

УДК 537.311.3

## СУЛЬФИДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ $Me_xMn_{1-x}S$ ( $Me = Cr, Fe, V, Co$ ): ТЕХНОЛОГИЯ, ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА И МАГНИТНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ

© 2008 г. Л. И. Рябинкина<sup>1</sup>, О. Б. Романова<sup>1</sup>, С. С. Аплеснин<sup>1,2</sup>

*E-mail: rob@iph.krasn.ru*

В катионзамещенных сульфидах марганца  $Me_xMn_{1-x}S$  ( $Me = Cr, Fe, V, Co$ ), синтезированных на основе  $\alpha$ -MnS, установлены электронные переходы металл–диэлектрик и магнитные переходы антиферромагнитный полупроводник – ферромагнитный металл. Обнаружен эффект отрицательного колоссального магнитосопротивления, изучены закономерности изменения типа проводимости и магнитного порядка.

В последнее время активно развивается новое научное направление – спинтроника [1], т.е. зависимость проводимости от магнитной структуры, которая меняется под действием внешнего магнитного поля. В связи с возможными техническими применениями в спинтронике большое внимание уделяется поиску, созданию и исследованию новых соединений с сильной взаимосвязью между магнитными, упругими, электрическими и оптическими свойствами. Одна из актуальных проблем физики твердого тела и магнетизма – колоссальное магнитосопротивление (КМС) в неупорядоченных системах с переходом металл – диэлектрик (ПМД) [2, 3].

Перспективными для исследования эффекта КМС в магнитоупорядоченных средах являются моносульфиды  $3d$ -металлов и их твердые растворы, претерпевающие переход металл – диэлектрик. С использованием метода катионного замещения в твердых растворах нами были синтезированы сульфидные соединения  $Me_xMn_{1-x}S$  ( $Me = Cr, Fe, V, Co$ ).

Поликристаллические образцы синтезированы из чистых элементов хрома, железа, ванадия, кобальта, марганца и серы ампульным методом при 960°C в течение недели. Проведены исследования структурных, электрических, термоэлектрических, магнитных и магнитоэлектрических свойств сульфидов  $Me_xMn_{1-x}S$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) в зависимости от концентрации ( $x$ ) и магнитного поля ( $H$ ) в интервале температур 4.2–1000 К. Измерения удельного электросопротивления проведены на постоянном токе в магнитных полях до 70 кЭ. Магнитные свойства изучены на СКВИД – магнитометре в поле  $H = 0.5$  кЭ, а также пондеромоторным методом в поле 8.6 кЭ и на вибрационном магнитометре со

сверхпроводящим соленоидом в поле  $H$  до 70 кЭ. Рентгеноструктурный анализ проведен на дифрактометре ДРОН-2.0 в монохроматическом  $CuK_{\alpha}$ -излучении в области 80–300 К.

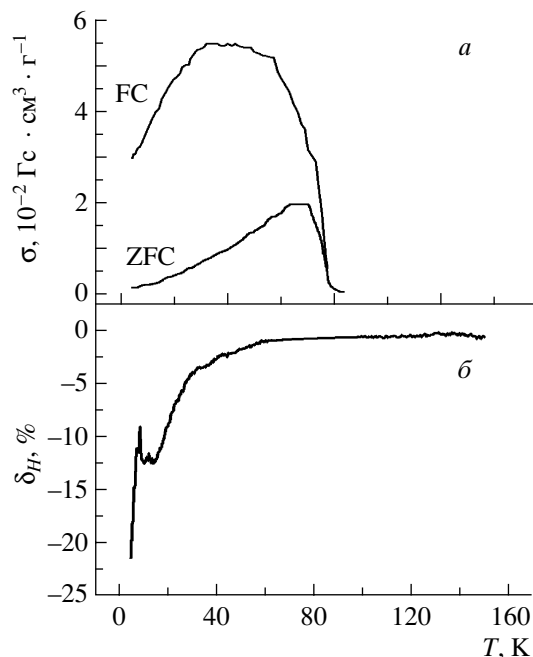
Согласно данным рентгеноструктурного анализа, синтезированные образцы  $Me_xMn_{1-x}S$  ( $0 < x \leq 0.5$ ) представляют собой твердые растворы с ГЦК-решеткой типа NaCl, типичной для  $\alpha$ -MnS ( $a = 5.22 \text{ \AA}$ ) [4, 5].

Образцы  $Cr_xMn_{1-x}S$  ( $0 < x \leq 0.67$ ) являются антиферромагнетиками (АФМ) с температурой Нееля ( $T_N$ ), возрастающей от 150 К ( $x = 0$ ) до 240 К ( $x = 0.67$ ). В магнитоупорядоченной области ( $T < T_N$ ) в системе  $Cr_xMn_{1-x}S$  имеет место переход металл – диэлектрик по концентрации при  $x_c = 0.67$ , а для образцов  $Cr_xMn_{1-x}S$  с  $0.5 \leq x \leq 0.67$  в парафазе ( $T > T_N$ ) наблюдается переход полуметалл – полупроводник по температуре. В обоих случаях электронные переходы как по температуре, так и по концентрации, согласно Мотту, рассматриваются как переходы андерсоновского типа [2]. При понижении температуры до 4.2 К сульфид  $Cr_{0.5}Mn_{0.5}S$  претерпевает последовательность магнитных фазовых переходов: из парамагнитного состояния в антиферромагнитное в области  $T_N \approx 175$  К и затем в ферромагнитное при  $T_c \approx 66$  К [6] с изменением характера проводимости от полуметаллического к полупроводниковому в области ниже  $\sim 50$  К. При  $T_c \approx 66$  К вещество переходит в состояние со спонтанной намагниченностью (рис. 1а). В области перехода антиферромагнетик – ферромагнетик ( $T_c \approx 66$  К) наблюдается отрицательное магнитосопротивление, которое возрастает с уменьшением температуры и достигает значения – 25% при 4.2 К в магнитном поле 30 кЭ (рис. 1б).

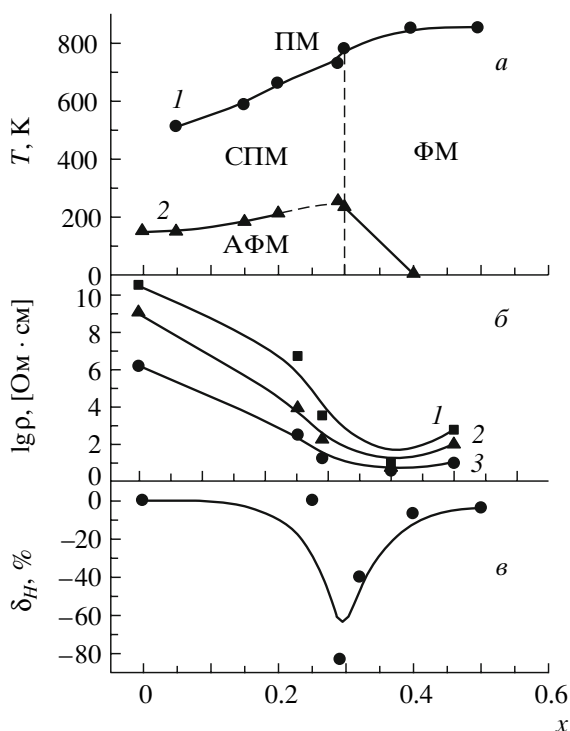
Более ярко явление КМС наблюдается в твердых растворах  $Fe_xMn_{1-x}S$ , в которых реализуются концентрационные переходы металл – диэлектрик при  $x_c = 0.4$  и переходы антиферромагнитный по-

<sup>1</sup> Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения РАН, Красноярск.

<sup>2</sup> Сибирский государственный аэрокосмический университет им. М.Ф. Решетнева, Красноярск.



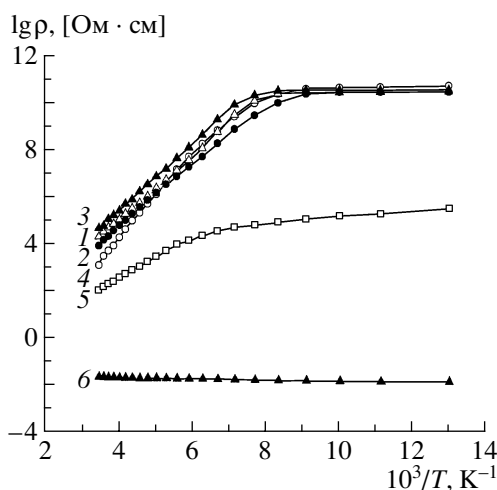
**Рис. 1.** Температурные зависимости: *a* – намагниченности при охлаждении в нулевом магнитном поле (ZFC) и в магнитном поле  $H = 8.0$  Э (FC); *b* – магнитосопротивление в поле 30 кЭ для  $\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{S}$ .



**Рис. 2.** Концентрационные зависимости: *a* – температуры Кюри  $T_C$  (1), температуры Нееля  $T_N$  (2); (СПМ – суперпарамагнетик; ПМ – парамагнетик); *b* – удельного электросопротивления при разных температурах, К:  $T = 77$  (1), 160 (2), 300 (3); *c* – эффекта КМС  $\delta_H$  в поле 10 кЭ для твердых растворов  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ .

лупроводник – ферромагнитный металл в области концентраций  $0.25 < x < 0.3$  (рис. 2). Согласно Мотту, механизм электронного концентрационного перехода имеет перколяционный характер и реализуется за счет сдвига порога подвижности  $E_c$  и пересечения уровня ферми  $E_F$ . В высокотемпературной области (600–1000 К) в образцах с составами  $0.3 \leq x \leq 0.5$  наблюдается переход полупроводник – металл по температуре. Из исследований магнитоэлектрических свойств установлено, что антиферромагнитные полупроводниковые соединения  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  с  $x \leq 0.25$  имеют отрицательное магнитосопротивление  $\delta_H \sim -10\%$ . В ферромагнитных образцах с  $x \geq 0.4$  изменение сопротивления в магнитном поле 10 кЭ составляет  $-5$ – $7\%$  (рис. 2*в*). Колоссальное магнитосопротивление обнаружено в ферромагнитных образцах с  $x \approx 0.29$ . Для этого состава величина КМС в магнитном поле 10 кЭ при  $T = 160$  К составляет  $\delta_H = ((\rho_H - \rho_0)/\rho_H) \cdot 100\% = -83\%$ . При увеличении магнитного поля до 30 кЭ максимум отрицательного КМС смещается в область низких температур, и при  $T = 50$  К для  $x \approx 0.29$  величина  $\delta_H$  составляет  $-450\%$  [7].

В неупорядоченной системе антиферромагнитных полупроводников  $\text{V}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  возрастание концентрации ванадия  $x$  ведет к металлизации системы с уменьшением величины  $\rho$  на 10 порядков при 80 К. При  $x_c = 0.5$  реализуется ПМД по концентрации типа Андерсона. Температура Нееля  $T_N$  при этом уменьшается от 150 К ( $x = 0$ ) до 125 К ( $x = 0.5$ ). Концентрационному ПМД при  $x_c \sim 0.5$  предшествует изменение типа антиферромагнитного порядка при  $x_c = 0.3$ . Магнитная фазовая диаграмма системы  $\text{V}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ , построенная на основе экспериментальных данных и расчетов методом Монте-Карло, включает три типа антиферромагнитного упорядочения в ГЦК-решетке и антиасперромагнитное со-



**Рис. 3.** Температурные зависимости удельного электросопротивления образцов системы  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  с  $x$ : 0.05 (1); 0.1 (2); 0.15 (3); 0.2 (4); 0.3 (5); 0.4 (6).

стояние (неколлинеарная антиферромагнитная структура со стохастически замороженными поперечными компонентами спинов). В парамагнитной фазе в области температур 150–180 К для составов с  $x = 0.45$  наблюдается переход полупроводник–полуметалл по температуре, который сопровождается изменением структуры и магнитных свойств. В области ПМД в образце  $V_{0.45}Mn_{0.55}S$  происходит делокализация носителей тока с образованием малых областей с ферромагнитным упорядочением (ферронов) [8].

В системе  $Co_xMn_{1-x}S$  возрастание концентрации кобальта до  $x = 0.4$  приводит к металлизации системы с уменьшением  $\rho$  на 12 порядков при 80 К (рис. 3). Такое поведение температурной зависимости удельного электросопротивления по концентрации ( $x_c = 0.4$ ) характерно для неупорядоченных систем с ПМД типа Андерсона [2, 9].

В магнитоупорядоченной области ( $T < T_N$ ) в твердых растворах  $Co_xMn_{1-x}S$  наблюдается образование спонтанного магнитного момента, существование которого подтверждается наличием петли гистерезиса в кривой намагниченности  $\sigma(H)$  и объясняется пиннингованием волны зарядовой плотности на ионах кобальта и ее поляризацией по спине в магнитоупорядоченной области. С ростом концентрации кобальта  $x$  критическая температура возникновения спонтанного магнитного момента  $T_C$  понижается от ~120 К для  $x = 0.05$  до ~50 К для  $x = 0.3$ .

Детальное исследование транспортных свойств, магнитной и кристаллической структур веществ

позволяет проследить закономерность изменения типа проводимости и магнитного порядка и прогнозировать новые материалы с заданными физико-техническими параметрами, что важно для разработки полупроводниковых устройств спиновой электроники.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта CRDF RUP1-1504-KR-05, грантов РФФИ-БРФФИ № 08-02-90031 и Ф08Р-037, гранта РФФИ-офи № 08-02-12038 и при поддержке ФУП по лоту 2007-3-1.3-24-d-286.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ведяев А.В. // УФН. 2002. Т. 172. № 12. С. 1458.
2. Мотт Н.Ф. Переходы металл–изолятор. М.: Наука, 1979. С. 344.
3. Нагаев Э.Л. // УФН. 1996. Т. 166. № 8. С. 796.
4. Petrakovskii G.A., Loseva G.V., Ryabinkina L.I., Aplesnin S.S. // J. Magn. Magn. Mater. 1995. Т. 140–144. С. 147.
5. Heikens H.H., van Bruggen C.F., Haas C. J. // J. Phys. Chem. Sol. 1978. Т. 39. № 8. С. 833.
6. Петраковский Г.А., Рябинкина Л.И., Великанов Д.А. и др. // ФТТ. 1999. Т. 41. № 9. С. 1660.
7. Петраковский Г.А., Рябинкина Л.И., Абрамова Г.М. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1999. Т. 69. № 12. С. 895; 2000. Т. 72. № 2. С. 99.
8. Лосева Г.В., Рябинкина Л.И., Аплеснин С.С. и др. // ФТТ. 1997. Т. 39. № 8. С. 1428.
9. Ryabinkina L.I., Romanova O.B., Petrakovskii G.A. et al. // Phys. Metals. Metallogr. 2005. V. 99. № 1. P. S77.