

На правах рукописи
УДК 537. 311. 3; 537. 622

Романова Оксана Борисовна

**ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТОСОПРОТИВЛЕНИЯ
В СУЛЬФИДАХ МАРГАНЦА**

01.04.11-физика магнитных явлений

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико – математических наук

КРАСНОЯРСК - 2003

Работа выполнена в лаборатории резонансных свойств магнитоупорядоченных веществ Института физики им. Л.В. Киренского СО РАН

Научный руководитель: Заслуженный деятель науки РФ,
доктор физико – математических наук,
профессор Петраковский Г.А.

Официальные оппоненты: доктор физико – математических наук,
профессор Бабкин Е.В.

кандидат физико – математических наук,
старший научный сотрудник Петров М.И.

Ведущая организация: Сибирский физико - технический институт
им. акад.В.Д. Кузнецова (г.Томск)

Защита состоится “__” _____ 2003 г. в _____ час.

на заседании Специализированного совета Д 002.67.02
по защитам диссертаций при Институте физики им. Л.В. Киренского СО РАН
Адрес: 660036, Красноярск, Академгородок, Институт физики

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
Института физики им. Л.В. Киренского СО РАН

Автореферат разослан “__” _____ 2003 г.

Ученый секретарь
Специализированного совета
доктор физико – математических наук

Аплеснин С.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы Одной из новых и нерешенных проблем физики твердого тела и магнетизма является проблема колоссального магнитосопротивления (КМС) в магнитных полупроводниках. Сложность явления КМС обуславливает необходимость использования практически всех известных на настоящий момент методов исследования кристаллов – от магнитоэлектрических до резонансных, оптических, нейтронографических методов.

С точки зрения технических приложений использование эффекта КМС - это не просто усовершенствование уже существующих компьютерных и полупроводниковых технологий. Это - создание принципиально новых элементов оперативной компьютерной памяти, использование которых приведет к существенному снижению энергозатрат и энергонезависимости не только компьютеров, но и таких устройств, как сотовые телефоны, электронные органайзеры, цифровые камеры и пр. Согласно прогнозам, промышленное производство памяти нового типа, разработанной на основе тонкопленочных ферромагнитных структур с эффектом КМС, начнется уже к 2004 году.

В отличие от пленочных ферромагнитных структур, которые представляют собой искусственное создание магнитной и электронной неоднородности и требуют сложной технологии получения, в магнитных полупроводниках эффект КМС является внутренним свойством кристалла. Изменение величины электросопротивления под действием магнитного поля в магнитных полупроводниках достигает значительных величин. Например, в легированном антиферромагнитном (АФ) селениде европия при гелиевой температуре эта величина составляет 10^{11} %. В широко известных манганитах величина эффекта КМС при комнатной температуре порядка 100%. Это делает магнитные полупроводники перспективными материалами для технических приложений как в качестве элементов памяти, так и управляемых магнитным полем устройств.

Задача фундаментальной физики - понять природу уменьшения электросопротивления под воздействием магнитного поля, то есть механизм явления КМС. В связи с этим актуальными являются поиск, получение и изучение новых соединений с КМС. Это сложная задача для исследователей, так как в данный момент не существует четко выраженных критериев для обнаружения этого эффекта.

Анализ существующих экспериментальных данных о материалах с КМС показывает, что наиболее часто этот эффект реализуется в катион – замещенных системах, в которых наблюдается концентрационный переход антиферромагнитный диэлектрик – ферромагнитный металл. Это позволило предложить в качестве новых объектов для поиска и изучения природы эффекта КМС сульфиды, созданные на основе антиферромагнитного полупроводника – моносульфида марганца с ГЦК решеткой типа NaCl. В катион – замещенных сульфидах $Me_xMn_{1-x}S$ ($Me = Fe, Cr$) аналогично системам, созданным на основе $LaMnO_3$, реализуются подобного типа переходы. Исследование возможности

обнаружения эффекта КМС в катион – замещенных сульфидных системах определило цель диссертационной работы.

Целью работы является исследование возможности обнаружения эффекта КМС в монокристалле моносульфида марганца с ГЦК решеткой типа NaCl и в сульфидных системах $Me_xMn_{1-x}S$ ($Me = Cr, Fe$), созданных на его основе; изучение структурных, оптических, магнитных, электрических, магнитоэлектрических и гальваномагнитных свойств этих соединений в зависимости от концентрации, температуры и магнитного поля; выяснения особенностей эффекта КМС и его природы.

Научная новизна. Предложены и изучены новые сульфидные соединения $Me_xMn_{1-x}S$ ($Me = Cr, Fe$), созданные на основе α - MnS и обладающие колоссальным магнитосопротивлением. Впервые проведены систематические исследования электрических, оптических, магнитных и магнитоэлектрических свойств монокристалла α - MnS в разных кристаллографических плоскостях, что позволило обнаружить анизотропию проводимости и спектров оптического поглощения данного кристалла, нелинейную полевую зависимость намагниченности и появление отрицательного магнитосопротивления.

Впервые исследованы магнитоэлектрические свойства твердых растворов $Me_xMn_{1-x}S$ ($0 < X \leq 0.5$) в магнитных полях до 50 кЭ в интервале температур 4.2÷300 К. В результате этих исследований был обнаружен эффект отрицательного КМС в ферромагнитных полупроводниковых составах с $X \approx 0.29$ для $Me=Fe$ и $X \approx 0.5$ для $Me=Cr$.

Впервые проведены исследования эффекта Холла в сульфидах $Fe_xMn_{1-x}S$ ($0.25 \leq X \leq 0.3$), которые позволили определить тип, подвижность и концентрацию носителей заряда, а также выявить связь отрицательного КМС с ростом концентрации носителей заряда при увеличении магнитного поля.

Впервые проведены нейтронографические исследования твердых растворов $Fe_xMn_{1-x}S$, которые показали, что этот эффект реализуется в области сосуществования ферромагнитной и антиферромагнитной фаз.

Научная и практическая ценность. Приведенные в работе экспериментальные результаты дают вклад в представление о закономерностях изменения электрических свойств и особенностях проявления эффекта КМС в моносульфиде марганца и созданных на его основе твердых растворах. Полученные данные важны для систематизации знаний об этой группе веществ. Выявленные в работе особенности физических свойств и явления КМС в моносульфиде α - MnS и $Me_xMn_{1-x}S$ ($Me = Cr, Fe$) могут быть использованы при разработке и создании устройств элементов оперативной компьютерной памяти. Рекомендации и выводы, сделанные в работе, можно использовать при планировании и проведении новых экспериментальных работ по изучению физических свойств и явления КМС в соединениях 3d - элементов.

На защиту выносятся:

- Результаты комплексного исследования структурных, электрических, оптических, магнитных и магнитоэлектрических свойств монокристалла α -MnS в широком диапазоне температур, магнитных полей в зависимости от кристаллографической ориентации.
- Обнаружение анизотропии оптических спектров поглощения и проводимости в нулевом магнитном поле.
- Результаты исследования магнитоэлектрических свойств α -MnS и обнаружение отрицательного магнитосопротивления в плоскости (111).
- Результаты исследования структурных, электрических, магнитных, магнитоэлектрических и гальваномагнитных свойств системы $Me_xMn_{1-x}S$ ($Me = Cr, Fe$) в широком диапазоне температур и магнитных полей.
- Обнаружение эффекта колоссального магнитосопротивления в катион-замещенных сульфидах $Me_xMn_{1-x}S$ ($Me = Cr, Fe$) и результаты нейтронографических исследований, подтверждающие магнитную двухфазность в сульфидах $Fe_xMn_{1-x}S$.
- Результаты исследования эффекта Холла твердых растворов $Fe_xMn_{1-x}S$ ($0.25 \leq x \leq 0.3$) в диапазоне температур (77÷300K) и магнитных полей до 15 кЭ.
- Вывод о взаимосвязи аномального уменьшения удельного электросопротивления с ростом концентрации носителей при увеличении магнитного поля.

Апробация работы. Основные результаты диссертации докладывались на Евро-Азиатском симпозиуме «Trends in Magnetism», Екатеринбург, 2001; Втором Международном симпозиуме «Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах» ОМА-II, Сочи, Лазаревское, 2001; Международном симпозиуме «Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах» ОМА-2002, Сочи, Лазаревское, 2002; Московском Международном симпозиуме по магнетизму, Москва (MISM-2002); Международной конференции «Магнитные материалы и их применение» Минск (ММП-2002); The 7th International Symposium on Research in High Magnetic Fields, Tolouse (France) (RHMF-2003)

Публикации. По теме диссертации опубликовано 12 печатных работ, включая тезисы, список которых приведен в конце автореферата.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитируемой литературы, содержащего 115 наименований. Диссертация изложена на 118 страницах, содержит 45 рисунков.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность темы, выбор объектов исследования, сформулированы цели и задачи работы. Описана структура диссертации. Отмечена научная новизна и практическая ценность результатов выносимых на защиту.

Глава 1. Обзор литературы.

Первая глава работы имеет обзорный характер. В ней представлены краткое изложение понятия эффекта КМС, результаты экспериментальных и теоретических исследований этого эффекта в ферромагнитных тонкопленочных структурах и магнитных полупроводниках. Приведены примеры соединений, в которых реализуется эффект КМС, представлены их физические свойства. Рассмотрены существующие на данный момент наиболее известные механизмы КМС. Показано широкое техническое применение систем с этим эффектом. В заключении обзора сформулированы цели и задачи диссертационной работы.

Глава 2. Технология получения образцов и экспериментальные методы исследования.

Во второй главе приведены технология получения образцов и методики экспериментальных исследований. Исследования выполнены на монокристалле α -MnS и поликристаллических образцах $Me_xMn_{1-x}S$ ($Me=Fe, Cr$), синтезированных на основе α -MnS в откачанных кварцевых ампулах при температуре 960°C в течение 10 дней. Монокристалл α -MnS был получен путем насыщения жидкого марганца серой при $T \sim 1245^\circ\text{C}$. Рентгеноструктурный анализ проведен на монокристалле α -MnS и поликристаллических образцах $Me_xMn_{1-x}S$ ($Me=Fe, Cr$) в монокроматическом $\text{Cu K}\alpha$ -излучении в интервале температур $100 \div 300\text{K}$ на дифрактометре ДРОН-2.0. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ выполнялся на рентгеновском спектрометре СПАРК-1. Электрические измерения проведены потенциометрическим методом на постоянном токе в магнитном поле до 50 кЭ в области температур $4.2 \div 300\text{K}$. Холловское напряжение измерялось четырехконтактным методом на постоянном токе в интервале температур $77 \div 300\text{K}$ в магнитных полях до 15 кЭ . Измерения магнитных свойств в интервале температур $4.2 \div 350\text{K}$ в магнитных полях до 500 Э проведены на СКВИД магнитометре; намагниченность образцов в полях до 30 кЭ снималась на вибрационном магнитометре со сверхпроводящим соленоидом в интервале температур $4.2 \div 300\text{K}$. Высокотемпературные ($100 \div 1000\text{K}$) измерения магнитных свойств проведены совместно с Институтом физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси (Минск) в поле 8.6 кЭ , методом Фарадея на образцах, помещенных в вакуумированные кварцевые ампулы. Нейтронографические исследования проведены совместно с институтом Пауля Шеррера (Швейцария) на образцах $Fe_xMn_{1-x}S$ с составами $X \approx 0.29$ и 0.3 . Измерения выполнены на дифрактометре DMC с длиной волны

$\lambda = 2.559\text{\AA}$ в интервале температур $4.2\div 850\text{K}$. Оптические измерения монокристалла $\alpha\text{-MnS}$ были проведены в проточном кварцевом криостате по двухлучевой методике в интервале температур $86\div 300\text{K}$ в широком интервале энергий от $8\cdot 10^3$ до $24\cdot 10^3\text{см}^{-1}$. Образцы для измерений были приготовлены из монокристалла $\alpha\text{-MnS}$ в плоскости (111) и (100) и имели форму пластинок размером $0.2\times 0.2\text{см}$ с отполированной поверхностью толщиной ~ 40 мкм. Световой луч был направлен перпендикулярно к исследуемой плоскости.

Глава 3. Физические свойства монокристалла моносульфида марганца.

В данной главе представлены результаты исследований кристаллической структуры, оптических, электрических, магнитных и магнитоэлектрических свойств ориентированного монокристалла $\alpha\text{-MnS}$, проведенные с целью выяснения возможности синтеза на его основе соединений с КМС.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа монокристалл $\alpha\text{-MnS}$ имеет гранцентрированную кубическую (ГЦК) решетку типа NaCl с параметром элементарной ячейки $a=5.222\text{\AA}$ при 300K , что согласуется с данными для монокристаллов $\alpha\text{-MnS}$, полученных методом химических транспортных реакций [1]. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ указывает на отсутствие примесей в монокристалле $\alpha\text{-MnS}$. На рис.1а представлена температурная зависимость параметра решетки, который при уменьшении температуры нелинейно уменьшается. В диапазоне температур $125\div 165\text{K}$ наблюдается сжатие решетки при понижении температуры, которое сопровождается ромбоздрическим искажением [1] ниже температуры Нееля. Температурная зависимость коэффициента расширения решетки, изображенная на рис.1б, имеет ряд аномалий при $T_s = 165, 147, 125\text{K}$.

На монокристалле $\alpha\text{-MnS}$ нами были проведены исследования спектров оптического поглощения моносульфида марганца в двух плоскостях (111) и (100) в интервале температур $86\div 300\text{K}$ и энергий $8\cdot 10^3\div 24\cdot 10^3\text{см}^{-1}$. Для плоскости (100) исследования проведены впервые. В результате сравнения спектров оптического поглощения для плоскости (100) и (111) (рис.2) была выявлена существенная анизотропия поглощения в неполяризованном свете. Анизотропия проявляется в расщеплении пика А для плоскости (100) и сдвиге компонент расщепления в

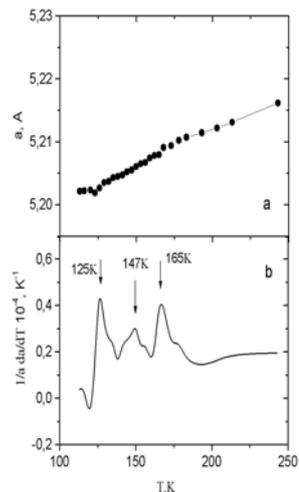


Рис.1 а, б Температурные зависимости : а – параметра решетки; б – коэффициента расширения решетки для монокристалла $\alpha\text{-MnS}$.

противоположных направлениях по энергиям, а также в усилении интенсивности пика В. Вследствие этих изменений минимум поглощения вблизи $18 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ становится менее глубоким, и кристалл меняет цветность. Кристалл вырезанный в плоскости (111), имеет зеленый цвет, а в плоскости (100) кристалл имеет темно желтый цвет при 300К. При уменьшении температуры расщепление пика А уменьшается и при 86 К пики А для обеих плоскостей почти сливаются.

Анизотропия спектров оптического поглощения коррелирует с обнаруженной анизотропией электрических свойств моносульфида марганца. На рис.3 представлена температурная зависимость удельного электросопротивления для моносульфида марганца α - MnS в разных плоскостях (111) и (100) в интервале температур $77 \div 300 \text{ К}$ в нулевом магнитном поле. При температуре $\sim 300\text{К}$ величина электросопротивления кристалла в плоскости (100) составляла $3.17 \cdot 10^5 \text{ Ом}\cdot\text{см}$, в плоскости (111) она равна $5.98 \cdot 10^5 \text{ Ом}\cdot\text{см}$, что свидетельствует об анизотропии проводимости и подтверждает результаты оптических исследований. В области $T \sim (170-300\text{К})$ для плоскости (111) проводимость описывается типичной для полупроводников зависимостью $\sigma \sim \exp(-E_a/kT)$ с энергией активации $E_a \sim 0.2 \text{ эВ}$. При $T \sim 160 \text{ К}$ для плоскости (111) наблюдается резкое возрастание удельного электросопротивления, которое сопровождается уменьшением энергии активации проводимости до $E_a \sim 0.04 \text{ эВ}$. Для плоскости (100) поведение $\rho(T)$ в области $T < T_N$ имеет безактивационный характер.

Обнаружение анизотропии оптических и электрических свойств кристалла α - MnS определило необходимость исследования магнитных свойств

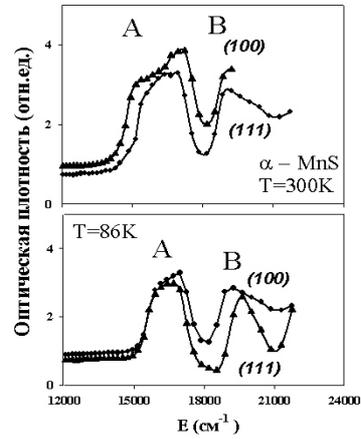


Рис.2 Спектры оптического поглощения для монокристалла α -MnS в плоскости (111) и (100) при температурах измерения 300 К и 86 К.

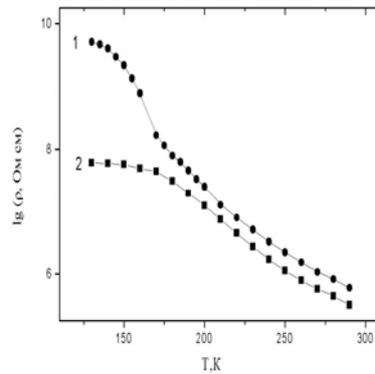


Рис.3. Температурные зависимости удельного электросопротивления монокристалла α - MnS в нулевом магнитном поле 1. для плоскости (111), 2. для плоскости (100)

данного кристалла. Традиционно считается, что моносulfид марганца α -MnS является антиферромагнетиком второго типа с температурой Нееля ~ 150 К. Магнитная ячейка α -MnS удвоена относительно кристаллографической и состоит из параллельных (111) – плоскостей, в которых магнитные моменты ионов марганца упорядочены ферромагнитно, а между плоскостями антиферромагнитно. Исследования намагниченности в интервале температур $4.2 \div 300$ К в магнитном поле $H = 50$ Э показали, что в области $T_N \sim 150$ К наблюдается максимум, указывающий на антиферромагнитный переход. Из температурной зависимости обратной восприимчивости для монокристалла α - MnS, снятой в интервале температур $100 \div 500$ К в магнитном поле 8.6 кЭ, следует, что выше температуры Нееля обратная восприимчивость $\chi^{-1}(T)$ для этого кристалла описывается законом Кюри-Вейсса с парамагнитной температурой $\Theta = -450$ К и постоянной Кюри $C = 4.32$. При $T \sim 400$ К наблюдается излом в зависимости $\chi^{-1}(T)$ и отклонение от закона Кюри-Вейсса, что согласуется со сменой знака носителей заряда в α -MnS [1]. При $T < 400$ К моносulfид марганца является полупроводником р-типа с концентрацией носителей $n \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и подвижностью носителей $\mu \sim 0.065 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$. При $T > 450$ К носителями заряда являются электроны, а их подвижность возрастает на два порядка.

С целью исследования магнитосопротивления в α -MnS были проведены измерения удельного электросопротивления моносulfид марганца в разных плоскостях (111) и (100) в интервале температур $77 \div 300$ К в магнитных полях до 15 кЭ. На рис.4 представлены температурные зависимости магнитосопротивления для монокристалла α - MnS в разных плоскостях (111) и (100) в поле 10 кЭ в интервале температур $100 \div 300$ К. Установлено, что магнитоэлектрические свойства, также как оптические и электрические, зависят от кристаллографической ориентации. Отрицательное магнитосопротивление, величина которого в поле 10 кЭ составляет -12% , наиболее ярко проявляется для плоскости (111) в области температур выше температуры Нееля и структурных переходов ($T \sim 230$ К). В плоскости (100) наиболее ярко проявляется положительное магнитосопротивление, величина которого достигает значения $+11\%$ в том же поле в области температур $T \sim 150$ К. При увеличении магнитного поля до 15 кЭ минимум отрицательного магнитосопротивления для плоскости (111) смещается в область температур ниже ~ 200 К и составляет $\delta_H = -10\%$. В плоскости (100)

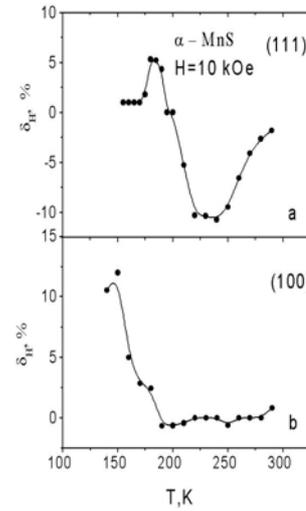


Рис.4 Температурная зависимость магнитосопротивления монокристалла α - MnS в магнитном поле 10 кЭ а) в плоскости (111), б) в плоскости (100)

максимум положительного магнитосопротивления сохраняется в области температур $T \sim 150\text{K}$.

Обнаружение отрицательного магнитосопротивления в моносulfиде марганца позволило предположить возможность существования колоссального отрицательного магнитосопротивления в твердых растворах $\text{Me}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($\text{Me} = \text{Cr}, \text{Fe}$), созданных на его основе.

Глава 4 Колоссальное магнитосопротивление в сульфидных системах **$\text{Me}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($\text{Me} = \text{Cr}, \text{Fe}$)**

В четвертой главе представлены оригинальные результаты исследования структурных, электрических, магнитных, магнитоэлектрических и гальваномагнитных свойств твердых растворов сульфидной системы $\text{Me}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($\text{Me} = \text{Cr}, \text{Fe}$), проведенные с целью поиска эффекта колоссального отрицательного магнитосопротивления в этих соединениях и изучения его механизма.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, синтезированные образцы $\text{Me}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($\text{Me} = \text{Cr}, \text{Fe}$) с составами ($0 < X \leq 0.5$) представляют собой твердые растворы с ГЦК решеткой NaCl, типичной для моносulfида марганца. При катионном замещении ионов Mn^{2+} (d^5) (ионный радиус 0.91\AA) ионами Fe^{2+} (d^6) (ионный радиус 0.80\AA) и ионами Cr^{2+} (d^5) (ионный радиус 0.83\AA) и увеличении степени катионного замещения X в твердых растворах системы $\text{Me}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($\text{Me} = \text{Cr}, \text{Fe}$) происходит сжатие ГЦК решетки, подобное наблюдаемому при 300K в стехиометричном моносulfиде марганца под давлением. Параметр ГЦК решетки твердых растворов при комнатной температуре уменьшается от 5.222\AA ($X=0$) до 5.165\AA ($X=0.5$), что свидетельствует об образовании твердых растворов. На рентгенограммах образцов наблюдаются три дополнительные линии с относительной интенсивностью 5%, которые можно расшифровать, как сверхструктурные линии с параметром решетки $2a$. Аналогично моносulfиду марганца созданные на его основе твердые растворы $\text{Me}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($\text{Me} = \text{Cr}, \text{Fe}$) в области температур $\sim 150\text{K}$ претерпевают структурные превращения. Исследования температурных зависимостей параметра решетки в интервале температур $4.2 \div 850\text{K}$ для составов $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($X \approx 0.3$ и 0.29), проведенные в Швейцарии в институте Пауля Шеррера, показали, что структурные превращения имеют температурный гистерезис и существенно зависят от скорости изменения температуры в процессе эксперимента.

Для выяснения возможности реализации эффекта КМС в сульфидах $\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$, созданных на основе $\alpha\text{-MnS}$, были проведены исследования магнитоэлектрических свойств образцов $\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($X \sim 0.5$). На рис. 5а представлена температурная зависимость намагниченности $\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{S}$, измеренная при охлаждении образца в магнитном поле $H=0$ (1) и в поле $8,0 \text{ Э}$ (2) в интервале температур $4.2 \div 160\text{K}$. При понижении температуры до 4.2 K сульфид $\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{S}$ претерпевает последовательность магнитных фазовых

переходов: из парамагнитного состояния (PM) в антиферромагнитное (AFM) в области $T_N \approx 175\text{K}$ и затем в ферромагнитное (FM) при $T_C \approx 66\text{K}$ с изменением характера проводимости от полуметаллического к полупроводниковому в области ниже $\sim 50\text{K}$. При $T_C \approx 66\text{K}$ вещество переходит в состояние со спонтанной намагниченностью. В области магнитного перехода АФ-ФМ наблюдается отрицательное магнитосопротивление, величина которого растет с понижением температуры и при $T \sim 4.2\text{K}$ его величина $\delta_H \sim -25\%$ при в поле 30 кЭ (рис. 5 б).

Анализ магнитных свойств методом Монте – Карло [2], показал, что появление спонтанного момента в ГЦК решетке $\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{S}$ можно объяснить за счет кооперативного эффекта Яна – Теллера, вызванного ионами Cr^{2+} , относящихся к ян – теллеровским ионам и характеризующихся двукратным орбитальным вырождением основного состояния в решетке с кубической симметрией, и образованием некомпланарной AFM спиновой структуры со спонтанным моментом вдоль оси Z, направленной по главной диагонали куба. Температурное поведение удельного электросопротивления сульфидов $\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{S}$ определяется изменением энергии активации проводимости E_a за счет сдвига края подвижности E_c , которое обусловлено вкладом ферромагнитной компоненты обменного взаимодействия во второй координационной сфере NaCl решетки. При этом уровень Ферми E_F расположен в области d – атомоподобных состояний ионов хрома и потолка валентной p-d гибридной зоны. Сдвиг δE_c в $\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{S}$ при переходе в антиферромагнитную фазу составляет $E_a^{\text{PM}} - E_a^{\text{AFM}} \approx 0.03\text{эВ}$, и энергия активации проводимости ниже температуры Нееля достигает значений $\sim 0.01\text{эВ}$. С понижением температуры, по - видимому, сдвиг δE_c возрастает за счет появления ферромагнитного вклада обменного взаимодействия в первой координационной сфере. Это приводит к еще большему понижению энергии активации проводимости. Однако вследствие ян-теллеровского перехода орбитальное вырождение d- уровня ионов хрома, расположенного вблизи валентной зоны, снимается, и расщепление между e_g – подуровнями увеличивается с ростом величины обменного поля при понижении температуры. В результате этого расщепления уровень Ферми может оказаться в области с

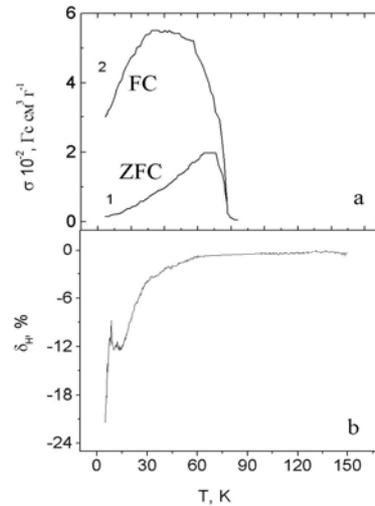


Рис. 5а, б Температурные зависимости: а - намагниченности при охлаждении в нулевом магнитном поле (ZFC-1) и в поле $8,0\text{ Э}$ (FC-2); б – магнитосопротивления в поле 30 кЭ для $\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{S}$

меньшей плотностью состояний, и величина электросопротивления возрастает, несмотря на то, что $E_c \sim E_f$. Учитывая наличие кооперативного эффекта Яна-Теллера, можно предположить, что механизм КМС в данном составе, также как для структурно искаженных манганитов, связан с электрон-фононным взаимодействием, вызывающим ян-теллеровский эффект.

Совокупность полученных экспериментальных данных показала, что температурная область реализации эффекта КМС и его величина существенно зависят от типа Mn – замещающего элемента. Более ярко явление КМС наблюдается в системе $Fe_xMn_{1-x}S$.

Поэтому основное внимание уделено исследованию этих соединений. На синтезированных образцах $Fe_xMn_{1-x}S$ ($0 < X \leq 0.5$) были проведены исследования электрических и магнитных свойств в температурном диапазоне 4.2-1000К, в результате которых получены температурные и концентрационные зависимости величины удельного электросопротивления (рис.6а). Экспериментально установлено, что с ростом степени катионного замещения X (от 0 до 0.4) наблюдается уменьшение величины удельного электросопротивления (на 8 порядков при 77 К), что характерно для концентрационных переходов типа Андерсона [3]. В сульфиде $Fe_xMn_{1-x}S$ критическая концентрация перехода из полупроводникового в полуметаллическое состояние $X_c \approx 0.4$ [4]. Таким образом, в сульфидных системах аналогично манганитам, обладающим КМС, наблюдается электронный переход металл – диэлектрик при изменении состава.

В результате экспериментальных исследований магнитных свойств поликристаллических сульфидов $Fe_xMn_{1-x}S$ ($0 < X \leq 0.5$) определены концентрационные зависимости температуры Кюри, температуры Нееля (рис.6 б). Сульфиды с малыми концентрациями $X \leq 0.2$ являются антиферромагнетиками с температурой Нееля T_N , возрастающей при увеличении X от 150 К ($X=0$) до 210 К ($X=0.2$). Увеличение степени катионного замещения в $Fe_xMn_{1-x}S$ сопровождается образованием ферромагнитных кластеров (для $0.05 \leq X \leq 0.2$). Температура упорядочения T_C при этом возрастает от 510К ($X \approx 0.05$) до 700К ($X \approx 0.2$). Твердые растворы с составами $0.2 < X < 0.5$ являются высокотемпературными ферромагнетиками ($T_C = 750К \div 850К$). Исследования

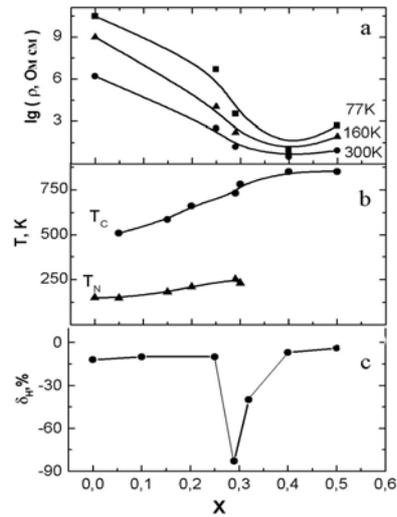


Рис. 6 Концентрационные зависимости: а - удельного электросопротивления $\lg\rho$; б – температуры Кюри T_C и температуры Нееля T_N ; с – эффекта КМС δ_H для твердых растворов $Fe_xMn_{1-x}S$.

магнитных свойств твердых растворов $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ показали, что в катион-замещенных образцах с составами $0.05 \leq X \leq 0.25$ поведение магнитных свойств при температурах 4.2-300 К аналогично их поведению для моносulfида марганца. Температурная зависимость обратной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$ в парамагнитной области ($T \leq 450\text{K}$) для этих составов описывается законом Кюри-Вейсса. С ростом концентрации железа величина парамагнитной температуры Θ возрастает от -450K ($X=0$) до $+106\text{K}$ ($X \approx 0.25$), а постоянная Кюри C уменьшается от от 4.32 ($X=0$) до 1.69 ($X \approx 0.25$). При температурах $T > 450\text{K}$ для образцов $0.05 \leq X \leq 0.25$ наблюдается отклонение от закона Кюри-Вейсса. Температурные зависимости намагниченности для образцов $0.27 \leq X \leq 0.38$ в интервале

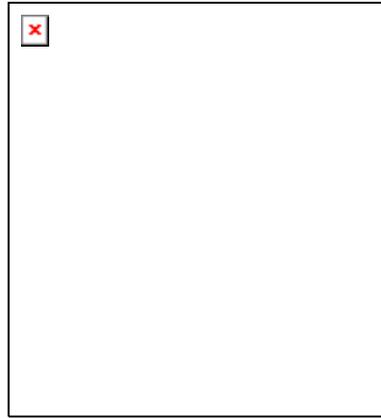


Рис.7 Температурная зависимость магнитосопротивления образца $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($X \sim 0.29$) в магнитном поле $H = 30$ кЭ.

100÷1000К характерны для ферромагнитных веществ. При температурах ниже $\sim 200\text{K}$ намагниченность этих образцов уменьшается с понижением температуры. В области высоких температур наблюдаются две аномалии намагниченности с критическими температурами T_{c1} и T_{c2} . При температуре $T_{c1} \sim 550 \div 650\text{K}$ в области обратимой тепловой аномалии дифференциальнотермического анализа (ДТА) наблюдается также изменение параметра ГЦК решетки. Температура T_{c2} является температурой Кюри сульфидов. Таким образом, из экспериментальных исследований магнитных свойств твердых растворов $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ следует, что с увеличением степени катионного замещения X происходит изменение магнитного порядка от антиферромагнитного до ферромагнитного [4], которое аналогично наблюдаемому в манганитах с КМС [5].

Исследования магнитоэлектрических свойств сульфидов $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ показали, что антиферромагнитные полупроводниковые твердые растворы $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ с $X \leq 0.25$ имеют отрицательное магнитосопротивление $\delta_H \approx -10\%$. В ферромагнитных образцах $X \geq 0.4$ изменение сопротивления в магнитном поле 10кЭ составляет $-5-7\%$. Для промежуточных ферромагнитных составов с $X \approx 0.29$ обнаружено колоссальное отрицательное магнитосопротивление, величина которого в магнитном поле 10кЭ при 160К составляет $\delta_H \approx -83\%$ (рис.6с). При увеличении магнитного поля до 30 кЭ максимум отрицательного КМС смещается в область низких температур и при $T = 50\text{K}$ для $X \approx 0.29$ $\delta_H \approx -450\%$ (рис.7). Нейтронографические исследования, проведенные для образцов $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($X \approx 0.29; 0.3$), показали, что отрицательное магнитосопротивление наблюдается в области сосуществования двух магнитных фаз

антиферромагнитной - с температурой Нееля $T_N \sim 230\text{K}$ и ферромагнитной - с температурой Кюри $T_c \sim 750\text{K}$.

С целью выяснения механизма проводимости синтезированных сульфидов $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ и природы обнаруженного явления КМС были проведены измерения эффекта Холла для образцов с составами ($0.25 \leq X \leq 0.3$). Они позволили впервые определить тип, концентрацию и подвижность носителей заряда исследуемых сульфидов в диапазоне температур $77 \div 300\text{K}$ в магнитных полях до 15 кЭ . Исследования показали, что антиферромагнитные соединения с $X \leq 0.25$ являются полупроводниками p- типа, также как и $\alpha\text{-MnS}$. Относительно $\alpha\text{-MnS}$ концентрация носителей p – типа в этих соединениях уменьшается, а их подвижность растёт и при заданной температуре $T = 110\text{ K}$ в поле 10 кЭ величины концентрации и подвижности для $X \approx 0.25$ составляют $n \sim 0.32 \cdot 10^{11}\text{ см}^{-3}$, $\mu \sim 1.2 \cdot 10^4\text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$. Ферромагнитные соединения с $X \approx 0.3$ являются полупроводниками n – типа. При увеличении магнитного поля до 15 кЭ концентрация носителей заряда этого состава возрастает до $n \sim 10^{16}\text{ см}^{-3}$, а подвижность имеет величину $\sim 10^2\text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ и слабо зависит от температуры. Тип носителей заряда в образцах $X \approx 0.29$, в которых наблюдается максимальное значение отрицательного

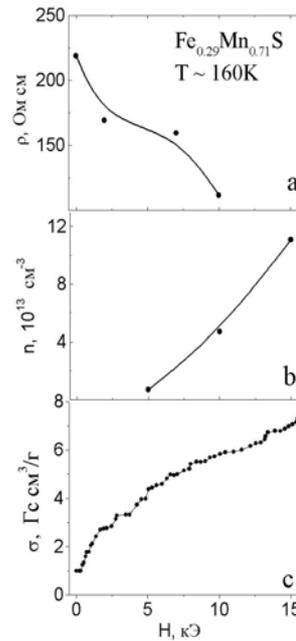


Рис. 8 Полевые зависимости удельного электросопротивления (а) концентрации носителей заряда (б) и намагниченности (с) для $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($X \approx 0.29$)

магнитосопротивления, при увеличении магнитного поля изменяется от p - типа в поле $H < 10\text{ кЭ}$ до n - типа в поле $H \approx 15\text{ кЭ}$. Для этих образцов наблюдается максимальное значение подвижности $\mu = 5 \cdot 10^3\text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$, превышающее на пять порядков величину подвижности носителей для $\alpha\text{-MnS}$. Концентрация носителей заряда с ростом температуры и магнитного поля растёт.

На рис. 8 представлены полевые зависимости удельного электросопротивления, концентрации носителей заряда и намагниченности для состава $X \approx 0.29$ в магнитных полях до 15 кЭ в области температур, где наблюдается отрицательное магнитосопротивление и сосуществование антиферромагнитной и ферромагнитной фаз. Данные результаты, свидетельствуют о том, что уменьшение удельного электросопротивления и рост

намагниченности при увеличении магнитного поля связаны с ростом концентрации носителей (согласно зависимости $\rho = \frac{1}{en\mu}$) (рис.8).

При увеличении магнитного (для заданного состава X) наблюдается одновременное уменьшение величины удельного электросопротивления и энергии активации электронов проводимости (рис.9), подобно тому, как это происходит с ростом степени катионного замещения X в $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ в нулевом магнитном поле при концентрационном переходе полупроводник – полуметалл (рис.10). Согласно [4] механизм этого концентрационного перехода в системе $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ имеет перколяционный характер и реализуется за счет сдвига порога подвижности E_C и пересечение уровня Ферми E_F . Подобие поведения удельного электросопротивления в зависимости от концентрации и от магнитного поля позволяет предположить, что механизм отрицательного магнитосопротивления в этих сульфидах имеет ту же природу. Это предположение согласуется с моделью

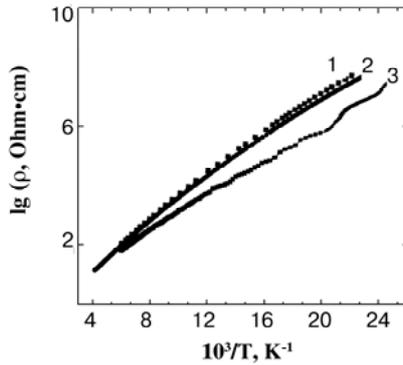


Рис.9 Температурные зависимости удельного электросопротивления образцов системы $\text{Fe}_{0.29}\text{Mn}_{0.71}\text{S}$ в разных магнитных полях. $H=0\text{кЭ}$ (1), 5кЭ (2), 30кЭ (3)

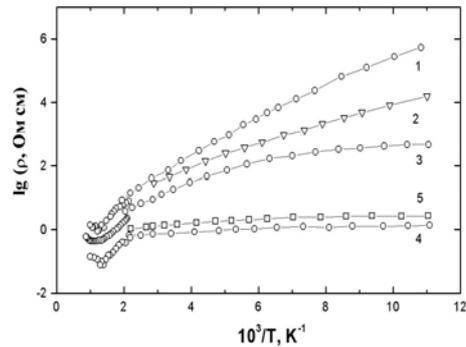


Рис.10 Температурные зависимости удельного электросопротивления системы $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ для составов X: 0.3(1), 0.33(2), 0.36(3), 0.4(4), 0.5(5).

электронного и магнитного разделения фаз, предложенной Нагаевым [5]. В рамках этой модели в диэлектрической p- типа антиферромагнитной матрице моносulfида марганца при катионном замещении образуются металлические n – типа ферромагнитные области. При увеличении концентрации легирующего элемента и магнитного поля объем ферромагнитных металлических областей увеличивается и при достижении критического значения концентрации X_C и магнитного поля H_C ферромагнитные области переходят в контакт друг с другом, то есть наступает перколяция ферромагнитного упорядочения. Таким образом, результаты экспериментальных исследований показали, что на основе моносulfида марганца с ГЦК решеткой типа NaCl можно создавать

материалы, обладающие колоссальным отрицательным магнитосопротивлением и перспективные для изучения механизма КМС.

В заключении сформулированы основные результаты диссертации.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ РАБОТЫ:

1. Проведены комплексные исследования структуры, электрических, оптических, магнитных и магнитоэлектрических свойств моносulfида марганца α - MnS и твердых растворов $Me_xMn_{1-x}S$ ($Me=Cr, Fe$), синтезированных на основе α - MnS путем катионного замещения. Исследования проведены с целью изучения возможности обнаружения эффекта колоссального магнитосопротивления, выяснения особенностей этого эффекта и его природы.
2. На монокристалле sulfида марганца α - MnS (ГЦК решетка типа NaCl) впервые проведены исследования оптических свойств в разных плоскостях (111) и (100). Выявлена анизотропия спектров оптического поглощения и изменение цвета в зависимости от кристаллографической ориентации и температуры.
3. Исследования электрических свойств моносulfида марганца, проведенные в разных кристаллографических плоскостях, позволили обнаружить анизотропию проводимости данного кристалла. Впервые обнаружено отрицательное магнитосопротивление в монокристалле α - MnS, которое наиболее ярко проявляется в плоскости (111) и составляет -12% в магнитном поле 10 кЭ при температуре $\sim 230K$.
4. Впервые проведены исследования магнитоэлектрических свойств твердых растворов $Me_xMn_{1-x}S$ ($Me = Cr, Fe$) в диапазоне температур $4.2\div 300K$ в магнитных полях до 50 кЭ. В sulfидах $Cr_xMn_{1-x}S$ обнаружен эффект отрицательного колоссального магнитосопротивления, который составляет -25% для $X\approx 0.5$ и наблюдается в области магнитного перехода антиферромагнетик - ферромагнетик ($T_C\sim 66K$) в поле 30 кЭ. В твердых растворах $Fe_xMn_{1-x}S$ эффект колоссального отрицательного магнитосопротивления достигает максимального значения -450% в магнитном поле 30 кЭ для составов $X\approx 0.29$ при $T=50 K$.
5. В результате исследования магнитных свойств твердых растворов $Fe_xMn_{1-x}S$ ($X\approx 0.29; 0.3$) методом нейтронографии и магнитометрии впервые обнаружено, что эффект КМС наблюдается в области сосуществования двух магнитных фаз: антиферромагнитной ($T_N=230K$) и ферромагнитной ($T_C=750K$).
6. Впервые проведены исследования гальваномагнитных свойств sulfидов $Fe_xMn_{1-x}S$ ($0.25\leq X\leq 0.3$), что позволило определить тип, концентрацию, подвижность носителей заряда и их зависимость от температуры, состава и магнитного поля. Исследуемые образцы имеют смешанный тип проводимости с высокими значениями подвижности $\sim 10^4$ $cm^2V^{-1}s^{-1}$ и

концентрациями носителей заряда до $\sim 10^{16}$ см⁻³. Эксперимент показал, что механизм аномального уменьшения удельного электросопротивления и рост намагниченности при увеличении магнитного поля связаны с ростом концентрации носителей заряда.

7. Совокупность экспериментальных данных по изучению физических свойств сульфидов $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ дает основание предположить, что одним из возможных механизмов отрицательного КМС в магнитных полупроводниках, синтезированных на основе моносульфида марганца, является механизм электронного и магнитного разделения фаз.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Heikens H.H., van Bruggen C.F., Haas C.J. Electrical properties of α -MnS // J. Phys. Chem. Solids. - 1978. – V. 39. - P. 833-840.
- [2] Петраковский Г.А., Рябинкина Л.И., Великанов Д.А., Аплеснин С.С., Абрамова Г.М., Киселев Н.И., Бовина А.Ф. Низкотемпературные электронные и магнитные переходы в антиферромагнитном полупроводнике $\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{S}$ // ФТТ. – 1999. - В.9, 41. - С.1660-1664.
- [3] Мотт Н.Ф. Переходы металл-изолятор. М: Наука. 1979. - 344 с.
- [4] Лосева Г.В., Рябинкина Л.И., Овчинников С.Г. Концентрационный переход металл – диэлектрик и магнитный порядок в системе $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ // ФТТ. – 1991. – Т. 33, № 11. – С. 3420-3422
- [5] Нагаев Э.Л. Манганиты лантана и другие магнитные полупроводники с гигантским магнитосопротивлением // УФН.- 1996.- Т. 166, №8. - С.796-857

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ РАБОТЫ

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Romanova O.B., Abramova G. M., Ryabinkina L.I., Markov V.V. Optical properties of α -MnS single crystal // Abstract book Euro-Asian Symposium “Trends in Magnetism”Ekaterinburg 2001. - с.353.
2. Эдельман И.С., Романова О.Б., Рябинкина Л.И., Абрамова Г.М., Марков В.В. Анизотропия оптического поглощения α -MnS // ФТТ.- 2001.-т.43, в. 8.- с. 1488-1490.
3. Petrakovskii G.A., Ryabinkina L.I., Abramova G.M., Kiselev N.I., Balaev D.A., Romanova O.B., Makovetskii G.I., Janushkevich K.I., Galyas A.I., Demidenko

- O.F. Colossal magnetoresistivity in sulfides of $Me_xMn_{1-x}S$ ($Me=Fe, Cr$) // Phys. Met. Metallogr.-2002.- v.93, suppl.1.- pp.82-84.
4. Romanova O.B., Abramova G.M., Ryabinkina L.I., Markov V.V. Optical properties of α -MnS single crystal // Phys. Met. Metallogr.-2002.- v.93, suppl.1.- pp.85-87.
 5. Петраковский Г.А., Рябинкина Л.И., Абрамова Г.М., Балаев Д.А., Киселев Н.И., Романова О.Б., Янушкевич К.И. Твердые растворы $Fe_xMn_{1-x}S$ с колоссальным магниторезистивным эффектом // Труды Второго Международного симпозиума "Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах" ОМА-II.- г.Сочи.- Лазаревское.- 2001.- с. 224-227.
 6. Петраковский Г.А., Рябинкина Л.И., Абрамова Г.М., Балаев Д.А., Киселев Н.И., Романова О.Б., Янушкевич К.И. Твердые растворы $Fe_xMn_{1-x}S$ с колоссальным магниторезистивным эффектом // Известия РАН сер. физ. – 2002.- т.66, в. 6. - с. 856-859.
 7. Петраковский Г.А., Рябинкина Л.И., Абрамова Г.М., Балаев А.Д., Романова О.Б., Маковецкий Г.И., Янушкевич К.И., Галяс А.И. // Магнитные свойства сульфидов $Fe_xMn_{1-x}S$, обладающих магниторезистивным эффектом // ФТТ.- 2002.-т.44, в. 10.- с. 1836-1839.
 8. Petrakovskii G., Roessli B., Ryabinkina L., Abramova G., Balaev D., Romanova O. Magnetic structure in $Fe_xMn_{1-x}S$ magnetic semiconductors with colossal magnetoresistivity // Book of Abstracts Moscow International Symposium on Magnetism.- MISM – 2002.- p. 167.
 9. Рябинкина Л.И., Петраковский Г.А., Абрамова Г.М., Киселев Н.И., Романова О.Б. Гальваномагнитные свойства сульфидов $Fe_xMn_{1-x}S$ с колоссальным магнитосопротивлением // Труды международной конференции "Магнитные материалы и их применение" г. Минск, ММП-2002.-с. 40-41
 10. Рябинкина Л.И., Абрамова Г.М., Романова О.Б., Киселев Н.И., Великанов Д.А., Бовина А.Ф. Ферромагнетизм и магнитосопротивление в моносulfиде α -MnS. // Труды Второго Международного симпозиума «Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах» ОМА-2002.- г. Сочи.- Лазаревское.- с. 72-74
 11. Ryabinkina L.I., Abramova G.M., Romanova O.B., Balaev D.A. Colossal magnetoresistance effect in $Fe_xMn_{1-x}S$ sulfides // Abstract book The 7th International Symposium on Research in High Magnetic Field in Toulouse (France) – RHMF – 2003 – session p.34 – pp.119-120
 12. Романова О.Б. Колоссальное магнитосопротивление в сульфиды $Fe_xMn_{1-x}S$ // Материалы конференции молодых ученых КНЦ СО РАН. Красноярск: ИВМ СО РАН. – 2003 – С. 28

ПЛД № 48-39 от 25.03.96
Сдано в набор 07.07.2003. Подписано в печать 03.07.2003. Формат
60×90/16. Гарнитура “Ариал”.
Объем 1 усл. печ. л. Заказ № . Тираж 100 экз.

Отпечатано в типографии Института физики СО РАН.
660036, Красноярск, Академгородок.