

УДК 537.312.67

СИНТЕЗ, МАГНИТНЫЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Tm_xMn_{1-x}S$

© 2016 г. О. Б. Романова¹, С. С. Аплеснин^{1,2}, К. И. Янушкевич³, В. В. Соколов⁴

E-mail: rob@iph.krasn.ru

Синтезированы новые антиферромагнитные, полупроводниковые соединения $Tm_xMn_{1-x}S$ ($0 \leq x \leq 0.15$), обладающие ГЦК-решеткой типа NaCl. Проведены исследования их структурных, магнитных и электрических свойств в области температур 80–1100 К в магнитных полях до 10 кЭ. Обнаружены аномалии на температурной зависимости удельного электросопротивления в области магнитного перехода. Определена величина энергии активации синтезированных соединений, которая увеличивается с ростом концентрации замещения.

DOI: 10.7868/S0367676516060260

Сильная взаимосвязь электрической и магнитной подсистем в ряде веществ представляет несомненный интерес при разработке матриц приборов микроэлектроники [1, 2]. Наличие таких веществ позволяет расширять сферу практического использования устройств сенсорной техники и спинтроники [3]. Перспективными материалами для технического использования фазовых превращений типа металл – неметалл и магнитоэлектрического эффекта являются катион-замещенные сульфиды $Me_xMn_{1-x}S$ изученные нами ранее ($Me = 3d$ -металл [4, 5] или $Me = Ln$ [6, 7]). Фундаментальный интерес к таким сульфидам обусловлен возможностью изучения фазовых переходов типа металл–диэлектрик, магнитных фазовых превращений и магниторезистивного эффекта при изменении концентрации замещения катионов марганца редкоземельным ионом тулия с переменной валентностью.

Моносульфид α -MnS, на основе которого синтезированы исследуемые соединения, является антиферромагнетиком второго типа с температурой Нееля ($T_N = 150$ К), обладает гранцентрированной кубической решеткой NaCl [8]. Моносульфид марганца – полупроводник p -типа с малой подвижностью дырок в $3d$ -зонах, концентрацией носителей заряда $n^{-18} \text{ см}^{-3}$ и энергией активации проводимости в парамагнитном состоянии $E_a \sim 0.3$ эВ [9].

Монохалькогениды тулия (Tm_x , где $x = S, Se, Te$) представляют собой одну из групп модельных объектов, на которых изучают взаимодействие электронов внешних и внутренних оболочек редкоземельных (РЗЭ) элементов. По мере увеличения атомного номера халькогена в указанных материалах происходит последовательный переход от металлической системы (TmS) с валентностью тулия $3+$ к веществу с переменной валентностью ($TmSe$) $2.75+$ и далее к полупроводнику ($TmTe$) с валентностью Tm , строго равной $2+$. При пониженных температурах TmS проявляет свойства металлической концентрированной Кондо-системы. Кристаллическая структура TmX имеет тип NaCl с параметрами решетки $a = 0.5405$ – 0.5420 , 0.5690 – 0.5710 и 0.6340 – 0.6358 нм соответственно для S, Se и Te [10]. Соединения с тулием отличаются от всех остальных веществ (Sm, Yb, Ce, Eu) с переменной валентностью в том отношении, что Tm в обеих конфигурациях $2+$ и $3+$ оказывается (в пренебрежении возможной ролью кристаллического поля) магнитным ($Tm^{2+} 4f^{13}$ терм ${}^2F_{7/2}$ и $Tm^{3+} 4f^{12} {}^3H_6$), поэтому в соединениях с тулием при низких температурах наблюдается магнитное упорядочение, обнаружены интересные эффекты под действием магнитного поля.

Цель работы – синтез и изучение структурных, магнитных и электрических свойств твердых растворов TmS – MnS .

В настоящей работе проведен синтез твердых растворов сульфидов $Tm_xMn_{1-x}S$ с концентрацией замещения ($0.01 \leq x \leq 0.15$). Определена их кристаллическая структура, исследованы температурные зависимости магнитной восприимчивости и удельного электросопротивления.

Кристаллы $Tm_xMn_{1-x}S$ выращены в кварцевом реакторе из расплава поликристаллических порошков сульфидов. Реактор с шихтой в стеклоглелеродных тиглях протягивался через одновитковый индуктор ВЧ-установки. В качестве инертной среды

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки “Институт физики имени Л.В. Киренского” СО РАН, Красноярск.

² Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования “Сибирский государственный аэрокосмический университет имени М.Ф. Решетнева”, Красноярск.

³ ГО “НПЦ НАН Беларуси по материаловедению”, Минск, Беларусь.

⁴ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки “Институт неорганической химии” СО РАН, Новосибирск.

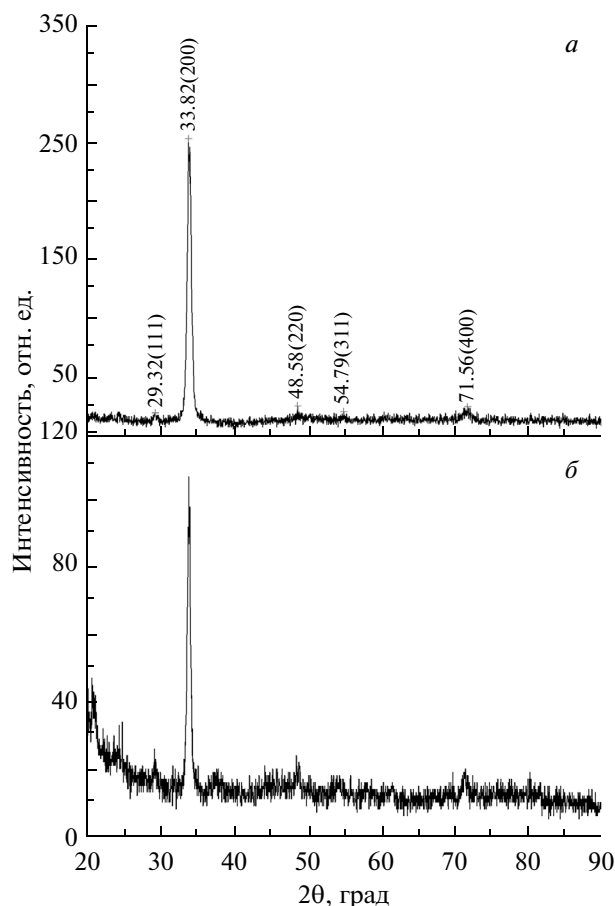


Рис. 1. Результаты рентгеноструктурного анализа образцов $Tm_xMn_{1-x}S$; $x = 0.1$ (а) и 0.15 (б).

использован высокочистый аргон [11]. Определение фазового состава и кристаллической структуры образцов $Tm_xMn_{1-x}S$ проведено при 300 К на рентгеновской установке ДРОН-3 с использованием CuK_{α} -излучения. Измерения магнитной восприимчивости выполнены в вакууме пондеромоторным методом в интервале температур 100–800 К в магнитном поле 10 кЭ. Изучение удельного электросопротивления осуществлено двухзондовым компенсационным методом на постоянном токе в интервале температур 80–1100 К.

Согласно результатам рентгеноструктурного анализа (рис. 1) синтезированные образцы $Tm_xMn_{1-x}S$ имеют кубическую решетку типа NaCl, характерную для моносульфида марганца. Катионное замещение с изменением состава от $x = 0.01$ до $x = 0.15$ приводит к увеличению параметра элементарной ячейки a от 0.5225 нм у α -MnS до 0.5306 нм у состава $Tm_{0.15}Mn_{0.7}S$ в соответствии с увеличением ионного радиуса замещающего элемента. Сопутствующие примесные фазы в синтезированных образцах обнаружены не были. Проведены исследования поверхности сколов кристаллов сканирующей электронной микроскопией. Получены характерные микрофото-

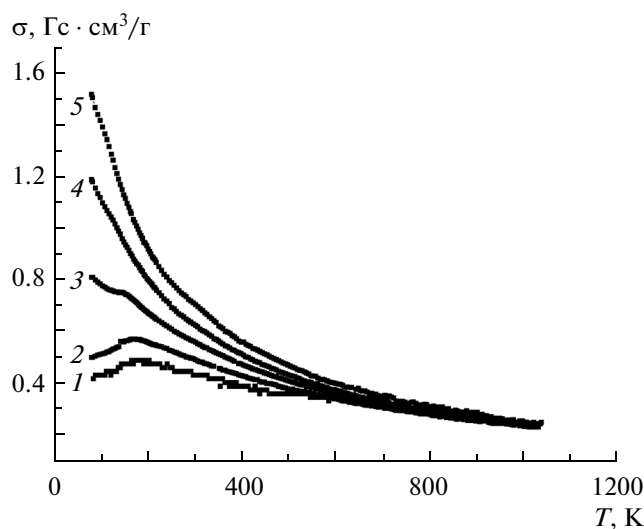


Рис. 2. Температурные зависимости намагниченности для твердых растворов $Tm_xMn_{1-x}S$ с концентрацией $x = 0$ (1); 0.01 (2); 0.05 (3); 0.1 (4); 0.15 (5), измеренные в магнитном поле 10 кЭ.

графии кристаллов, допированных тулием. Результаты EDAX элементного анализа показывают соответствие в пределах ошибки метода соотношения тулия к марганцу и сере исходного взятого состава с составом выращенных кристаллов.

На рис. 2 представлены температурные зависимости намагниченности образцов $Tm_xMn_{1-x}S$ с $0 \leq x \leq 0.15$, измеренных в магнитном поле напряженностью 10 кЭ. Температурный ход намагниченности для составов с небольшой концентрацией замещения $x \leq 0.01$ качественно не отличается от зависимости $\sigma(T)$ для моносульфида марганца [12]. На $\sigma(T)$ для всех составов наблюдаются максимумы, указывающие на антиферромагнитный переход в области температур 172 К (для $x = 0.01$) до 130 К (для $x = 0.15$), который уменьшается с ростом концентрации (x) тулия. Из температурных зависимостей магнитной восприимчивости определены асимптотическая парамагнитная температура Θ_p , постоянная Кюри–Вейсса C и эффективный магнитный момент $\mu_{эф}$. Температурная зависимость обратной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$ в области высоких температур описывается законом Кюри–Вейсса с парамагнитной температурой Θ , имеющей отрицательное значение и возрастающей $\Theta_p = -478$ К для $x = 0.01$ до $\Theta_p = -69$ К для $x = 0.15$, что свидетельствует об усилении ферромагнитного обмена за счет возможного увеличения суперпарамагнитных кластеров с сильным ферромагнитным взаимодействием между ионами марганца, являющимися ближайшими соседями иона тулия в результате кинетического обменного взаимодействия. Увеличение степени катионного замещения сопровождается изменением эффективного магнитного момента в интервале (6–5.2 μ_B).

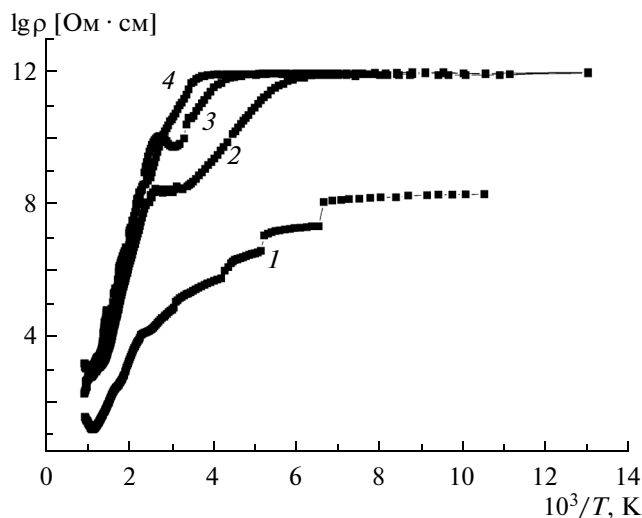


Рис. 3 Температурные зависимости удельного электросопротивления образцов $Tm_xMn_{1-x}S$ с $x = 0.01$ (1); $x = 0.05$ (2); $x = 0.1$ (3); $x = 0.15$ (4).

Эксперимент показал, что изменение концентрации Tm в интервале концентраций $x = 0.01$ – 0.15 также оказывает влияние на кинетические свойства синтезированных соединений $Tm_xMn_{1-x}S$ в интервале температур $80 \leq T \leq 900$ К. На рис. 3 представлены температурные зависимости удельного электросопротивления исследуемых твердых растворов $Tm_xMn_{1-x}S$. Ход зависимостей $\lg \rho(10^3/T)$ характерен для веществ с полупроводниковой проводимостью аналогично моносulfиду марганца. По тангенсу угла наклона линейной части $\lg \rho(10^3/T)$ определена ширина запрещенной зоны этих составов. Она изменяется по температуре для $x = 0.05$ от 0.2 эВ в области низких температур до 1.03 эВ. Аналогичная ситуация наблюдается для состава с $x = 0.1$ для этого образца энергия активации изменяется в пределах от 0.4 до 1.1 эВ. В области температур 350–500 К на $\lg \rho(10^3/T)$ образцов с концентрацией $x = 0.05$ и 0.1 наблюдаются аномалии, характерные для переходов от примесной проводимости к собственной. Для $Tm_xMn_{1-x}S$ ($x = 0.01$; 0.15) на зависимости $\lg \rho(10^3/T)$ четкий переход от примесной проводимости к собственной не наблюдается. На зависимости $\lg(10^3/T)$ в области температур 150–240 К для всех концентраций замещения характерно присутствие скачков электропроводности, которые коррелируют с температурами антиферромагнитного перехода. Для всех исследуемых образцов характерно высокоомное состояние даже при комнатной температуре по сравнению с электросопротивлением, наблюдаемым в моносulfиде марганца [12]. С ростом концентрации замещения редкоземельного металла в решетке MnS величина удельного электросопротивления растет (от 200 кОм для $x = 0.01$ до 280 ГОм для $x = 0.15$). Резкое увеличение величины удельного электросопротивления твердых раство-

ров $Tm_xMn_{1-x}S$ при небольшом замещении ионов Mn в решетке MnS ионами переходных металлов можно объяснить эффектом зарядовой компенсации, а это значит, что при внедрении в решетку MnS эти ионы обеспечивают донорную проводимость в противовес акцепторной проводимости, наблюдаемой в соединении моносulfида марганца.

Таким образом, синтезированы новые антиферромагнитные полупроводниковые соединения $Tm_xMn_{1-x}S$ ($0 \leq x \leq 0.15$), обладающие ГЦК-решеткой типа NaCl. Результаты проведенных исследований показали, что в достаточно широком интервале температур составы твердых растворов $Tm_xMn_{1-x}S$ обладают взаимозависимым сочетанием магнитных и проводящих свойств. Обнаружено увеличение электросопротивления и величины магнитного момента при замещении марганца ионами тулия с переменной валентностью.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 15-42-04099 р_сибирь_a и Государственного задания № 114090470016.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Звездин А.К., Пятаков А.П. // УФН. 2004. Т. 174. С. 465.
2. Manfred Fiebig // J. Phys. D: Appl. Phys. 2005. V. 38. P. R123.
3. Аплеснин С.С. // Основы спинтроники. Красноярск: СибГАУ, 2007. 252 с.
4. Аплеснин С.С., Рябинкина Л.И., Романова О.Б., Бандурина О.Н., Горев М.В., Балаев А.Д., Еремин Е.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2009. Т. 73. № 7. С. 1021; Aplesnin S.S., Ryabinkina L.I., Romanova O.B., Bandurina O.N., Gorev M.V., Balaev A.D., Eremin E.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2009. V. 73. № 7. P. 965.
5. Аплеснин С.С., Рябинкина Л.И., Романова О.Б., Великанов Д.А., Балаев А.Д., Балаев Д.А., Янушкевич К.И., Галас А.И., Демиденко О.Ф., Бандурина О.Н. // ЖЭТФ. 2008. Т. 133. С. 875.
6. Romanova O.B., Ryabinkina L.I., Sokolov V.V., Pichugin A.Yu., Velikanov D.A., Balaev D.A., Galyas A.I., Demidenko O.F., Makovetskii G.I., Yanushkevich K.I. // Solid State Commun. 2010. V. 150. P. 602.
7. Aplesnin S., Romanova O., Harkov A., Balaev D., Gorev M., Vorotinov A., Sokolov V., Pichugin A. // Phys. Status Solidi B. 2012. V. 249. P. 812.
8. Петраковский Г.А., Аплеснин С.С., Лосева Г.В., Рябинкина Л.И., Янушкевич К.И. // Физика. 1991. Т. 33. С. 406.
9. Youn S.J., Min B.I., Freeman A.J. // Phys. Status. Solidi (b). 2004. V. 241. P. 1411.
10. Степанов Н.Н., Щенников В.В., Морозова Н.В., Каминский В.В., Голубков А.В. // Физика тв. тела. 2014. Т. 56. С. 903.
11. Аплеснин С.С., Рябинкина Л.И., Романова О.Б., Соколов В.В., Пичугин А.Ю., Галас А.И., Демиденко О.Ф., Маковецкий Г.И., Янушкевич К.И. // Физика тв. тела. 2009. Т. 51. С. 661.
12. Heikens H.H., Wiegers G.A., van Bruggen C.F. // Solid State Commun. 1977. V. 24. P. 205.