

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ТЕРМО-ЭДС ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Mn_{1-x}M_xSe$ (M – Ti, V, Cr, Fe, Co) СО СТРУКТУРОЙ ТИПА NaCl

Галяс А.И., Демиденко О.Ф., Маковецкий Г.И.
Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси,
220072, Минск, П.Бровки 17.

Введение. Соединения на основе 3d-металлов и их сплавы привлекают большой интерес исследователей в течение многих лет в связи с проявлением в них практически всех типов магнитного упорядочения и широким разнообразием магнитных и электрических свойств, которые чувствительны к изменению межатомных расстояний и искажениям кристаллической структуры. Некоторые из таких соединений являются магнитными полупроводниками, например, монохалькогениды марганца. Полупроводниковое соединение $MnSe$ имеет устойчивую при температурах выше комнатной ГЦК кристаллическую структуру типа $NaCl$. При низких температурах в моноселениде марганца и его твердых растворах наблюдается ряд интересных переходов. Предыдущие исследования особенностей их магнитных и электрических свойств приводили к неоднозначной, иногда даже противоречивой интерпретации наблюдаемых результатов. Настоящая работа посвящена изучению электрических свойств твердых растворов $Mn_{1-x}M_xSe$ (M – Ti, V, Cr, Fe, Co).

Методика эксперимента. Синтез селенида марганца и твердых растворов на его основе проведен по обычной керамической технологии с использованием методики, описанной в работе [1] с рентгенографическим контролем фазности при комнатной температуре. Исследование электрических свойств и термоэлектродвижущей силы проведено с применением общепринятой методики. Температурные измерения электросопротивления и термо-ЭДС проведены в диапазоне от 77 до 850 К.

Результаты исследования. Установлено, что твердые растворы на основе моноселенида марганца, как и сам моноселенид, обладают температурной зависимостью электросопротивления, характерной для полупроводников.

Температурные зависимости электропроводности твердых растворов системы $Mn_{1-x}Fe_xSe$ ($0 \leq x \leq 0.45$) представлены на рис.1. Составы с $x \leq 0.2$ обладают полупроводниковым типом проводимости во всем температурном диапазоне измерений. Величина электропроводности при комнатной температуре резко растет с увеличением концентрации замещающего катиона. На рис.2 показаны температурные зависимости термо-ЭДС для твердых растворов системы $MnSe-FeSe$. Зависимость $\alpha = f(10^3/T)$ составов $x \leq 0.1$ подобна зависимости исходного соединения $MnSe$ [2]. Коэффициент термо-ЭДС у них положителен и с изменением концентрации железа в селениде марганца по величине в максимуме остается практически постоянным, но немного сдвигается в область низких температур. Область собственной проводимости у этих твердых растворов лежит выше 510 К. Как следует из зависимостей $\alpha = f(10^3/T)$ (рис.2), именно после этой температуры происходит резкое уменьшение коэффициента термо-ЭДС.

Известно, что удельная электропроводность полупроводника в общем случае определяется как сумма произведений:

$$\sigma = \sum_k n_k e_k u_k \quad (1),$$

где n_k – концентрация носителей, e_k – заряд, u_k – подвижность носителей заряда. С изменением температуры подвижность носителей заряда в полупроводниках изменяется незначительно. Вероятно, подвижность носителей изменяется незначительно и с

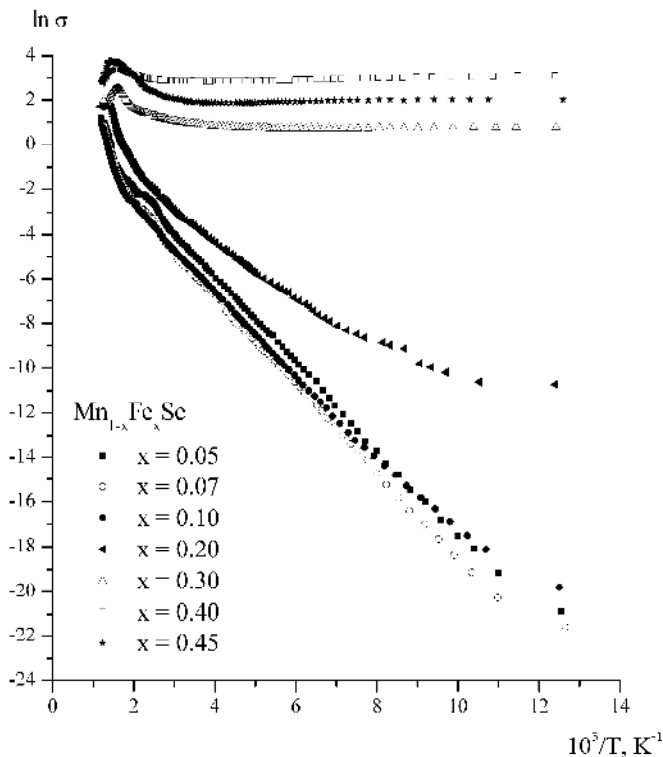


Рис.1

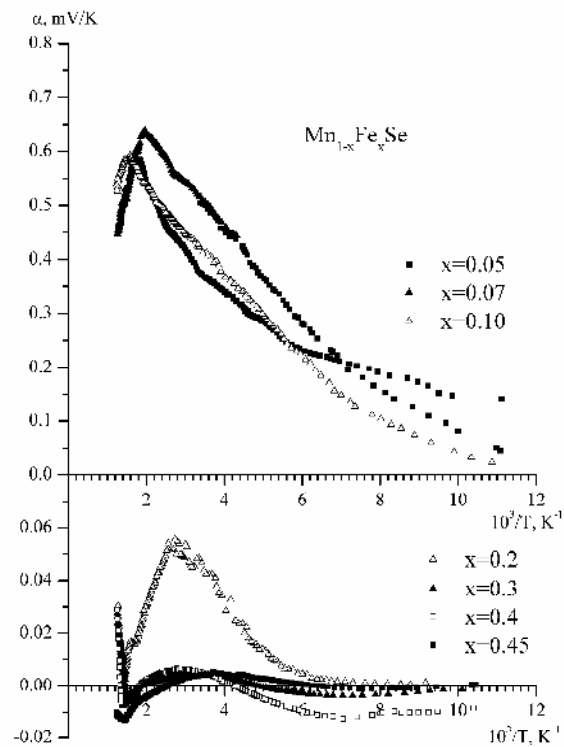


Рис.2

увеличением концентрации. Можно предположить, что в данных твердых растворах с увеличением концентрации железа увеличивается количество носителей заряда за счет еще одного электрона на d-оболочке атома железа. С ростом температуры начинается и интенсивный переход электронов в зону проводимости, поэтому увеличивается их вклад в проводимость, и положительный коэффициент термо-ЭДС начинает уменьшаться, т.к. $\alpha = A - B \ln \sigma$, где A и B некоторые коэффициенты.

Что касается твердых растворов $Mn_{1-x}Fe_xSe$ с $x \geq 0.3$, то выводы относительно типа носителей заряда в них делать трудно. Электросопротивление таких твердых растворов практически не меняется с температурой и по величине составляет несколько десятков Ом. Величина коэффициента термо-ЭДС в максимуме составляет несколько сотых мВ на Кельвин.

Температурные зависимости электропроводности твердых растворов $Mn_{1-x}Cr_xSe$ $x \leq 0.1$ (рис.3) подобны зависимостям для $Mn_{1-x}Fe_xSe$ с низкой концентрацией железа. Электропроводность при азотной температуре у составов с замещением марганца хромом немного больше, чем при замещении марганца железом, и имеет величину порядка $10^{-8} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. Величина σ при комнатной температуре быстро растет с увеличением концентрации хрома. Для каждого состава электропроводность плавно растет с увеличением температуры по закону, который характерен для полупроводниковых материалов. На зависимостях $\alpha = f(10^3/T)$ резкий рост величины коэффициента термо-ЭДС начинается только с температуры порядка 400-500 К.

Для твердых растворов $Mn_{1-x}Cr_xSe$ $x \geq 0.2$ наблюдается более сложная зависимость электропроводности от температуры. Эти материалы обладают большим по сравнению с базовым соединением $MnSe$ значением электропроводности. С увеличением концентрации хрома до $x=0.4$ сопротивление значительно падает, а его температурная зависимость становится подобной металлической при температуре $T \sim 600$ К. Графические зависимости α

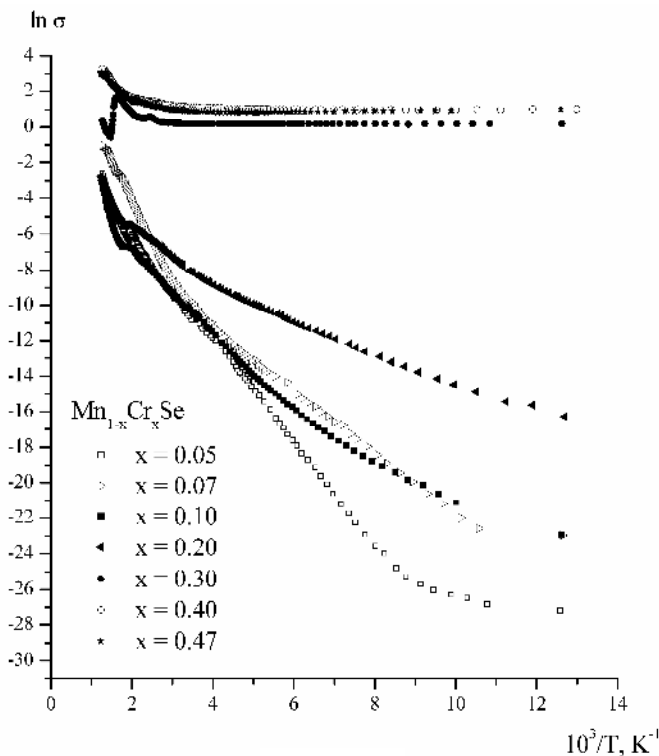


Рис.3

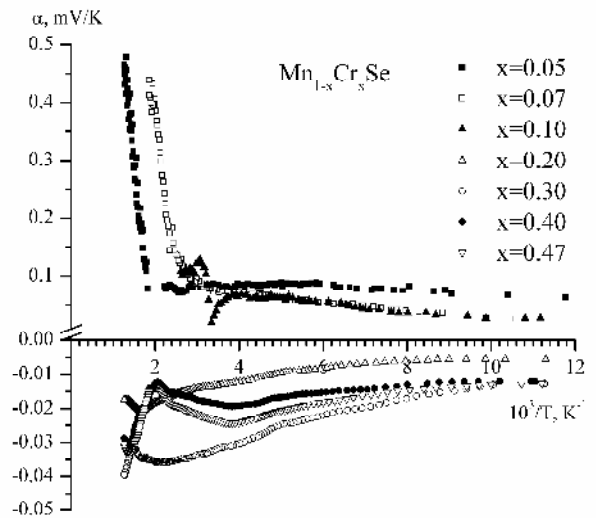


Рис.4

$\ln \sigma = f(10^3/T)$ образцов с $x = 0.3; 0.4; 0.47$ подобны друг другу, а их величина коэффициента термо-ЭДС отрицательна во всем диапазоне температур.

Что касается твердых растворов $Mn_{1-x}M_xSe$ ($M - Ti, V, Co$), то в силу малой растворимости [3] проследить концентрационную зависимость величины электропроводности и термо-ЭДС в них трудно. В указанных системах для всех составов наблюдается полупроводниковый тип температурной зависимости электросопротивления. Коэффициент термо-ЭДС для них положителен во всем температурном диапазоне измерений за исключением твердого раствора $Mn_{0.93}Ti_{0.07}Se$, для которого $\alpha < 0$.

Определить значения ширины запрещенной зоны по зависимостям $\ln \sigma = f(1/T)$ трудно, поскольку для ряда твердых растворов получено лишь несколько экспериментальных точек в области собственной проводимости, а для некоторых твердых растворов, она, вероятнее всего, не была достигнута. Для более точного определения этой фундаментальной характеристики планируется проведение оптических измерений на пленках указанных твердых растворов.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № Ф04 – 182).

Литература:

1. Маковецкий Г.И., Галяс А.И., Демиденко О.Ф. Получение и магнитные свойства твердых растворов $Mn_{1-x}Ti_xSe$ ($0 \leq x \leq 0.2$) и $Mn_{1-x}V_xSe$ ($0 \leq x \leq 0.15$).// Весці НАН Б, сер.фіз.-мат.н. **2**. 2002. С.82-84.
2. Маковецкий Г.И., Сирота Н.Н. Электропроводность и термоэлектродвижущая сила селенида марганца.// Доклады АН БССР. **IX**. №1. 1965. С.15-17.
3. Маковецкий Г.И., Галяс А.И., Демиденко О.Ф. Получение и свойства твердых растворов $Mn_{1-x}M_xSe$ ($M - Ti, V, Fe, Co$).// Неорганические материалы. т.40. №12. 2004. С.1-4.