

03,08

Исследование транспортных свойств катионзамещенных твердых растворов $\text{Yb}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$

© С.С. Аплеснин^{1,2}, О.Б. Романова¹, А.М. Харьков², А.И. Галяс³¹ Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия² Сибирский государственный аэрокосмический университет им. акад. М.Ф. Решетнева, Красноярск, Россия³ НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь

E-mail: rob@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 24 сентября 2014 г.)

Проведены исследования электрических свойств и термоэдс твердых растворов $\text{Yb}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ с концентрацией замещения ($0 < X \leq 0.2$) в интервале температур 77–1050 К. Обнаружен полупроводниковый тип проводимости, а также смена знака термоэдс с положительного на отрицательный с ростом концентрации замещения в $\text{Yb}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$. Установлено, что энергия активации уменьшается с увеличением концентрации иттербия. В модели примесных донорных $4f$ -состояний получено удовлетворительное согласие с данными по электросопротивлению и термоэдс.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 12-02-00125_а и 15-02-01445_а.

1. Введение

Соединения с редкоземельными элементами обладают необычным сочетанием физических свойств и являются привлекательными в связи с возможностью их использования в качестве элементной базы в микроэлектронике, спинтронике и сенсорных устройствах [1]. В настоящее время интенсивно исследуются магнитные материалы, обнаруживающие сильную взаимосвязь между электрическими и магнитными подсистемами, которая проявляется в ряде фазовых переходов (таких как металл–диэлектрик, магнитные фазовые переходы, включая изменения магнитных свойств без изменения магнитной симметрии [2,3]), а также магниторезистивном эффекте. Согласно проведенным ранее исследованиям, перспективными материалами для изучения этих эффектов являются катионзамещенные соединения $\text{Me}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ (Me — $3d$ -металл) [4,5] и $\text{Re}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($\text{Re} = \text{Gd}, \text{Sm}$) [5,7] синтезированные на основе антиферромагнитного полупроводника моносульфида марганца. В результате исследования электрических и термоэлектрических свойств сульфидов $\text{Re}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($\text{Re} = \text{Gd}, \text{Sm}$) выявлено наличие фазовых переходов типа металл–диэлектрик как по концентрации, так и по температуре, обнаружено изменение коэффициента термоэдс в зависимости от концентрации замещающего элемента на несколько порядков, а также смена типа проводимости от p - к n -типу [8–10]. Соединения на основе гадолиний-марганцевых сульфидов обнаруживают довольно высокие значения коэффициентов термоэдс [11], что имеет практическую значимость в разработке новых материалов для датчиков температуры, широко используемых в металлургической отрасли.

Предполагается, что при замещении катионов марганца ионами иттербия давление, оказываемое бли-

жайшим окружением, приведет к смене валентности ионов иттербия и образованию металлической связи, как это наблюдалось в соединениях YbS под давлением. Сульфид иттербия при нормальном давлении полупроводник с прямой щелью в спектре электронных возбуждений ~ 1.3 eV и непрямой щелью ~ 1.0 eV между полностью занятым $4f$ -состоянием и свободными sd -зонами состояниями [12], которые расположены по энергии на 4 eV выше $3p$ -валентной зоны ионов серы. Под действием давления щель монотонно уменьшается $dE_g/dp = -6 \pm 1$ eV/kbar [13], при 8 GPa зоны перекрываются и возникает металлическое состояние [14]. При 10 GPa наблюдается квантовый резонанс, т.е. суперпозиция f^{13} - и f^{14} -состояний и изменение валентности от 2 к 4. Плотность носителей тока на один ион иттербия составляет 0.4 [14].

Если принять валентность металла, равной +3, а серы –2, то в каждой элементарной ячейке, содержащей четыре формульные единицы YbS , окажется четыре электрона, не участвующих в связи $\text{Me}-\text{S}$. Эти электроны перейдут на связь $\text{Me}-\text{Me}$ и будут коллективизированы. Образование химических связей между ионами иттербия и марганца индуцирует перестройку электронной структуры в твердом растворе и приведет к изменению транспортных свойств.

Замещение марганца редкоземельным элементом приведет к сдвигу f -уровня. Здесь возможно несколько вариантов. Если f -уровень попадает в зону проводимости, электрон переходит с Re -иона на d -уровень редкоземельного иона либо остается ниже дна зоны проводимости, продолжая быть связанным с донором. Если концентрация подобных центров невелика (меньше критической концентрации для образования примесной зоны или порога протекания), то вещество останется полупроводником. В случае расположения f -уровня

в запрещенной зоне вблизи химического потенциала возможно появление экстремумов в температурной зависимости сопротивления при смещении химического потенциала с повышением температуры. Близость f -уровня к химическому потенциалу может привести к значительной величине термоэдс.

В результате представляется актуальным синтезировать новые катионзамещенные сульфидные соединения $Yb_xMn_{1-x}S$, допированные редкоземельными элементами с переменной валентностью, и определить влияние электронной структуры и радиуса редкоземельного иона Yb на транспортные свойства соединений $Yb_xMn_{1-x}S$ в широких областях концентраций и температур.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Синтез образцов $Re_xMn_{1-x}S$ описан в работах [6,15]. Рентгеноструктурный анализ сульфидов $Yb_xMn_{1-x}S$ проводился на установке DRON-3 в $CuK\alpha$ -излучении при температуре 300 К после их получения и после измерений. Рентгеноструктурный анализ показал, что синтезированные соединения являются однофазными и обладают гранецентрированной кубической структурой типа NaCl, типичной для моносульфида марганца. С увеличением степени катионного замещения (x) параметр элементарной ячейки a линейно растет (рис. 1).

Измерения электросопротивления были проведены компенсационным четырехзондовым методом на постоянном токе в интервале температур 77–1050 К. Температурные зависимости электросопротивления для твердых растворов $Yb_xMn_{1-x}S$ приведены на рис. 2 и 3. Для составов с $x \leq 0.1$ они имеют типичный полупроводниковый тип и качественно не отличаются от температурной зависимости удельного сопротивления для моносульфида марганца [16]. При нагревании твердого раствора $Yb_{0.05}Mn_{0.95}S$ энергия активации увеличивается в 1.7 раза при $T = 440$ К. С ростом concentra-

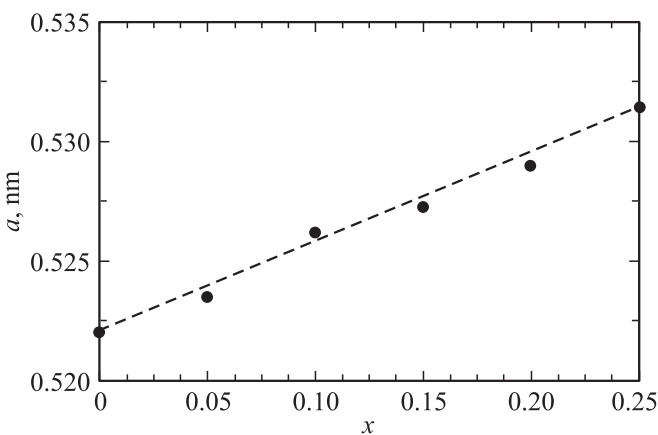


Рис. 1. Концентрационная зависимость постоянной решетки для образцов $Yb_xMn_{1-x}S$.

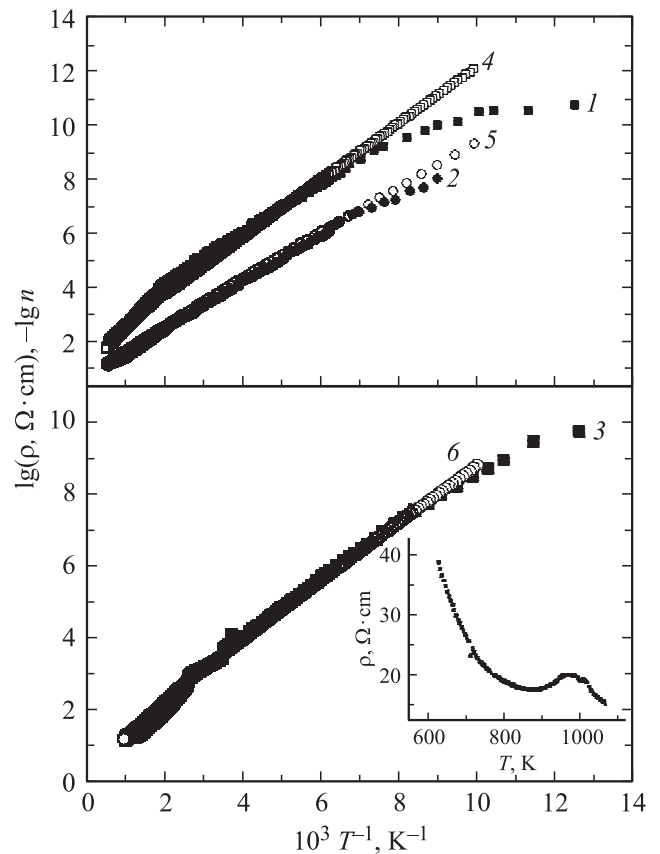


Рис. 2. Температурные зависимости удельного электросопротивления сульфидов $Yb_xMn_{1-x}S$ с концентрацией $x = 0.05$ (1), 0.1 (2), 0.15 (3) и концентрации электронов (n) в зоне проводимости, найденной из уравнения (1) с параметрами $E_g = 1.54$ eV, $E_{f0} = 0.51$ eV, $A = 55$ eV · K^{-0.5} для $x = 0.05$ (4); $E_g = 1.37$ eV, $E_{f0} = 0.32$ eV, $A = 8$ eV · K^{-0.5} для $x = 0.1$ (5); $E_g = 1.2$ eV, $E_{f0} = 0.34$ eV, $A = 25$ eV · K^{-0.5} для $x = 0.15$ (6). На вставке представлена температурная зависимость удельного электросопротивления для состава $x = 0.15$.

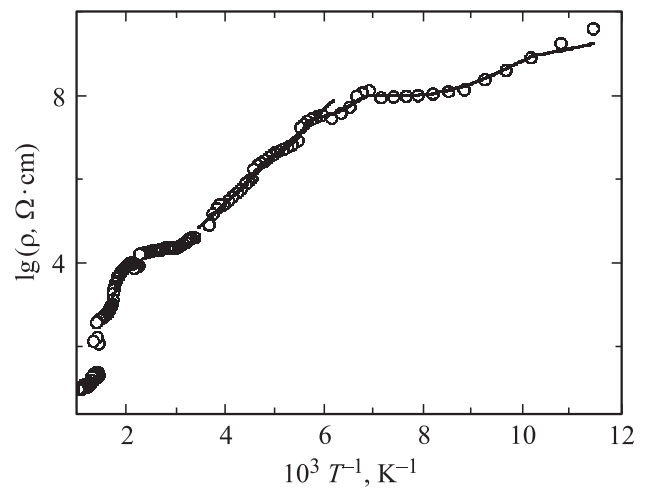


Рис. 3. Температурная зависимость удельного электросопротивления для $Yb_{0.2}Mn_{0.8}S$.

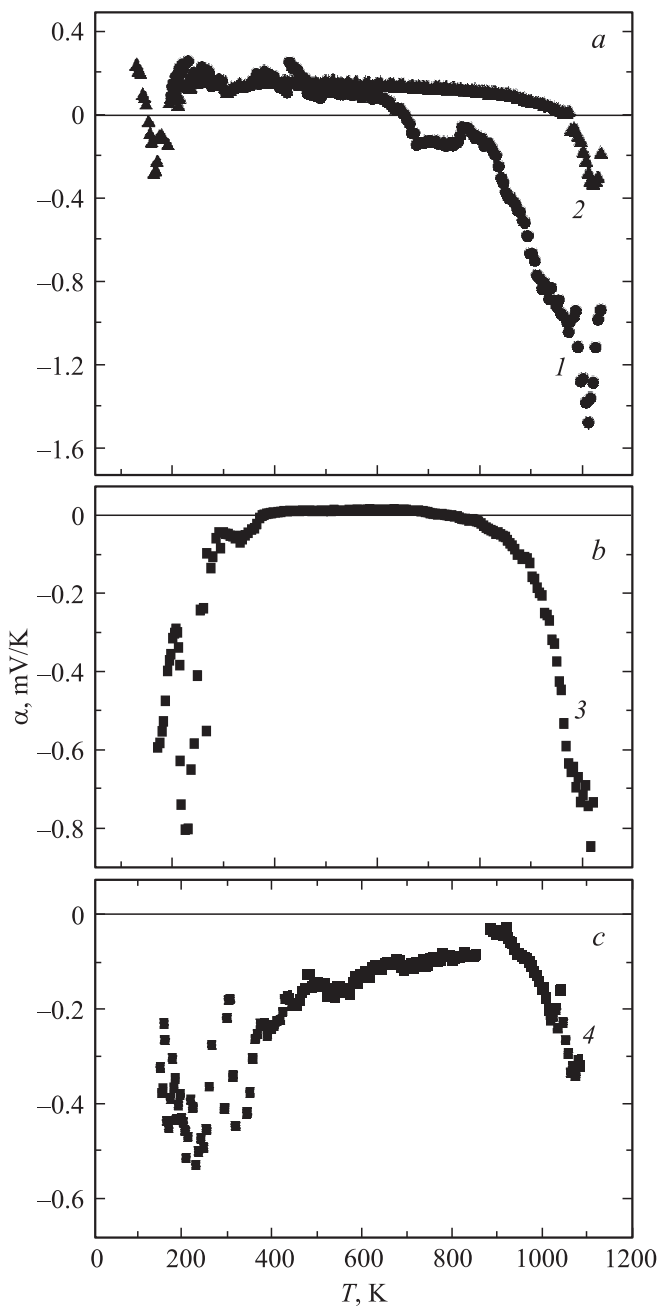


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента термоэдс α для составов с $x = 0.05$ (1), 0.1 (2), 0.15 (3) и 0.2 (4) твердых растворов $\text{Yb}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$.

ции x замещения изменение величины энергии активации уменьшается и температура сдвигается в область низких значений до $T = 390$ К для $x = 0.1$. Замещение марганца иттербием приводит к росту концентрации носителей тока и уменьшению энергии активации. Энергии примесных состояний E_i находятся ниже дна зоны проводимости E_c в запрещенной зоне. Абсолютное значение энергии E_i уменьшается с увеличением концентрации.

Для состава с $x = 0.15$ можно установить корреляцию между температурным поведением электросопротивления и восприимчивости [17]. При $T = 288$ К наблюда-

ется скачок электросопротивления, связанный с уменьшением величины удельного сопротивления в 2 раза и ростом обратной восприимчивости. В области высоких температур $880 < T < 1020$ К наблюдается небольшой максимум электросопротивления: $(\rho(T = 960 \text{ К}) - \rho(T = 880 \text{ К}))/\rho(T = 960 \text{ К}) = 0.1$ (вставка на рис. 2). Этот максимум обусловлен совпадением $4f$ -уровня с уровнем Ферми при его смещении от дна зоны проводимости к середине запрещенной зоны при высоких температурах, при которых электроны рассеиваются на f -центрах в результате $d-f$ -обмена.

Для состава с $x = 0.2$ максимум исчезает и наблюдается скачок с изменением удельного сопротивления в 3 раза при $T = 700$ К. Для этого состава можно выделить два температурных интервала: $110 < T < 150$ К и $325 < T < 460$ К, где сопротивление не зависит от температуры, что характерно для примесного типа полупроводников. В окрестности температуры Нееля $T_N = 102$ К производная сопротивления по температуре $d\rho(T)/dT$ имеет максимум, что типично для спиновых поляронов. Появление скачка электросопротивления при $T = 700$ К, возможно связано со структурными искажениями в решетке.

Замещение марганца иттербием качественно меняет температурную зависимость термоэдс по сравнению со случаем MnS [16]. С ростом температуры наблюдается изменение знака термоэдс с положительного на отрицательный при $T = 650$ К для $x = 0.05$ и в интервале $150 < T < 200$ К, а также при $T > 950$ К для $x = 0.1$ (рис. 4, а). Для концентраций вблизи концентрации протекания ионов иттербия по решетке значение термоэдс во всем температурном интервале имеет отрицательный знак и обнаруживает два максимума (по абсолютной величине) при $T = 225$ К и $T = 1000$ К для $x = 0.15$ (рис. 4, б) и при $T = 245$ К и $T = 1090$ К для $x = 0.2$ (рис. 4, с). Низкотемпературные максимумы находятся вблизи температуры Дебая $T_D = 240$ К с максимальной плотностью акустических фононных мод и вызваны увлечением электронов фононами.

Для объяснения кинетических свойств твердых растворов $\text{Yb}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ рассмотрим электронную структуру полупроводника, где в запрещенной зоне ниже дна зоны проводимости находится донорный уровень, соответствующий $4f$ -электронам иттербия. Уравнение для энергии Ферми имеет вид [18]

$$n_c \exp(-|E_F|/k_B T) = n_i / [1 + \exp((|E_F| - |E_f|)/k_B T)] + \rho_v \exp((-|E_g| + |E_F|)/k_B T),$$

$$n_c = 2((2\pi m_n k_B T)/(2\pi\hbar)^2)^{3/2},$$

$$\rho_v = 2((2\pi m_p k_B T)/(2\pi\hbar)^2)^{3/2}. \quad (1)$$

В проведенных вычислениях эффективная масса электронов m_n равна массе дырок m_p , величина энергии в (1) отсчитывается от дна зоны проводимости (рис. 5).

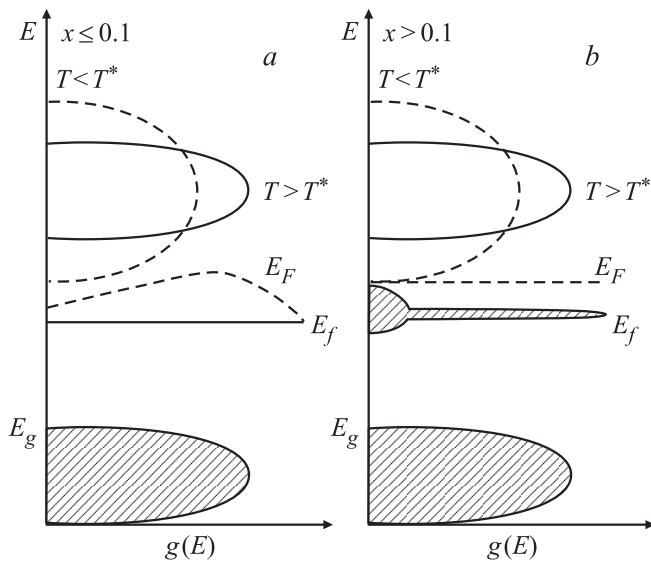


Рис. 5. Температурная зависимость энергии $4f$ -уровня E_f и энергии Ферми E_F определенных из уравнения (1) с параметрами $E_g = 1.54 \text{ eV}$, $E_{f0} = 0.51 \text{ eV}$, $A = 55 \text{ eV} \cdot \text{K}^{-0.5}$ для $x = 0.05$ (a) и $E_g = 1.2 \text{ eV}$, $E_{f0} = 0.34 \text{ eV}$, $A = 25 \text{ eV} \cdot \text{K}^{-0.5}$ для $x = 0.15$ (b).

Далее использованы абсолютные значения энергий (E_F , E_f , E_g). Концентрация электронов на $4f$ -уровне соответствует концентрации ионов иттербия $n_i = x$. В интервале температур $390 < T < 440 \text{ K}$ возможна конденсация локальных мод октаэдра, которые расположены вблизи границы раздела ионов $Mn-Yb$. Изгибная мода октаэдра приведет к расщеплению t_{2g} -состояний электронов, смещению зоны проводимости и уменьшению энергетического интервала между f -уровнем и дном зоны проводимости. В модели это учитывается путем сдвига f -уровня относительно дна зоны проводимости

по степенному закону

$$\begin{cases} E_f = |A(T^* - T)^{0.5} + E_{f0}|, & T < T^*, \\ E_f = |E_{f0}|, & T > T^*. \end{cases} \quad (2)$$

Три подгоночных параметра (A , ширина запрещенной энергетической зоны E_g , положение $4f$ -уровня E_{f0} относительно дна зоны проводимости) определяются исходя из условий наилучшего согласия температурных зависимостей концентрации электронов проводимости с экспериментальными данными по сопротивлению, т.е. из минимума функционала $(n(T) - \rho(T))$. Энергия активации в области низких и высоких температур зависит от положения примесных уровней в запрещенной зоне. Температура T^* , при которой энергия активации увеличивается, взята из данных по электросопротивлению. Температурная зависимость вычисленной энергии Ферми представлена на рис. 5. Энергия Ферми и $4f$ -уровень пересекаются при высоких температурах для всех составов.

На рис. 2 представлены вычисленные температурные зависимости концентрации носителей тока для следующих параметров: $E_g = 1.54 \text{ eV}$, $E_{f0} = 0.51 \text{ eV}$ и $A = 55 \text{ eV} \cdot \text{K}^{-0.5}$ для $x = 0.05$, $E_g = 1.37 \text{ eV}$, $E_{f0} = 0.32 \text{ eV}$ и $A = 8 \text{ eV} \cdot \text{K}^{-0.5}$ для $x = 0.1$, $E_g = 1.2 \text{ eV}$, $E_{f0} = 0.34 \text{ eV}$ и $A = 25 \text{ eV} \cdot \text{K}^{-0.5}$ для $x = 0.15$. Удовлетворительное согласие концентрации носителей тока и сопротивления в зависимости от температуры указывает на то, что механизм сопротивления обусловлен электронами донорных состояний $4f$ -уровней в температурном интервале $100 < T < 800 \text{ K}$.

На основе вычисленной температурной зависимости концентрации носителей тока можно объяснить высокотемпературные аномалии термоэдс. Градиент температуры приводит к возникновению диффузионного

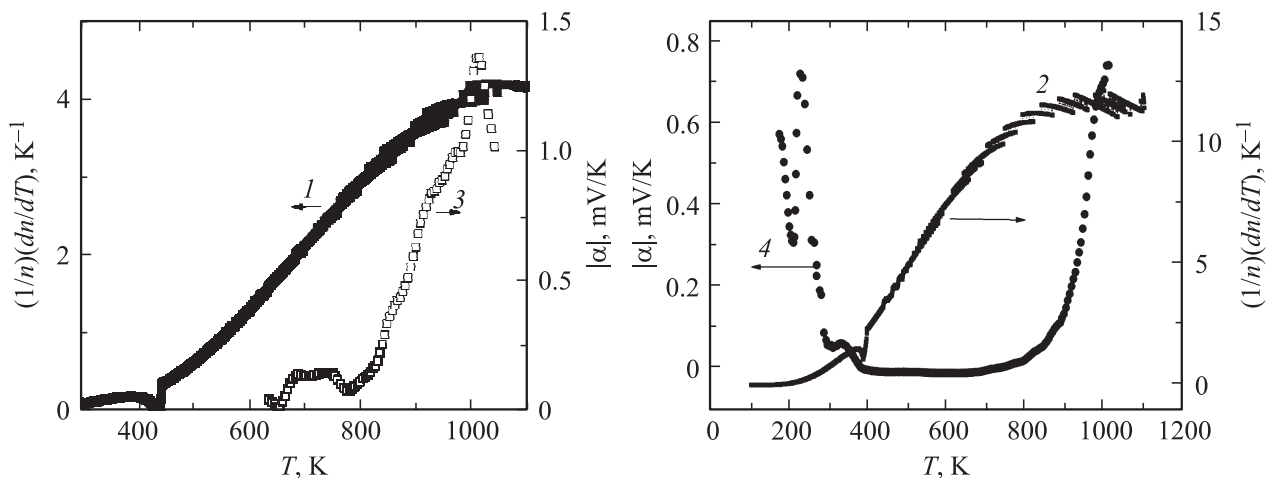


Рис. 6. Температурная зависимость относительного изменения концентрации электронов $(1/n)(dn/dT)$, вычисленной из уравнения (1) с $E_g = 1.54 \text{ eV}$, $E_{f0} = 0.51 \text{ eV}$, $A = 55 \text{ eV} \cdot \text{K}^{-0.5}$ для $x = 0.05$ (1) и $E_g = 1.2 \text{ eV}$, $E_{f0} = 0.34 \text{ eV}$, $A = 25 \text{ eV} \cdot \text{K}^{-0.5}$ для $x = 0.15$ (2), и температурная зависимость абсолютного значения термоэдс для образцов $Yb_xMn_{1-x}S$ с $x = 0.05$ (3) и 0.15 (4).

тока электронов с плотностью тока $j = Dq|dn/dl| = Dq|dn/dT|(1/l)(dl/dT)l = Dql(|dn/dT|)(1/\beta)$, где D — коэффициент диффузии электронов, q — заряд электрона, l — длина образца, β — коэффициент теплового расширения образца. Разность потенциалов в замкнутой цепи при наличии градиента температур представим в виде $U = El = j\rho l = l^2\rho qD(|dn/dT|)(1/\beta)$. В наших образцах электросопротивление определяется в основном концентрацией носителей тока $\rho \sim 1/n$, и величина термоэдс $\alpha \sim (1/n)|dn/dT|$. Относительное изменение концентрации с температурой $(1/n)(dn/dT)$ представлено на рис. 6 и имеет максимум в температурной области $950 < T < 1050$ К, где наблюдается максимальная величина термоэдс. В области высоких температур теоретические оценки термоэдс ~ 1 мВ/К удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными для $\rho = 0.1 \Omega \cdot \text{м}$, $\beta = 10^{-5} \text{ К}^{-1}$, $D = 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$.

3. Заключение

Таким образом, в работе изучено влияние допирования редкоземельным элементом с переменной валентностью (иттербием) на транспортные свойства образцов системы $\text{Yb}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$. При замещении ионов марганца иттербием сохраняется полупроводниковый тип проводимости в интервале концентраций $0 < x < 0.2$. Установлено увеличение энергии активации при нагревании образца в температурном интервале $380 < T < 440$ К для всех составов. Выявлена смена знака термоэдс, а также изменение типа носителей тока как по температуре для $x \leq 0.1$, так и по концентрации (с положительного на отрицательный). Для концентраций вблизи концентрации протекания ионов иттербия по решетке обнаружены максимумы термоэдс по абсолютной величине при $T = 225$ и 1000 К для $x = 0.15$ и при $T = 245$ и 1090 К для $x = 0.2$. Высокотемпературный максимум связан с диффузией электронов и обусловлен совпадением энергий $4f$ -уровня и уровня Ферми, а низкотемпературный вызван увлечением электронов фононами.

Список литературы

- [1] W. Ehrenstein, N. Mazur, J. Scott. *Nature* **442**, 759 (2006).
- [2] А.В. Голубков, Е.В. Гончарова, В.П. Жузе, Г.М. Логинов, В.М. Сергеева, И.А. Смирнов. *Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов*. Наука, Л. (1973). 304 с.
- [3] S.S. Aplesnin. Spin liquid and quantum effect in antiferromagnets. *Palmarium Academic Publ.* (2012). 140 p.
- [4] S.S. Aplesnin, O.B. Romanova, M.V. Gorev, D.A. Velikanov, A.G. Gamzatov, A.M. Aliev. *J. Phys.: Cond. Matter* **25**, 025 802 (2013).
- [5] S.S. Aplesnin, A.M. Har'kov, E.V. Eremin, O.B. Romanova, D.A. Balalev, V.V. Sokolov, A.Yu. Pichugin. *J. IEEE Trans. Magn.* **47**, 4413 (2011).
- [6] Л.И. Рябинкина, О.Б. Романова, С.С. Аплеснин. *Изв. РАН. Сер. физ.* **72**, 1115 (2008).
- [7] С.С. Аплеснин, Л.И. Рябинкина, О.Б. Романова, Д.А. Великанов, Д.А. Балаев, А.Д. Балаев, К.И. Янушкевич, А.И. Галяс, О.Ф. Демиденко, О.Н. Бандурина. *ЖЭТФ* **133**, 875 (2008).
- [8] 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).
- [9] S. Aplesnin, O. Romanova, A. Harkov, D. Balaev, M. Gorev, A. Vorotinov, V. Sokolov, A. Pichugin. *J. Phys. Status Solidi B* **249**, 812 (2012).
- [10] С.С. Аплеснин, А.М. Харьков. *ФТТ* **55**, 69 (2013).
- [11] А.И. Галяс, О.Ф. Демиденко, Г.И. Маковецкий, К.И. Янушкевич, Л.И. Рябинкина, О.Б. Романова. *ФТТ* **52**, 639 (2010).
- [12] K. Syassen, H. Winzen, H.G. Zimmer, H. Tups, J.M. Leger. *Phys. Rev. B* **32**, 8246 (1985).
- [13] D.R. Adhikari, R.K. Upadhyay, V.K. Singh, G.C. Joshi. *Ind. J. Theor. Phys.* **50**, 119 (2002).
- [14] M. Matsunami, H. Okamura, A. Ochiai, T. Nanba. *Phys. Rev. Lett.* **103**, 237 202 (2009).
- [15] 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).
- [16] H.H. Heikens, C.F. van Bruggen, C.J. Haas. *J. Phys. Chem. Solids* **39**, 833 (1978).
- [17] S.S. Aplesnin, A.M. Kharkov, O.B. Romanova, M.N. Sitnikov, E.V. Eremin, M.V. Gorev, K.I. Yanushkevich, V.V. Sokolov, A.Yu. Pichugin. *J. Magn. Magn. Mater.* **352**, 1 (2014).
- [18] Н.А. Поклонский, С.А. Вьрко, С.Л. Поденок. *Статистическая физика полупроводников*. КомКнига, М. (2005). 264 с.