

03

Влияние электронного и дырочного допирования на транспортные характеристики халькогенидных систем

© О.Б. Романова¹, С.С. Аплеснин^{1,2}, Л.В. Удод^{1,2}

¹ Институт физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

² Сибирский государственный университет науки и технологий им. М.Ф. Решетнева, Красноярск, Россия

E-mail: rob@iph.krasn.ru

Поступила в Редакцию 24 декабря 2020 г.

В окончательной редакции 24 декабря 2020 г.

Принята к публикации 19 января 2021 г.

Проведены исследования электрических свойств и эффекта Холла в полупроводниковых соединениях $\text{Ag}_{0.01}\text{Mn}_{0.99}\text{S}$ и $\text{Tm}_{0.01}\text{Mn}_{0.99}\text{S}$ в интервале температур 80–400 К в магнитном поле 12 кОе. Установлен механизм проводимости, зависящий от типа допирования и концентрации из вольт-амперных характеристик. При замещении марганца серебром найден моттовский тип, а замещение тулием вызывает омическую проводимость. Из константы Холла найдена подвижность и тип носителей заряда.

Ключевые слова: полупроводники, проводимость, константа Холла, подвижность.

DOI: 10.21883/FTT.2021.05.50808.269

1. Введение

Исследование электронных явлений и механизма проводимости в неупорядоченных системах занимают одно из центральных мест в физике конденсированного состояния. Оно обусловлено, как правило, практической важностью использования таких систем, так и внутренней логикой развития физики. В настоящее время интенсивно исследуются халькогениды европия [1,2], селениды CdCr_2Se_4 , HgCr_2Se_4 [3–5], топологические изоляторы Bi_2X_3 ($X = \text{Se}, \text{Te}$) [6] и сульфиды марганца $\text{Me}_x\text{Mn}_{1-x}$ ($\text{Me} — 3d$ - и $4f$ -элементы), синтезированные на основе моносulfида марганца [7–9], в которых влияние магнитного порядка и допирования на транспортные свойства проявляется в виде магниторезистивного и гальваномагнитного эффектов, а также перехода металл–диэлектрик.

Нестехиометрия в магнитном полупроводнике α -MnS приводит к существенному изменению транспортных и электрических свойств. Моносulfид марганца является антиферромагнетиком со вторым типом упорядочения на гранцентрированной кубической решетке (ГЦК) с температурой Нееля $T_N = 150$ К и имеет полупроводниковый характер проводимости [10]. Согласно холловским измерениям носителями тока в области температур $T < 450$ К являются дырки (p -типа) локализованные на $3d$ -уровнях иона марганца и характеризуется низкими значениями подвижности носителей тока [11,12]. Интерес к моносulfиду марганца возрос, благодаря обнаружению в нем эффекта магнитосопротивления, который порядка величины -12% наблюдался в плоскости (111)

α -MnS, в то время как для плоскости (100) преобладающим являлось положительное значение магнитосопротивления при температурах выше T_N в магнитном поле 10 кОе [13]. Величина магниторезистивного эффекта значительно увеличилась, при допировании этой системы $3d$ -металлами и редкоземельными элементами [14,15].

В электрически неоднородных полупроводниках проводимость определяется рассеянием носителей тока в матрице на заряженных примесях, так и перескоковым механизмом по примесным состояниям. При достаточных больших концентрациях, когда толщина потенциального барьера между областями с повышенной подвижностью, сравнима со средним пробегом носителей тока, проводимость будет реализоваться по двум каналами и имеет нелинейный характер [16]. В системе $\text{Me}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ с концентрацией $X = 0.01$ замещение марганца трехвалентным ионом тулия приведет к электронному допированию t_{2g} -оболочки, а замещение одновалентным ионом серебра к дырочному допированию с образованием трехвалентных ионов марганца и к вырождению t_{2g} и e_g орбиталей, что индуцирует локальные ян-теллеровские эффекты. При малых концентрациях появится дополнительный вклад в рассеяние носителей тока на локальных деформациях решетки, и как следствие изменение типа проводимости и характера подвижности.

В связи с этим, целью настоящей работы являлось установить влияние корреляции примесных состояний на механизм проводимости, подвижность и тип носителей тока при электронном и дырочном допировании в системе моносulfида марганца.

2. Методика измерений

Твердые растворы $\text{Ag}_{0.01}\text{Mn}_{0.99}\text{S}$ и $\text{Tm}_{0.01}\text{Mn}_{0.99}\text{S}$ были синтезированы кристаллизацией из расплава полученных порошковых сульфидов в стеклоуглеродных тиглях и кварцевом реакторе [16,17]. Рентгеноструктурный анализ (РСА) был выполнен на рентгеновской установке ДРОН-3 с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения при $T = 300$ К.

Влияние электронного и дырочного допирования на транспортные характеристики определялось из вольт-амперных характеристик (ВАХ), измеренных при фиксированных температурах четырехконтактным методом, на образцах в виде параллелепипедов с индиевыми омическими контактами. Измерение холловского напряжения проводилось на постоянном токе в интервале температур 100–400 К в магнитном поле 12 кОе. При измерении были учтены вклады паразитных эдс, возникающих вследствие побочных гальваномагнитных и термомагнитных эффектов, а также неэквивалентность в расположении холловских зондов путем измерения в нулевом магнитном поле.

3. Результаты измерений и обсуждение

Согласно результатам рентгеноструктурного анализа образцы $\text{Ag}_{0.01}\text{Mn}_{0.99}\text{S}$ и $\text{Tm}_{0.01}\text{Mn}_{0.99}\text{S}$ являются однофазными поликристаллическими соединениями, которые имеют гранецентрированную кубическую структуру типа NaCl, характерную для моносульфида марганца [18]. С увеличением степени катионного замещения (x) параметр элементарной ячейки а незначительно увеличивается в соответствии с возрастанием ионного радиуса замещающего элемента ($r = 0.083$ нм для Mn, $r = 0.113$ нм для Ag и $r = 0.117$ нм для Tm). Результаты

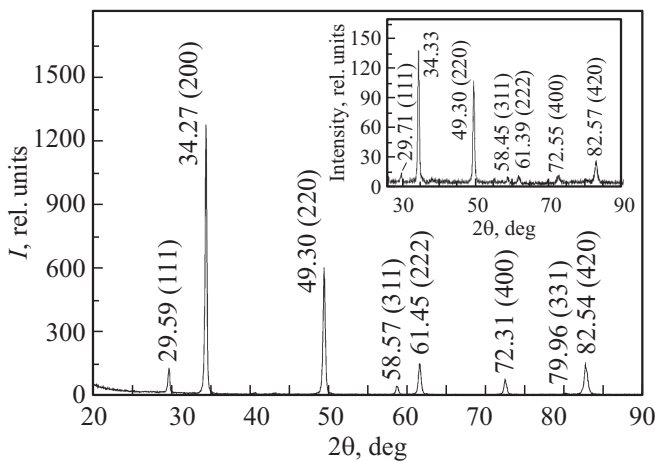


Рис. 1. Результаты рентгеноструктурного анализа твердых растворов $\text{Ag}_{0.01}\text{Mn}_{0.99}\text{S}$ при 300 К. На вставке: рентгенограмма для образца $\text{Tm}_{0.01}\text{Mn}_{0.99}\text{S}$.

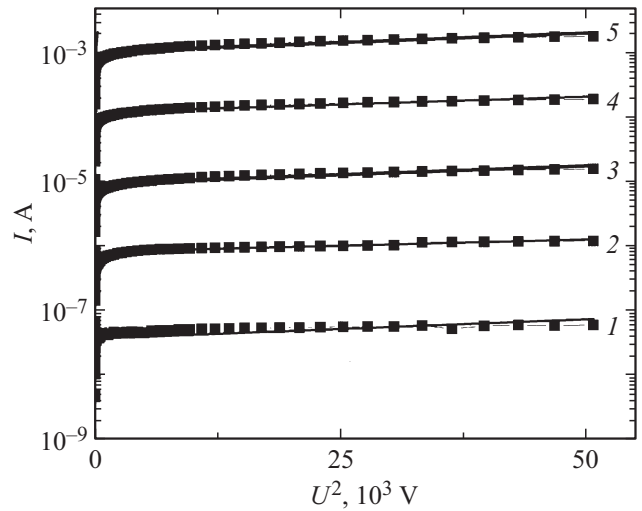


Рис. 2. Вольт-амперная характеристика измеренная при $T = 100$ (1), 140 (2), 200 (3), 280 (4), 360 К (5) для образца $\text{Ag}_{0.01}\text{Mn}_{0.99}\text{S}$.

рентгеноструктурного анализа для этих систем представлены на рис. 1.

Анализ вольт-амперных характеристик (ВАХ) исследуемых образцов $\text{Ag}_{0.01}\text{Mn}_{0.99}\text{S}$ и $\text{Tm}_{0.01}\text{Mn}_{0.99}\text{S}$ проведен на основе механизма Пула–Френкеля, Мотта и закона Ома. На рис. 2 представлены зависимости тока (I) от квадрата напряжения (U) для температур (100, 140, 200, 280 и 360 К). Анализ угла наклона кривых $I(U^2)$ представленных на рис. 2 позволил установить наличие линейных областей во всем интервале напряжений при температурах выше 100 К. Линейность этих зависимостей указывает на преобладающий вклад токов, ограниченных пространственным зарядом [19], который описывается квадратичным законом Мотта. Экспериментальные данные ВАХ для системы $\text{Ag}_{0.01}\text{Mn}_{0.99}$ удовлетворительно описываются уравнением (1), а проводимость законом Мотта [20]:

$$j = 9/8\tau_{\mu}\sigma_{0}\mu U^2/L^3, \quad (1)$$

где j — плотность тока, τ_{μ} — максвелловское время релаксации, σ_0 — электропроводность в объеме материала в отсутствии инжекции носителей тока, μ — подвижность носителей тока, U — приложенное напряжение, L — толщина образца. Механизм проводимости в $\text{Ag}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ зависит от концентрации замещения. Так для $x = 0.05$ выполняется закон Ома, ВАХ имеет линейный вид [17].

Электронное допирование качественно меняет механизм проводимости. На рис. 3 представлена ВАХ твердого раствора $\text{Tm}_{0.01}\text{Mn}_{0.99}\text{S}$ в логарифмическом масштабе в области температур 120–280 К. В этом интервале температур зависимость силы тока от напряжения имеет линейный характер. Из наклона кривых, который не превышал единицу, установлен омический

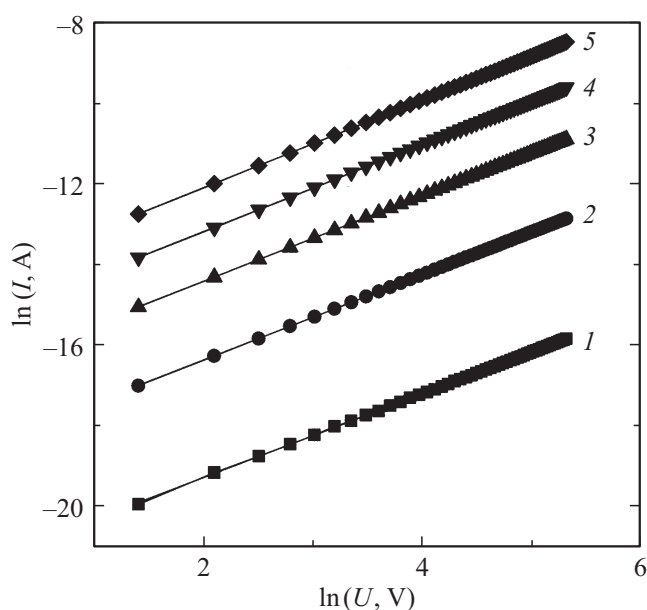


Рис. 3. Вольт-амперная характеристика в логарифмическом масштабе для поликристалла $Tm_{0.01}Mn_{0.99}S$ при $T = 120$ (1), 160 (2), 200 (3), 240 (4), 280 К (5).

механизм проводимости для этой системы. Для больших концентраций $x > 0.05$ в системе $Tm_xMn_{1-x}S$ ВАХ является нелинейной [16]. Вид вольт-амперных характеристик, полученных при различных температурах, существенно не меняется. Увеличение проводимости вызвано ростом концентрации и подвижности носителей тока.

Тип носителей тока и их подвижность в результате электронного (Tm) и дырочного (Ag) допирования найдем из исследования гальваномагнитных свойств. При $T < 450$ К в моносulfиде марганца основными носителями тока являются дырки с подвижностью $0.065 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ при $T = 435$ К [11]. Выше 450 К носителями становятся электроны. На рис. 4, *a, b* представлены температурные зависимости константы Холла (R_H) для $Ag_{0.01}Mn_{0.99}S$ и $Tm_{0.01}Mn_{0.99}S$ соответственно. Вид кривых $R_H(T)$ зависит от типа замещающего элемента. В исследуемых нами системах, как и в исходном моносulfиде марганца, наблюдается смена знака основных носителей тока по температуре. В области низких температур при $T < 95$ К для системы $Ag_{0.01}Mn_{0.99}S$ и при $T < 100$ К для $Tm_{0.01}Mn_{0.99}S$ преобладает дырочный тип носителей тока. В этой области температур, согласно литературным данным [21] наблюдается сжатие решетки исходной матрицы моносulfиде марганца, которое сопровождается ромбоэдрическим искажением, что подтверждается данными коэффициента теплового расширения решетки.

В системе $Ag_{0.01}Mn_{0.99}S$ при замещении марганца серебром R_H меняет знак в интервале температур 95–125 К и выше 350 К, имеет широкий максимум в области 240–300 К (рис. 4, *a*). На рис. 5, *a* показано,

что выше 200 К подвижность основных носителей тока дырочного типа резко возрастает и проходит через максимум при 250 К.

Уменьшение константы Холла на два порядка по сравнению с $Ag_{0.01}Mn_{0.99}S$ обнаружено в результате электронного допирования в $Tm_{0.01}Mn_{0.99}S$ и представлено на рис. 4, *b*. В области магнитного фазового перехода ($T_N = 172$ К) для $Tm_{0.01}Mn_{0.99}S$, постоянная Холла принимает отрицательные значения и наблюдается небольшое увеличение подвижности носителей тока (рис. 5, *b*). При нагревании выше 200 К подвижность растет и достигает максимального значения выше комнатной температуры. Еще одна смена знака R_H с отрицательного на положительный наблюдается в окрестности 360 К.

Из исследований гальваномагнитных свойств твердых растворов $Tm_{0.01}Mn_{0.99}S$ и $Ag_{0.01}Mn_{0.99}S$ следует, что замещение катионов Mn^{+2} ионами Ag^{+1} и Tm^{+3} приводит к появлению в этих веществах двух типов носителей тока: дырок и электронов. Эти соединения можно отнести к полупроводникам со смешанным типом проводимости.

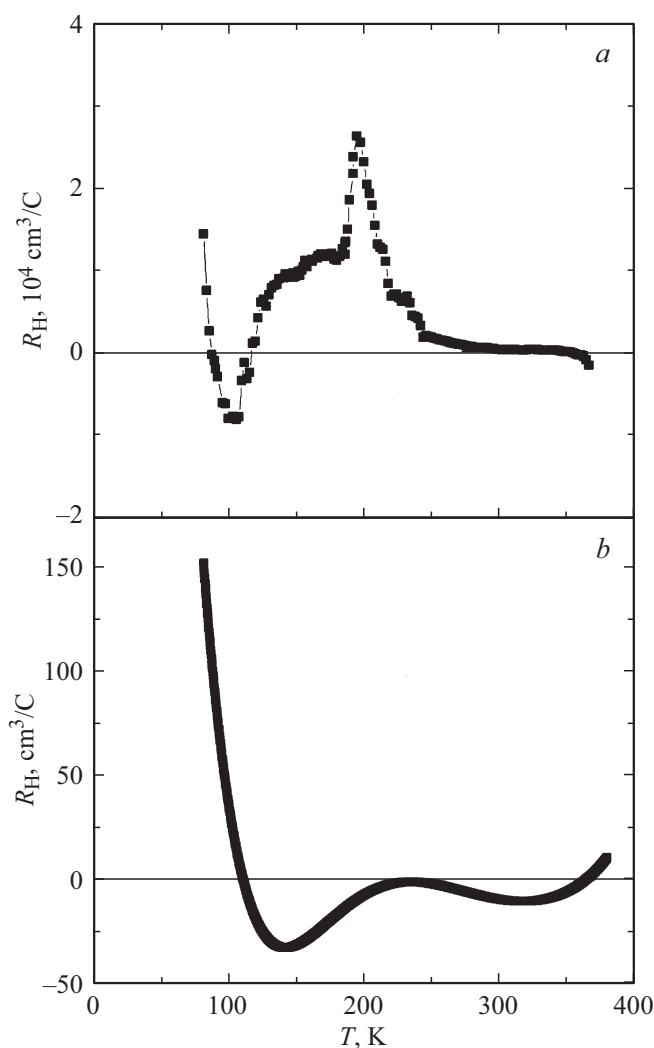


Рис. 4. Температурные зависимости коэффициента Холла для $Ag_{0.01}Mn_{0.99}S$ (*a*) и $Tm_{0.01}Mn_{0.99}S$ (*b*).

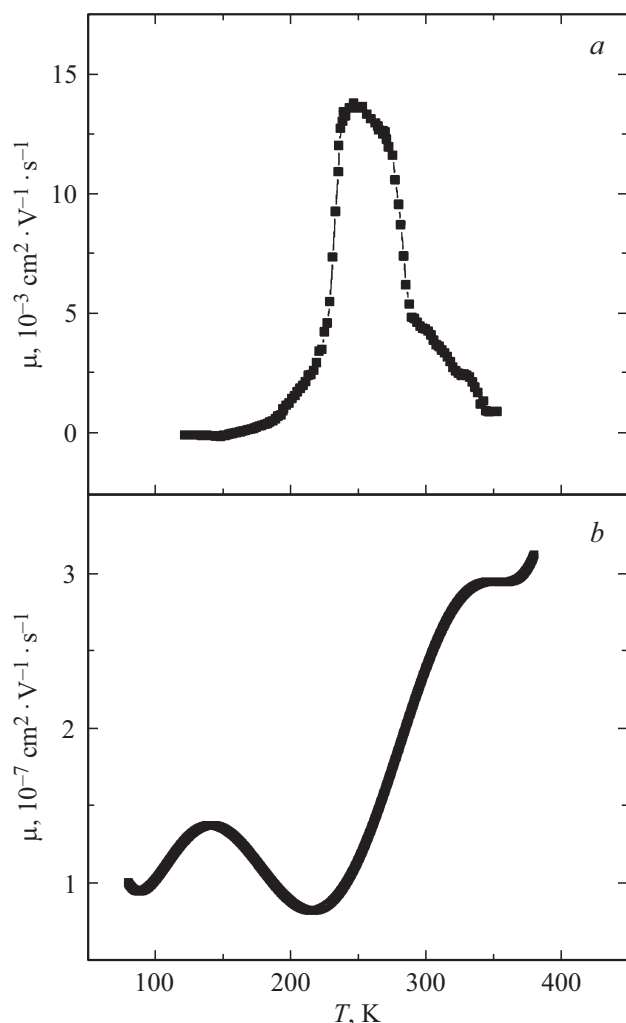


Рис. 5. Температурные зависимости подвижности образцов $\text{Ag}_{0.01}\text{Mn}_{0.99}\text{S}$ (a) и $\text{Tm}_{0.01}\text{Mn}_{0.99}\text{S}$ (b).

Соотношение между концентрацией дырок и электронов определяет тип носителей тока, который изменяется с температурой и зависит от типа замещающего элемента.

4. Заключение

Установлено, что механизм проводимости халькогенидных систем $\text{Me}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ зависит от концентрации и типа замещающего элемента. Так проводимость $\text{Ag}_{0.01}\text{Mn}_{0.99}\text{S}$ описывается законом Мотта, а для $\text{Tm}_{0.01}\text{Mn}_{0.99}\text{S}$ законом Ома в широком температурном интервале. Из холловских измерений определены температурные области, где наблюдается изменение типа носителей тока и аномальное поведение их подвижности.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и БРФФИ в рамках научного проекта № 20-52-00005.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] W. Boncher, H. Dalafu, N. Rosa. *Coord. Chem. Rev.* **289-290**, 279 (2015).
- [2] M. Schlipf, M. Betzinger, M. Ležaic, C. Friedrich, S. Blugel. *Phys. Rev. B* **88**, 094433 (2013).
- [3] Н.И. Солин, Н.М. Чеботаев. *ФТТ* **39**, 5, 848 (1997).
- [4] Г.И. Виноградова, Л.В. Анзина, В.Г. Веселаго, М.В. Глушков, Т.Н. Менщикова, Э.Г. Жуков. *ФТТ* **49**, 5, 865 (2007).
- [5] М.М. Казанин, В.В. Каминский, М.А. Гревцев. *ФТТ* **53**, 7, 887 (2019).
- [6] Haijun Zhang, Chao-Xing Liu, Xiao-Liang Qi, Xi Dai, Zhong Fang, Shou-Cheng Zhang. *Nature Phys.* **5**, 438 (2009).
- [7] O.B. Romanova, L.I. Ryabinkina, V.V. Sokolov, A.Yu. Pichugin, D.A. Velikanov, D.A. Balaev, A.I. Galyas, O.F. Demidenko, G.I. Makovetskii, K.I. Yanushkevich. *Solid State Commun.* **150**, 602 (2010).
- [8] С.С. Аплеснин, О.Б. Романова, А.М. Харьков, А.И. Галая. *ФТТ* **57**, 5, 872 (2015).
- [9] S.S. Aplesnin, O.N. Bandurina, O.B. Romanova, L.I. Ryabinkina, A.D. Balaev, E.V. Eremin. *J. Phys. Condens. Matter* **22**, 226006 (2010).
- [10] С.С. Аплеснин, О.Б. Романова, О.Ф. Демиденко, К.И. Янушкевич. *Магнитные фазовые переходы и кинетические свойства халькогенидов 3d-металлов*. Сибирский гос. аэрокосм. ун-т, Красноярск (2017). 208 с.
- [11] H.H. Heikens, C.F. van Bruggen, C.J. Haas. *Phys. Chem. Solids* **39**, 833 (1978).
- [12] H.H. Heikens, G.A. Wiegers, C.F. van Bruggen. *Solid State Commun.* **24**, 205 (1977).
- [13] 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**, 12, 125204 (2005).
- [14] S.S. Aplesnin, M.N. Sitnikov, O.B. Romanova, A.Yu. Pichugin. *Phys. Status Solidi B* **253**, 9, 1771 (2016).
- [15] S.S. Aplesnin, L.I. Ryabinkina, O.B. Romanova, A.M. Har'kov, M.V. Gorev, A.D. Balaev, E.V. Eremin, A.F. Bovina. *Solid State Commun.* **150**, 564 (2010).
- [16] S.S. Aplesnin, M.N. Sitnikov, A.M. Kharkov, A.N. Masyugin, V.V. Kretinin, O.B. Fisenko, M.V. Gorev. *Phys. Status Solidi B* **256**, 1900043 (2019).
- [17] O.B. Romanova, S.S. Aplesnin, L.V. Udod, M.N. Sitnikov, V.V. Kretinin, K.I. Yanushkevich, D.A. Velikanov. *J. Appl. Phys.* **125**, 17, 175706 (2019).
- [18] Д. Воган, Дж. Крейг. *Химия сульфидных материалов*. Мир, М. (1981). 575 с.
- [19] М. Ламперт, П. Марк. *Инжекционные токи в твердых телах*. Мир, М. (1973). 413 с.
- [20] N.F. Mott, E.F. Davis. *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*. Clarendon Press, Oxford (1971). 438 p.
- [21] С.С. Аплеснин, *Магнитные и электрические свойства сильнокоррелированных магнитных полупроводников с четырехспиновым взаимодействием и с орбитальным упорядочением*. Физматлит, М. (2013). 176 с.

Редактор Ю.Э. Кутаев