2005).
- [15] Y. Ren, T.T.M. Palstra, D.I. Khomskii, E. Pellegrin, A.A. Nugroho, A. A. Menovsky, G.A. Sawatzky. *Lett. Nature* **396**, 441 (1998).
- [16] P. Khalifah, R. Osborn, Q. Huanq, H.W. Zandbergen, R. Jin, Y. Liu, D. Mandrus, R.J. Cava. *Science* **297**, 2237 (2002).
- [17] J.-S. Zhou, J.B. Goodenough. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 247202 (2006).
- [18] K. Nagai, T. Momoi, K. Kubo. *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 1837 (2000).

Редактор Д.В. Жуманов