

03,05

Гальваномагнитные свойства поликристаллического селенида марганца $Gd_{0.2}Mn_{0.8}Se$

© О.Б. Романова^{1,2}, С.С. Аплеснин^{1,2}, А.М. Харьков², А.Н. Масюгин², К.И. Янушкевич³

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

² Сибирский государственный аэрокосмический университет им. акад. М.Ф. Решетнева, Красноярск, Россия

³ НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь

E-mail: rob@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 12 января 2017 г.)

Проведены исследования электрических и гальваномагнитных свойств твердого раствора $Gd_{0.2}Mn_{0.8}Se$ в нулевом и магнитном поле 13 кОе в интервале температур 80–400 К. Найдено отрицательное магнитосопротивление ниже комнатных температур и гистерезис вольт-амперных характеристик. Установлена смена знака магнитосопротивления и коэффициента термоэдс с ростом температуры. Определены типы носителей тока из константы Холла и найдено отличие знаков коэффициентов термоэдс и Холла при высоких температурах. Экспериментальные данные объясняются в модели орбитального упорядочения и спин-орбитального взаимодействия.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, правительства Красноярского края, Красноярского краевого фонда поддержки научной и научно-технической деятельности в рамках научного проекта № 17-42-240079 p_сибирь_a и РФФИ № 16-52-00045 Бел_a.

DOI: 10.21883/FTT.2017.07.44589.003

1. Введение

Создание магнитных полупроводников для элементной базы в микроэлектронике, в частности спинтронике, способных работать в широком диапазоне температур, представляет интерес как с фундаментальной, так и прикладной точки зрения. Принцип работы спинтронных устройств основан на эффекте магнитосопротивления. Халькогениды переходных металлов и их твердые растворы оказались хорошими модельными объектами для изучения этого эффекта. В результате исследований моносulfида марганца и синтезированных на его основе твердых растворов с катионным замещением $3d$ -элементами (Fe, Cr, Co и т.д.) [1] и $4f$ -элементами (Gd, Yb, Sm и т.д.) [2,3] был обнаружен эффект магнитосопротивления и переход металл–диэлектрик при изменении концентрации замещения, магнитного поля и температуры.

В sulfидах марганца $Gd_xMn_{1-x}S$ обнаружена смена знака магнитосопротивления с положительного на отрицательный и найден его максимум в области перехода в магнитоупорядоченное состояние для двух составов вблизи концентрации протекания $x_c = 0.16$ [4]. Установлен рост диэлектрической проницаемости, а также магнитоемкостный эффект [5]. В селениде марганца при анионном замещении обнаружено отрицательное магнитосопротивление выше температуры Нееля до комнатных температур [6]. В связи с этим синтез нового халькогенидного соединения при катионном замещении марганца гадолинием в системе MnSe позволит выяс-

нить влияние анионной системы в результате исследования его транспортных и гальваномагнитных свойств с концентрацией в области протекания ионов гадолиния по решетке $x = 0.2$.

Исходный моноселенид марганца является антиферромагнитным полупроводником p -типа, имеет структуру гранцентрированной кубической (ГЦК) решетки с кубической элементарной ячейкой [7,8]. Результаты комплексных исследований электрических и оптических свойств показали, что для MnSe ширина запрещенной зоны может иметь величину $E_g = 2.30$ eV [9]. При охлаждении и нагревании MnSe в температурном поведении сопротивления наблюдается гистерезис в температурном интервале $125 < T < 260$ К, обусловленный сосуществованием кубической и гексагональной модификаций. Температура магнитного фазового перехода, определенная по данным нейтронографических исследований [10], для MnSe в кубической модификации равна $T_N = 135$ К, а в гексагональной фазе NiAs она совпадает с температурой структурного перехода $T_S = 272$ К. В MnSe [11] сопротивление падает с ростом внешнего магнитного поля.

Селенид гадолиния перспективный и широкоприменяемый материал в производстве радиоизотопных источников энергии. Соединение GdSe обнаруживает металлический тип проводимости, при низких температурах 50 К переходит в магнитоупорядоченное состояние антиферромагнитного типа [12]. Кристаллизуется в кубической структуре типа NaCl с параметром элементарной

ячейки 0.5775 nm. Замещение катионов марганца ионами редкоземельных элементов приводит к электронному допированию и образованию дополнительных обменных ферромагнитных взаимодействий между ионами марганца, в результате кинетического $s-d$ -взаимодействия. Ожидаются изменения магнитной структуры и усиления ферромагнитных свойств, изменение типа проводимости, носителей тока и обнаружение магниторезистивного эффекта.

Цель настоящей работы — установить влияние анионной подсистемы на гальваномагнитные свойства в области протекания по концентрации редкоземельного иона, в том числе изменение транспортных характеристик в магнитном поле для замещенных селенидов.

2. Результаты эксперимента и их обсуждение

Твердые растворы $Gd_xMn_{1-x}Se$ ($x = 0.2$) получены методом твердофазной реакции, описанной в работе [13], из порошков исходных соединений в вакуумированных кварцевых ампулах в однозонной печи сопротивления.

Определение фазового состава и кристаллической структуры образцов $Gd_xMn_{1-x}Se$ проведено при 300 K на рентгеновской установке ДРОН-3 с использованием $CuK\alpha$ -излучения. Данные рентгеноструктурного анализа показали, что синтезированные соединения обладают ГЦК-структурой типа NaCl, типичной для моноселенида марганца. С увеличением степени катионного замещения (x) параметр элементарной ячейки a увеличивается от $a = 0.5440$ nm для MnSe до $a = 0.5520$ nm для $Gd_{0.2}Mn_{0.8}Se$ в соответствии с возрастанием ионного радиуса замещающего элемента ($r = 0.83$ Å для Mn, $r = 0.94$ Å для Gd). Исследуемые соединения с концентрацией замещения $x = 0.2$ являются антиферромагнетиками с температурой Нееля $T_N = 80$ K и парамагнитной температурой Кюри Θ , имеющей отрицательное значение и убывающей по абсолютной величине относительно исходного соединения (-350 K для $x = 0$ до -86 K для $x = 0.2$), что свидетельствует об увеличении ферромагнитных корреляций с ростом концентрации гадолиния [13]. Усиление ферромагнитных корреляций подтверждается изменениями в поведении удельного электросопротивления, магнитосопротивления и эффекта Холла.

Измерение удельного электросопротивления было проведено четырехзондовым методом в нулевом магнитном поле и поле 13 kOe, направленном перпендикулярно току. Результаты электрических измерений представлены на рис. 1. Поведение температурной зависимости удельного электросопротивления для образца $Gd_{0.2}Mn_{0.8}Se$ указывает на полупроводниковый характер проводимости, аналогично MnSe [11,14]. По наклону прямолинейной части зависимости $\lg \rho(1/T)$ определена ширина запрещенной зоны ΔE , которая составляет ~ 0.3 eV и в магнитном поле не меняется. Наблюдается

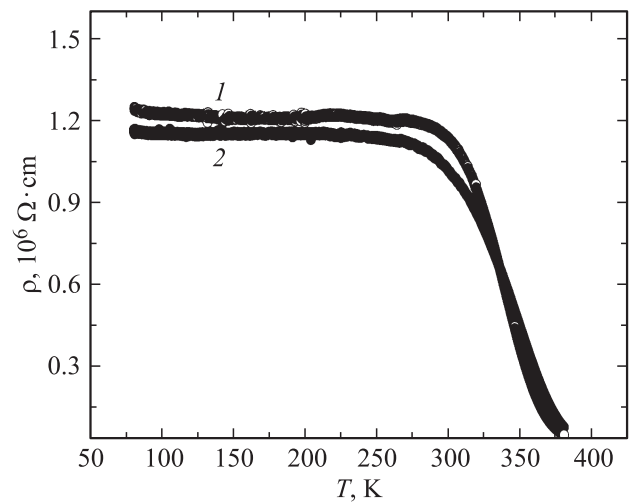


Рис. 1. Температурные зависимости электросопротивления в нулевом магнитном поле (1) и поле 13 kOe (2) системы $Gd_xMn_{1-x}Se$ с $x = 0.2$.

уменьшение значения ρ в образце $Gd_{0.2}Mn_{0.8}Se$ по сравнению с электросопротивлением исходного моноселенида марганца. Подобное поведение наблюдалось при замещении марганца в системе MnS ионами гадолиния [15]. Следует отметить, что при $T = 250$ K удельное электросопротивление практически не зависит от температуры. При дальнейшем увеличении температуры наблюдается экспоненциальное уменьшение сопротивления. Магнитосопротивление $\delta_R = (R(H) - R(0))/R(0)$ в системе Gd–Mn–Se с концентрацией замещения $x = 0.2$ меняет знак с ростом температуры при $T = 320$ K. При этой температуре наблюдаются резкое уменьшение величины постоянной Холла, широкий гистерезис вольт-амперной характеристики (ВАХ) и максимум на температурной зависимости коэффициента термоэдс.

Наличие отрицательного магнитосопротивления подтверждается ВАХ (рис. 2) поликристаллического образца $Gd_{0.2}Mn_{0.8}Se$ в магнитных полях $H = 0$ и $H = 13$ kOe. В магнитном поле гистерезис уменьшается. Замещение двухвалентного иона марганца трехвалентным ионом гадолиния приводит к перераспределению электронной плотности между t_{2g} -состояниями Mn^{2+} и Gd^{3+} и e_g -состояниями. В результате сильных электронных корреляций на ближайших ионах марганца и на ионах гадолиния возникает орбитальное упорядочение. Ионы гадолиния протекают по решетке и имеют орбитальное упорядочение ферромагнитного типа, которое разбивается на домены. На интерфейсе Mn–Gd существует сильное спин-орбитальное взаимодействие типа Рашбы [16]. В гадолиновой подсистеме орбитальный магнитный момент ($\langle L^z \rangle$) на ионе поляризует электроны проводимости по спину, что приводит к расщеплению спектра электронных возбуждений на интерфейсе на величину $2\lambda \langle L^z \rangle \sigma$, где λ — параметр спин-орбитального взаимодействия $5d$ -электронов, σ — спин электрона проводи-

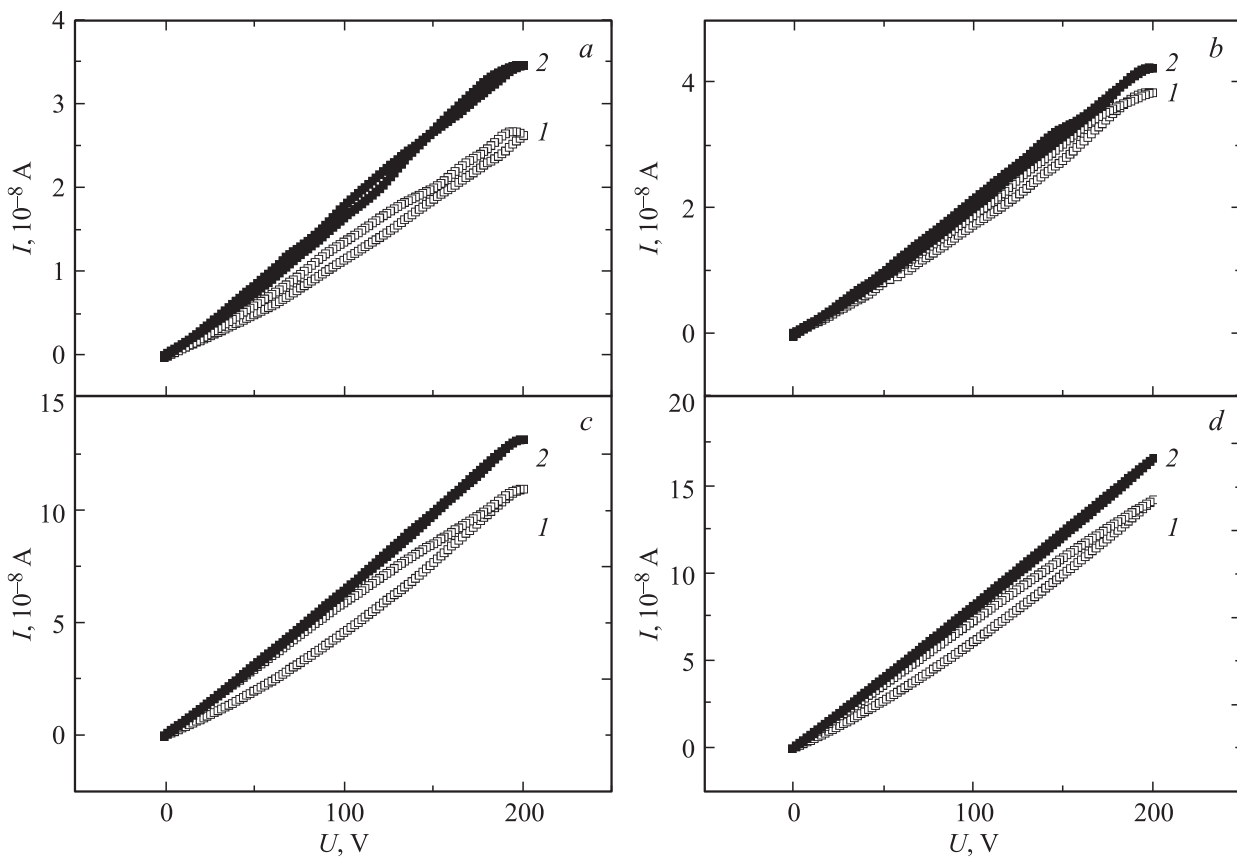


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики, измеренные в нулевом (1) и магнитном поле 13 кОе (2) для образца $\text{Gd}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Se}$ при $T = 80$ (a), 160 (b), 200 (c), 280 К (d).

мости. В магнитном поле домены с ориентацией орбитального момента против поля исчезают, и плотность доменов с угловыми моментами по полю растет. Это приводит к усилению тока проводимости $U_{\delta \max} = 40$ В, $U(dI/dU = \max) = 50$ В для $T = 80$ К. Внешнее электрическое поле за счет кулоновского взаимодействия приводит к изменению импульса электрона, повороту вектора магнитного момента и слиянию доменов. Этим процессом обусловлен гистерезис ВАХ.

Магнитосопротивление $\delta_R = (R(H) - R(0))/R(0)$ зависит от внешнего электрического поля и наблюдаются максимумы по абсолютной величине до 200 К. Для некоторых температур δ_R представлено на рис. 3. Значения напряжений, при которых магнитосопротивление и производная dI/dU достигают максимумов, близки по значению. Так, $U_{\delta \max} = 40$ В, $U(dI/dU = \max) = 50$ В для $T = 80$ К, $U_{\delta \max} = 88$ В, $U(dI/dU = \max) = 74$ В для $T = 160$ К, $U_{\delta \max} = 184$ В, $U(dI/dU = \max) = 184$ В для $T = 200$ К. Максимальные значения достигаются при изменении доменной структуры. В магнитоупорядоченной области уменьшение сопротивления в магнитном поле достигает 30–40%. Это связано с образованием ферромагнитных областей (ферронов) в антиферромагнитной матрице. В магнитном поле размер феррона увеличивается, ширина потенциального барьера меж-

ду ферронами уменьшается и подвижность носителей тока растет. Смена знака магнитосопротивления при $T = 320$ К вызвана снятием вырождения по направлению импульса электрона и его спина, т.е. величина расщепления в электронном спектре возбуждений по спину в модели Рашбы имеет величину порядка тепловой энергии. Рост сопротивления в магнитном поле связан с уменьшением подвижности носителей тока в подсистеме ионов гадолиния в результате орбитального упорядочения электронов [17].

Тип носителей заряда в катионзамещенных твердых растворах $\text{Gd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Se}$ определим из холловских измерений. На рис. 4, a представлены температурные зависимости коэффициента Холла образца $\text{Gd}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Se}$. Измерения коэффициента Холла проведены на постоянном токе в области температур 80–400 К. При измерении эффекта Холла были учтены вклады паразитных эдс, возникающие вследствие побочных гальваномагнитных и термомагнитных эффектов, а также асимметричность контактов. Замещение марганца гадолинием приводит к изменению типа носителей тока с дырочного, собственного моноселениду марганца [18], к электронному для $\text{Gd}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Se}$. На температурной зависимости R_H наблюдается участок, где постоянная Холла принимает положительные значения при $T = 195$ –275 К (рис. 4, a).

Появление участков с положительным значением R_H на температурной зависимости коэффициента Холла связано, во-первых, с присутствием в твердых растворах $Gd_xMn_{1-x}Se$ носителей заряда разного знака; во-вторых, с ростом или уменьшением их количества при разных температурах и, в-третьих, с подвижностью носителей.

Согласно литературным данным [12], результаты исследований дифференциальной термоэдс монохалькогенидов трехвалентных редкоземельных элементов показали, что ее знак в большинстве случаев не совпадает со знаком постоянной Холла и ее температурная зависимость носит сложный характер. На рис. 4, *b* представлены температурные зависимости коэффициента термоэдс твердых растворов системы $Gd_xMn_{1-x}Se$ для концентрации ($x = 0.2$). Известно, что термоэдс является самым чувствительным кинетическим электронным свойством металла. Увеличение температуры приводит к смене знака коэффициента термоэдс с отрицательного на положительный при $T = 240$ К и коэффициент термоэдс достигает максимальных значений при $T = 350$ К. Отличие в знаке коэффициентов Холла и термоэдс выше 275 К может быть связано с увлечением электронов фононами. Наличие орбитального упорядочения, как правило, приводит к сильному электрон-фононному взаимодействию.

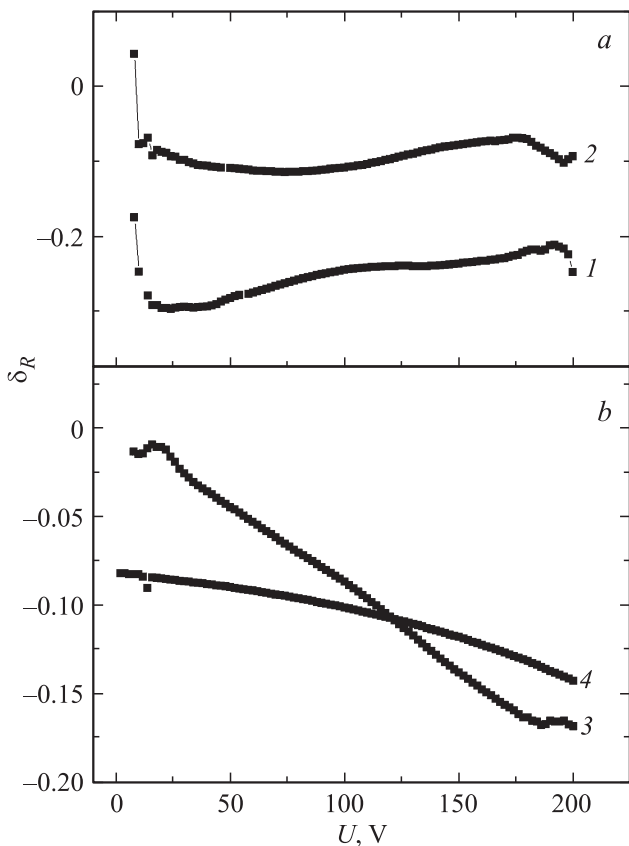


Рис. 3. Зависимость магнитосопротивления от напряжения, измеренная при $T = 80$ (1), 160 (2), 200 (3), 280 К (4) для образца $Gd_{0.2}Mn_{0.8}Se$.

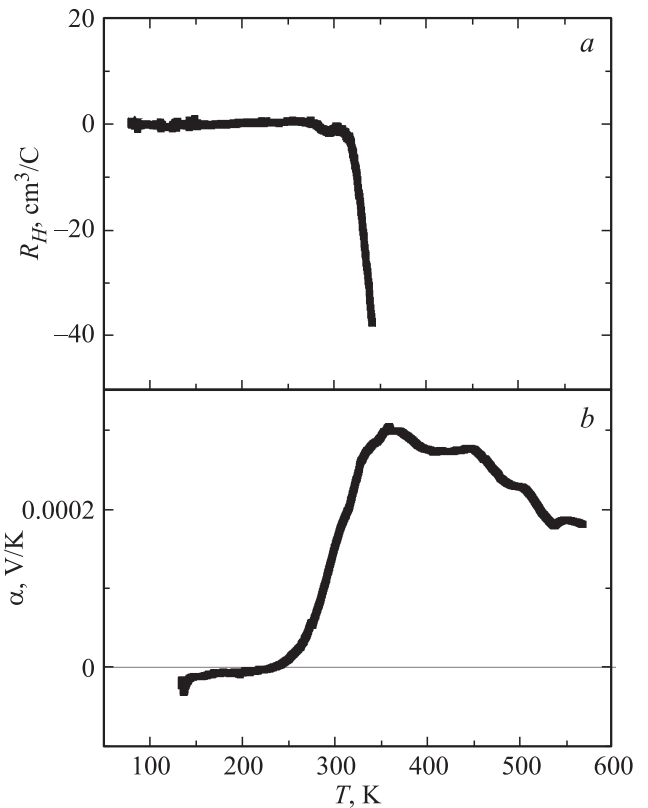


Рис. 4. Температурные зависимости константы Холла (а) и коэффициента термоэдс (b) для образца $Gd_{0.2}Mn_{0.8}Se$.

Полученные нами данные по кинетическим свойствам халькогенидной системы показали, что в системе $Gd_{0.2}Mn_{0.8}Se$ присутствуют два типа носителей заряда: дырки и электроны. При высоких температурах основными носителями заряда являются электроны, об этом свидетельствуют температурные зависимости константы Холла.

3. Заключение

В твердых растворах $Gd_xMn_{1-x}Se$ с $x = 0.2$ на основе селенида марганца обнаружено уменьшение сопротивления в магнитном поле ниже 320 К, так же как при анионном замещении теллуром. При высоких температурах сопротивление растет в магнитном поле. Экспериментальные данные объясняются образованием орбитального упорядочения и спин-орбитальным взаимодействием в модели Рашбы на интерфейсе ионов гадолиния и марганца. Обнаружен гистерезис вольт-амперной характеристики, причиной которого является наличие орбитальных магнитных доменов и зависимость импульса электрона от спиновой поляризации.

В области температур с отрицательным магнитосопротивлением существует два типа носителей тока: электроны и дырки, с положительным магнитосопротивлением преобладают электроны. Наличие двух типов но-

сителей заряда подтверждает данные термоэдс. Найдено различие знаков коэффициентов Холла и термоэдс выше комнатных температур, которое вызвано увлечением электронов фононами в результате электрон-фононного взаимодействия.

Список литературы

- [1] 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).
- [2] 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).
- [3] S.S. Aplesnin, O.B. Romanova, A.M. Harkov, D.A. Balaev, M.V. Gorev, A.M. Vorotinov, V.V. Sokolov, A.Yu. Pichugin. *J. Phys. Status Solidi B* **249**, 812 (2012).
- [4] С.С. Аплеснин, М.Н. Ситников. *Письма в ЖЭТФ* **100**, 104 (2014).
- [5] С.С. Аплеснин, М.Н. Ситников. *ФТТ* **58**, 1112 (2016).
- [6] S.S. Aplesnin, O.B. Romanova, K.I. Yanushkevich. *Phys. Status Solidi B* **252**, 1792 (2015).
- [7] D.L. Decker, R.L. Wild. *Phys. Rev. B* **4**, 3425 (1971).
- [8] S.-H. Wei, A. Zunger. *Phys. Rev. B* **48**, 6111 (1993).
- [9] S.J. Youn, B.I. Min, A.J. Freeman. *Phys. Status Solidi B* **241**, 1411 (2004).
- [10] Г.И. Маковецкий, А.И. Галяс. *ФТТ* **24**, 2753 (1982).
- [11] 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).
- [12] 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.
- [13] S.S. Aplesnin, A.I. Galyas, O.F. Demidenko, G.I. Makovetskii, A. Panasevich, K.I. Yanushkevich. *Acta Phys. Pol. A* **127**, 371 (2015).
- [14] M. Prasad, A.K. Pandit, T.H. Ansari, R.A. Singh. *Mater. Chem. Phys.* **30**, 13 (1991).
- [15] А.И. Галяс, О.Ф. Демиденко, Г.И. Маковецкий, К.И. Янушкевич, Л.И. Рябинкина, О.Б. Романова. *ФТТ* **52**, 639 (2010).
- [16] Э.И. Рашба. *ФТТ* **2**, 1224 (1960).
- [17] R. Peters, N. Kawakami, T. Pruschke. *Phys. Rev. B* **83**, 125110 (2011).
- [18] H. Vander Heide, C.F. van Briggén, C. Haas. *Mater. Res. Bull.* **18**, 1515 (1983).