

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ LnAlB<sub>14</sub> (Ln=Tb, Dy, Ho, Er, Lu)

Н. Б. Брандт, А. А. Гуппиус, В. В. Моцалков, Хо Хыу Нян,  
В. Н. Гурин, М. М. Корсукова, Ю. Б. Кузьма

Исследован температурный ход намагниченности  $M(T, H_0)$  ( $T=5-280$  К) в магнитном поле  $H_0=2$  кЭ у монокристаллических образцов соединений LnAlB<sub>14</sub> (Ln=Tb, Dy, Ho, Er, Lu). Зависимости  $M(T)$  в широком интервале температур описываются законом Кюри-Вейсса:  $M(T) \sim \mu_{\text{eff}}^2 / (T - \Theta)$  с температурой Кюри  $\Theta=10, -13, -16, -19$  К и эффективным магнитным моментом  $\mu_{\text{eff}}=11.0, 12.1, 11.8, 11.2 \mu_B$  для Ln=Tb, Dy, Ho, Er соответственно. Измерены температурные зависимости сопротивления  $R(T)$  ( $T=1.5-300$  К) и магнетосопротивления  $R(H)$  соединения ErAlB<sub>14</sub> в магнитных полях до 40 кЭ. Обнаружено, что зависимость  $R(T)$  в широком интервале температур следует закону Мотта  $R=R_0 \exp[(T_0/T)^{1/4}]$ , а для зависимости  $R(H)$  характерно наличие гигантского отрицательного магнетосопротивления. По совокупности полученных данных соединения LnAlB<sub>14</sub> (Ln=Tb, Dy, Ho, Er, Lu) могут быть отнесены к новому классу полумагнитных полупроводников.

Кристаллическая структура соединений типа MAlB<sub>14</sub> (где M=Li, Mg) представляет собой трехмерный каркас, образованный икосаэдрами из атомов бора (B<sub>12</sub>), а в пустотах между икосаэдрами расположены атомы M, Al и единичные атомы бора [1, 2]. При этом может наблюдаться неполная заселенность позиций M и Al (например, уточненная формула соединения MgAlB<sub>14</sub> имеет вид Mg<sub>0.78</sub>Al<sub>0.75</sub>B<sub>14</sub> [1]).

В настоящей работе кристаллизацией из раствора в расплаве алюминия по методике, описанной ранее [3], получены монокристаллы тройных соединений LnAlB<sub>14</sub> (где Ln=Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu). Монокристаллы имели вид игл и пластин с металлическим блеском, но прозрачных в тонком слое, густо-красного цвета. Линейные размеры кристаллов составляли 1-3×1×0.5 мм. Рентгеноструктурный анализ полученных моно-

Периоды решетки соединений LnAlB<sub>14</sub> (в скобках приведена погрешность определения последнего знака)

Соединение	Периоды решетки, Å		
	a	b	c
TbAlB <sub>14</sub>	5.836 (7)	10.419 (9)	8.189 (8)
DyAlB <sub>14</sub>	5.846 (5)	10.420 (6)	8.198 (5)
HoAlB <sub>14</sub> , иглы	5.816 (4)	10.399 (2)	8.182 (2)
HoAlB <sub>14</sub> , пластины	5.841 (5)	10.410 (6)	8.188 (5)
ErAlB <sub>14</sub> , иглы	5.839 (7)	10.390 (9)	8.171 (8)
ErAlB <sub>14</sub> , пластины	5.842 (5)	10.406 (6)	8.186 (5)
YbAlB <sub>14</sub>	5.860 (3)	10.439 (3)	8.222 (2)
LuAlB <sub>14</sub>	5.867 (7)	10.364 (8)	8.157 (7)

### Литературные данные

LiAlB <sub>14</sub> [2]	5.8469 (9)	10.3542 (6)	8.1429 (8)
MgAlB <sub>14</sub> [1]	5.848	10.313	8.115

кристаллов (методы Лауэ, вращения и КФОР) показал их принадлежность к известному структурному типу  $MgAlB_{14}$  (ромбическая структура, пространственная группа  $Im\bar{m}a$  или  $Ima2$ ). Периоды решетки кристаллов определяли по порошкограммам, полученным в камере РКД 143.25 мм, и уточняли методом МНК на ЭВМ СМ-4 (см. таблицу).

Физические свойства соединений  $MAIB_{14}$  ( $M=Li, Mg$ ) малоизучены [4, 5], а для полученных нами соединений  $LnAlB_{14}$  никем ранее не исследовались. В связи с этим в настоящей работе были исследованы электрические и магнитные свойства монокристаллических образцов  $LnAlB_{14}$  ( $Ln=Tb, Dy, Ho, Er, Lu$ ). Температурные зависимости намагниченности  $M(T, H_0)$  в фиксированном магнитном поле  $H_0=2$  кЭ измерялись на вибрационном магнитометре PARK 155 (США) в температурном интервале 5—280 К, а зависимости  $R(T)$  и  $R(H)$  — на постоянном токе по стандартной 4-точечной методике при  $T=1.5-300$  К. Подробно методика измерений описана в [6, 7].

## 1. Магнитные свойства

Температурные зависимости намагниченности  $M(T)$  в координатах  $1/M=f(T)$  приведены на рис. 1. (На этом рисунке не показаны данные для  $HoAlB_{14}$ , так как кривые  $M(T)$  для  $HoAlB_{14}$  и  $DyAlB_{14}$  практически совпадают). Линейные участки в этих координатах отвечают закону Кюри—Вейсса:  $M \sim \mu_{eff}^2 / (T - \Theta)$ . Определение параметров  $\Theta$  и  $\mu_{eff}$  в интервале температур 150—250 К дает следующие значения эффективного магнитного момента и температуры Кюри

	Tb	Dy	Ho	Er
$\mu_{eff} (\mu_B)$	11.0	12.1	11.8	11.2
$\Theta (K)$	10	-13	-16	-19
$\mu_{теор} (\mu_B)$	9.72	10.63	10.60	9.59

Представляет интерес сравнить полученные значения  $\mu_{eff}$  с теорети-

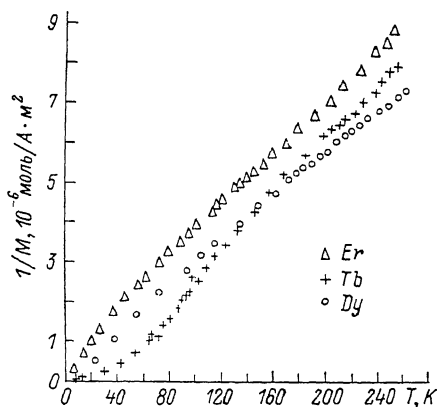


Рис. 1. Температурные зависимости обратной намагниченности  $M^{-1}(T)$  для монокристаллов  $LnAlB_{14}$  ( $Ln=Tb, Dy, Er$ ) в магнитном поле  $H_0=2$  кЭ.

ческим значением эффективного магнитного момента  $\mu_{теор} = g [J(J+1)]^{1/2}$ . Несколько завышенные значения  $\mu_{eff}$ , полученные из эксперимента, связаны, по-видимому, с тем, что при расчетах  $\mu_{eff}$  не учитывался форм-фактор образцов. Следует отметить, что по мере перехода от Tb к Er константа Кюри  $\Theta$  меняет знак и увеличивается по абсолютной величине, что свидетельствует об усилении антиферромагнитного взаимодействия локализованных магнитных моментов (ЛММ) ионов редкоземельных элементов.

При низких температурах происходит изменение наклона зависимости  $M^{-1}(T)$  (рис. 1). Для  $ErAlB_{14}$  параметр  $\Theta$  уменьшается по абсолютной величине, и в области  $T \leq 20$  К  $\Theta \rightarrow 0$ , т. е. наблюдается закон Кюри:  $M \sim \mu_{eff}^2 / T$ . Аналогичное, но менее ярко выраженное поведение наблюдается для  $HoAlB_{14}$  и  $DyAlB_{14}$ . В случае  $TbAlB_{14}$  по мере понижения температуры переход ферромагнитной температуры Кюри к нулю происходит наиболее резко, так что при  $T \sim 60$  К на температурной зависимости  $M^{-1}(T)$  виден излом.

## 2. Электрические свойства монокристалла $\text{ErAlB}_{14}$

При понижении температуры сопротивление  $R(T)$   $\text{ErAlB}_{14}$  монотонно возрастает. Эти данные хорошо спрямляются в моттовских координатах  $\lg R = f(T^{-1/4})$ , что указывает на наличие прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка. В интервале температур 16—300 К зависимости  $R(T)$  следуют закону Мотта:  $R = R_0 \exp[(T_0/T)^{-1/4}]$  с параметром  $T_0 \sim 670$  К. Понижение температуры в области  $T < T_1 \sim 22$  К вначале приводит к увеличению параметра  $T_0$  до  $T_0 \approx 3100$  К, а затем при  $T \lesssim T_2 \approx 6$  К наблюдается отклонение от закона Мотта (рис. 2).

В магнитном поле при  $T = 4.2$  К у соединения  $\text{ErAlB}_{14}$  было обнаружено гигантское отрицательное магнетосопротивление (ОМС) (рис. 3). Подобный эффект ранее наблюдался в ряде полумангнитных полупроводников (ПМП) [8, 9]. Причиной сильного ОМС является обменное взаимодействие носителей заряда с ЛММ, приводящее к гигантским спиновым

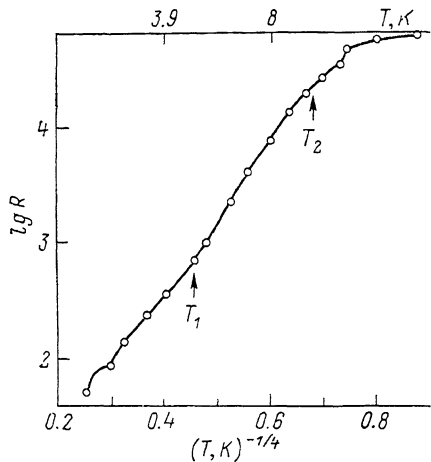


Рис. 2. Температурная зависимость сопротивления соединения  $\text{ErAlB}_{14}$  в моттовских координатах  $\lg R = f(T^{-1/4})$ .

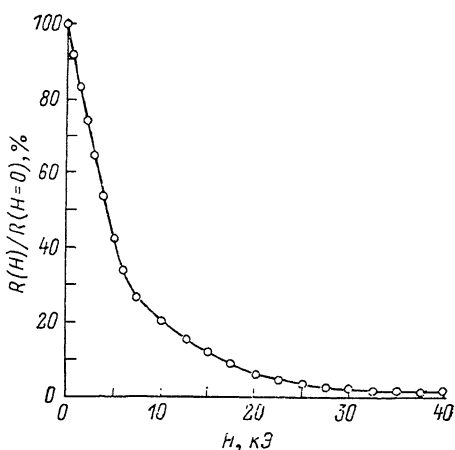


Рис. 3. Относительное магнетосопротивление монокристалла  $\text{ErAlB}_{14}$  при  $T = 4.2$  К.

расщеплениям [8]. В случае  $\text{ErAlB}_{14}$  нерегулярности структуры (частичная заселенность позиций Er и Al между икосаэдрами  $B_{12}$ ) приводят к локализации носителей заряда и формированию примесной полосы в запрещенной зоне. Величина запрещенной зоны в монокристалле  $\text{ErAlB}_{14}$  неизвестна, но по аналогии с  $\text{LiAlB}_{14}$ , где  $E_g \approx 1.82$  эВ [4], можно ожидать аналогичных значений  $E_g$  и для  $\text{ErAlB}_{14}$ . Гигантские спиновые расщепления примесной полосы в магнитном поле могут привести к повышению плотности состояний на уровне Ферми  $g(E_f)$ , влияющей на параметр  $T_0$  в законе Мотта:  $T_0 = 21.2/\alpha^3 g(E_f)$  [10]. Увеличение  $g(E_f)$  в примесной зоне ПМП можно представить себе как результат раздвижки спиновых подзон « $\uparrow$ » и « $\downarrow$ » в магнитном поле. В обычных полупроводниках этот эффект мал, в то время как в ПМП обменное взаимодействие носителей заряда с ЛММ усиливает спиновое расщепление подзон более чем в 100 раз [8]. Взаимодействие локализованных электронов примесной полосы с ЛММ в ПМП вызывает образование связанных магнитных поляронов (СМП) [8]. Электроны, локализованные на примесных центрах, поляризуют (в радиусе локализации  $a$ ) соседние ЛММ в объеме порядка  $a^3$  ( $a$  — радиус локализации), создавая конечную намагниченность в пределах радиуса локализации даже при нулевом внешнем поле.

С этой точки зрения изменение параметра  $T_0$  в законе Мотта при  $T \sim T_1$  (рис. 2) можно объяснить следующим образом. Если СМП отсутствуют, то спины ЛММ практически не влияют на процессы прыжковой проводимости. После образования СМП прыжок электрона на незанятый примес-

ный центр сопряжен с дополнительной поляризацией ЛММ вокруг этого центра, что и может приводить к повышению параметра  $T_0$ . Образование СМП при  $T \leq T_1$  влияет и на характер взаимодействия ЛММ друг с другом, что проявляется в переходе к закону Кюри ( $\Theta \rightarrow 0$  при низких температурах, рис. 1).

Отклонение от закона Мотта в области  $T \leq T_2$  может быть следствием влияния обменного магнитного поля СМП. Это поле, по-видимому, является своеобразным аналогом внешнего поля, приводящего к ОМС.

Таким образом, данные, полученные в настоящей работе, могут быть интерпретированы в рамках имеющихся представлений об особенностях свойств ПМП и процессах образования СМП в них. Однако такая трактовка нуждается в дополнительном экспериментальном подтверждении. В частности, крайне информативным представляется исследование комбинационного рассеяния света в  $\text{LnAlB}_{14}$ , поскольку существование СМП можно доказать по наличию ненулевого стоксовского сдвига в ненулевом магнитном поле [11].

#### Л и т е р а т у р а

- [1] *Mathkovich V. I.* Economy J. Acta Cryst., 1970, vol. B26, N 6, p. 616—621.
- [2] *Higashi I. J.* Less-Common Met., 1981, vol. 82, N 1/2, p. 317—323.
- [3] *Михаленко С. И., Кузьма Ю. Б., Корсукова М. М., Гурин В. Н.* Изв. АН СССР, Неорган. материалы, 1980, т. 16, № 11, с. 1941—1944.
- [4] *Werheit H., Franz R., Higashi I. J.* Less-Common Met., 1986, vol. 117, N 1—2, p. 169—174.
- [5] *Bairamashwili I. A., Kekelidze L. I., Golikova O. A., Orlov V. M. J.* Less-Common Met., 1979, vol. 67, N 1/2, p. 461—464.
- [6] *Моцалков В. В.* Автореф. докт. дис. М., МГУ, 1985.
- [7] *Случанко Н. Е.* Автореф. канд. дис. М., МГУ, 1986.
- [8] *Brandt N. B., Moshchalkov V. V.* Advances in Physics, 1984, vol. 33, N 3, p. 193—256.
- [9] *Wojtowich T., Mycielsky J.* Proc. 16<sup>th</sup> Int. Conf. on the Physics of Semiconductors, Montpellier, 1982. Physica, 1983, vol. 117B—118B, p. 476.
- [10] *Шкловский Б. И., Эфрос А. Л.* Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979. 416 с.
- [11] *Wolff P. A., Warnock J. J.* Appl. Phys., 1984, vol. 55, N 6, Part 11B, p. 2300—2304.

Московский  
государственный университет  
Москва  
Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР  
Ленинград

Поступило в Редакцию  
11 декабря 1987 г.