

МАГНИТОТРАНСПОРТНЫЕ ЭФФЕКТЫ И ЭЛЕКТРОННОЕ ФАЗОВОЕ РАССЛОЕНИЕ В СУЛЬФИДАХ МАРГАНЦА С ЭЛЕКТРОННО-ДЫРОЧНЫМ ДОПИРОВАНИЕМ

О. Б. Романова^{a*}, С. С. Аплеснин^{a,b**}, М. Н. Ситников^b, Л. В. Удод^{a,b}

^a Институт физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук
660036, Красноярск, Россия

^b Сибирский государственный университет науки и технологий им. М. Ф. Решетнева
660037, Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 2 октября 2020 г.,
после переработки 22 октября 2020 г.
Принята к публикации 27 октября 2020 г.

Исследуется влияние электронного и дырочного допирования с малой концентрацией замещения ($x = 0.01$) на магнитную и электронную подсистему в неупорядоченных полупроводниках $\text{Me}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($\text{Me} = \text{Ag}$ и Tm) в широком диапазоне температур (77–1000 К) и магнитных полей до 12 кЭ. Из магнитных измерений установлены области образования ферронов (поляронов) в окрестности магнитного фазового перехода. Обнаружены магнитоимпеданс и магнитосопротивление, величина и знак которых зависят от электрического поля, температуры и типа замещающего элемента. Найдены температуры максимумов термоэдс, вызванные деформацией кристаллической структуры. Установлен фононный и магнетонный вклады в релаксацию носителей тока методом импедансной спектроскопии и ян-теллеровская мода колебаний из ИК-спектров для системы с серебром. Найден диффузионный вклад в проводимость из годографа импеданса в полупроводниках $\text{Tm}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$. Для описания экспериментальных результатов использованы модели суперпарамагнитных кластеров, ферроэлектрических областей и модель Дебая.

DOI: 10.31857/S0044451021030000

1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время особое внимание уделяется исследованию халькогенидных систем в связи с обнаружением в них гигантского магниторезистивного эффекта. Активно изучаются топологические изоляторы на основе Bi_2X_3 ($X = \text{Se}, \text{Te}$) и влияние их размерности на величину магниторезистивного эффекта, который достигал порядка 600% при переходе от объемных образцов к наноструктурированным пленкам [1, 2]. В немагнитных узкозонных полупроводниках Ag_2Se и Ag_2Te с неупорядоченной нестехиометрией образование уровней Ландау приводит к гигантскому по величине положительному магнитосопротивлению [3]. В работе [4] было сделано предположение, что неупорядоченность, индуцируемая нестехиометрией, может изменить элек-

тронную структуру в узкозонном полупроводнике и привести к бесщелевому состоянию с линейным спектром энергии в виде конуса Дирака в валентной зоне. Изменение знака магниторезистивного эффекта в зависимости от температуры и магнитного поля достигается за счет анионного замещения в тройных узкозонных халькогенидах (на примере $n\text{-Ag}_4\text{SSe}$) в окрестности магнитного фазового перехода [5]. Представленные примеры показывают, что халькогениды формируют целый класс соединений, в которых высока вероятность обнаружения гигантского магниторезистивного эффекта. В связи с этим представляется актуальным изучение этих систем с зарядовыми, орбитальными и спиновыми степенями свободы. Моносльфид марганца (MnS) и синтезированные на его основе твердые растворы ($\text{Me}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$, где $\text{Me} = 3d$ - и $4f$ -элементы) являются полупроводниковыми соединениями, обладающими сильными электронными корреляциями с вырожденными электронными состояниями по орбитальному моменту, которые снимаются под дейст-

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

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

вием внешних воздействий, включая магнитное поле, что приводит к реализации новых фазовых переходов и магнитотранспортных эффектов [6–9]. С точки зрения практического применения, эти материалы являются перспективными в разработке и создании элементной базы оперативной компьютерной памяти и быстродействующих электрических систем обработки информации. α -MnS является антиферромагнетиком второго типа с $T_N = 150$ К и обладает ГЦК-структурой типа NaCl с параметром элементарной ячейки $a = 0.522$ нм [10]. Согласно данным структурных исследований [11–14] в диапазоне температур 125–165 К наблюдается сжатие решетки, которое сопровождается ромбоэдрическим искажением и низкочастотной оптической магнитной модой [15]. Обнаружена анизотропия электрических свойств в зависимости от кристаллографической ориентации [16]. Отрицательное магнитосопротивление (–12 %) наблюдается в плоскости (111) α -MnS, в то время как для плоскости (100) преобладает положительное магнитосопротивление при $T > T_N$ в магнитном поле 10 кЭ [17]. Разница в знаках магнитосопротивления объясняется изменением ближнего магнитного порядка в области температуры Нееля, что приводит к положительному магнитосопротивлению для плоскости (100), а разрушение ближнего магнитного порядка при $T > 230$ К создает условия для отрицательного магнитосопротивления для (111).

В результате допирования халькогенидных систем редкоземельными элементами (гадолиний, церий, самарий и т. д.) возникает орбитально-неупорядоченное состояние с орбитальными поляронами, которое приводит к возникновению магнитотранспортных эффектов в отсутствие статических деформаций решетки [18–21]. В соединении $Tm_xMn_{1-x}S$ с концентрацией замещения $x \leq 0.15$ найдены температуры пиннингования решеточных поляронов (см. [22]), сопровождающиеся деформацией решетки, конденсацией ИК-мод и термоэлектронной эмиссией [23]. Существование эффектов магнитосопротивления (–21 %), магнитоимпеданса (–65 %), магнитотермоэдс (–40 %) и фотопроводимости были обнаружены в результате исследования сульфида марганца, допированного серебром с $x = 0.05$ в окрестности магнитного фазового перехода [24]. Обнаруженные эффекты объясняются в модели ферронов. Во всех выше представленных системах $Tm_xMn_{1-x}S$ и $Ag_xMn_{1-x}S$ концентрация замещения $x \geq 0.05$.

Выбранная нами концентрация замещения $x = 0.01$ является оптимальной, при которой система

обладает совокупностью свойств, а именно сохраняет кристаллическую структуру ГЦК-типа NaCl, физические свойства и эффекты, характерные для исходной матрицы (MnS) и содержит ионы с орбитальным вырождением — ян-теллеровские (ЯТ) ионы. Для малых концентраций замещения возможно образование фазового расслоения, состоящего из ферромагнитных областей (ферронов, содержащих один электрон проводимости) в антиферромагнитной матрице, что может привести к максимумам в магнитосопротивлении, осцилляциям в термоэдс. При высокой концентрации неизовалентного замещения $x > 0.01$ возникает кооперативный ЯТ-эффект, а при легировании серебром и тулием с малой концентрацией $x = 0.01$ образуются локальные ЯТ-искажения. В этом случае ожидается качественное отличие влияния магнитного поля на транспортные характеристики легированного сульфида марганца.

В связи с этим цель данной работы заключается в изучении корреляции примесных состояний на магнитотранспортные эффекты вследствие электронного (Tm) и дырочного (Ag) допирования малой концентрации замещения $x = 0.01$ на изменение магнитной и электронной структуры.

2. МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Изучение фазового состава и кристаллической структуры синтезированных образцов $Me_xMn_{1-x}S$ ($Me = Ag$ и Tm) проведено при комнатной температуре на рентгеновской установке ДРОН-3 с использованием K_α -излучения Cu в режиме набора информации «по точкам». Время набора информации в угловой 2θ -точке составляло от $t = 3$ с до $t = 5$ с; шаг по углу $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$. Стехиометрический анализ синтезированных образцов проведен на электронном микроскопе (Hitachi HT7700). Проведены исследования магнитных свойств твердых растворов на вибрационном магнитометре в интервале температур 77–300 К в магнитных полях до 10 кЭ на образцах, охлажденных в нулевом магнитном поле (ZFC) и при наличии магнитного поля (FC), а также методом Фарадея в интервале температур 80–1000 К в магнитном поле 8.6 кЭ. Электрофизические измерения проведены на анализаторе компонентов AM-3028 в частотном интервале $\omega = 100$ – 10^6 Гц при температурах 77–500 К, амплитуда переменного напряжения составляла 5 мВ. Данные частотной зависимости комплексного сопротивления представлены в координатах Найквиста $Z' - iZ''$, где Z' —

действительная компонента $\text{Re } Z$ (активное сопротивление), Z'' — мнимая компонента $\text{Im}(Z)$ (реактивное сопротивление). Для расчета спектров импеданса применялось программное обеспечение ZView (Scribner Associates Inc.). Удельное электросопротивление и термоэдс измерены в интервале температур 77–500 К в магнитных полях до 12 кЭ на образцах $\text{Me}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($\text{Me} = \text{Ag}$ и Tm) в виде параллелепипедов с размерами $5.00 \times 3.00 \times 8.00 \text{ мм}^3$. Для исключения сопротивления контактов при измерениях электросопротивления применялся только четырехконтактный метод на постоянном токе. Использовались индиевые контакты, нанесенные в виде полосок на одну из поверхностей образца с расстоянием между ними 1 мм. Термоэдс измерена двухконтактным методом при разности температур 4–8 К между контактами. Коэффициент термоэдс рассчитывался по формуле $\alpha = U/\Delta T$ (где U — разность потенциалов между «горячими» и «холодными» концами образца).

Дополнительно была исследована и идентифицирована структура ИК-спектров твердых растворов $\text{Me}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($\text{Me} = \text{Ag}$ и Tm), измеренных на фурье-спектрометре ФСМ2202 ИК-диапазона. Измерения проводились в оптическом криостате в интервале температур 77–500 К на прессованных таблетках $\text{Me}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ в калий бром (KBr) диаметром 10–20 мм.

3. СИНТЕЗ, СТРУКТУРНЫЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

Поликристаллы $\text{Tm}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ и $\text{Ag}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ с малой концентрацией замещения ($x = 0.01$) выращены путем кристаллизацией из расплава порошковых сульфидов в стеклоглеродных тиглях и кварцевом реакторе в атмосфере аргона протягиванием реактора через одновитковый индуктор ВЧ-установки [18, 23, 24]. Рентгенограммы синтезированных образцов представлены на рис. 1. Согласно данным рентгеноструктурного анализа синтезированные образцы $\text{Me}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($\text{Me} = \text{Ag}$ и Tm) являются однофазными и имеют кубическую решетку типа NaCl, характерную для исходного MnS в α -модификации. Присутствие других рефлексов, характерных для отдельных элементов Ag и Tm, на рентгенограммах не наблюдалось. Стехиометрический анализ синтезированных соединений показал, что полученные кристаллы практически не содержат кислородных включений в пределах точности метода и наблюдается небольшая нестехиометрия

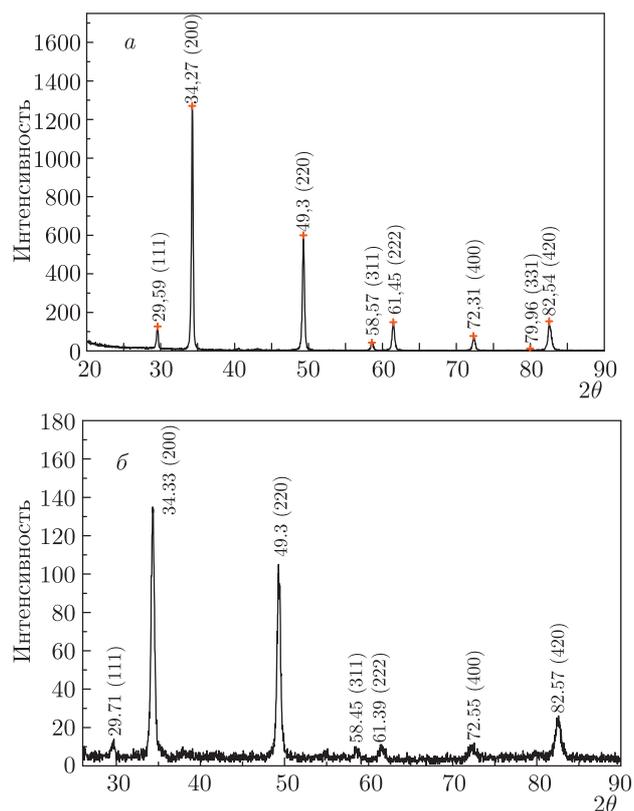


Рис. 1. Рентгенограммы твердых растворов $\text{Ag}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ (а) и $\text{Tm}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ (б) при $T = 300 \text{ К}$

по сере. Нестехиометричное замещение марганца одновалентным серебром и трехвалентным тулием в системе $\text{Me}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ приводит к анионным вакансиям в силу выполнения принципа электронейтральности.

Температурные зависимости намагниченности (σ) и магнитной восприимчивости (χ) образцов $\text{Ag}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ и $\text{Tm}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ представлены на рис. 2. Кривые имеют вид, типичный для антиферромагнетиков. Максимум на зависимости $\sigma(T)$ и минимум на $\chi^{-1}(T)$ связаны с антиферромагнитным переходом при $T_N = 163 \text{ К}$ для $\text{Ag}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ и $T_N = 172 \text{ К}$ для $\text{Tm}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$. Катионное замещение марганца серебром или тулием увеличивает температуру магнитного фазового перехода относительно $T_N = 150 \text{ К}$ для MnS, что косвенно свидетельствует о том, что эти элементы вошли в кристаллическую решетку. Это предположение подтверждается уменьшением парамагнитной температуры Кюри (Θ) по абсолютной величине, имеющей отрицательное значение $\Theta = -356 \text{ К}$ для $\text{Ag}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$; $\Theta = -418 \text{ К}$ для $\text{Tm}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ по сравнению с $\Theta = -450 \text{ К}$ для MnS [25]. Парамагнитная

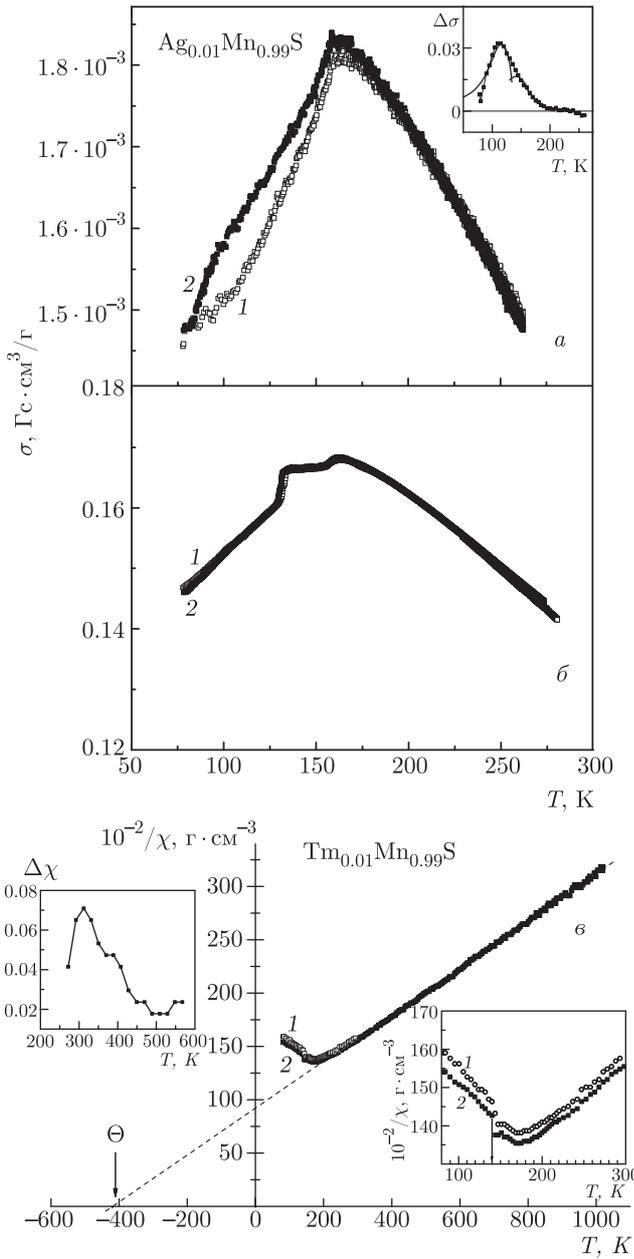


Рис. 2. Температурные зависимости намагниченности измеренные в режимах: *a* — при нагреве образца $\text{Ag}_{0.01}\text{Mn}_{0.99}\text{S}$ в магнитном поле $H_m = 100$ Э и охлаждение $H_{ZFC} = 0$ (1) и нагрев этого же образца в магнитном поле $H_m = 100$ Э и охлаждение $H_{FC} = 12$ кЭ (2); *b* — при охлаждении образца $H_{ZFC} = 0$ (1) и в магнитном поле $H_{FC} = 12$ кЭ (2); *в* — температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости, измеренные при охлаждении образца $\text{Tm}_{0.01}\text{Mn}_{0.99}\text{S}$ при $H_{ZFC} = 0$ (1) и в магнитном поле $H_{FC} = 8.6$ кЭ (2). На вставке к рис. 2*a* — температурная зависимость относительного изменения намагниченности $\Delta\sigma = (\sigma_{FC} - \sigma_{ZFC})/\sigma_{FC}$ и теоретические расчеты по формуле (2) (сплошные линии) для $\text{Ag}_{0.01}\text{Mn}_{0.99}\text{S}$. На вставке к рис. 2*в* — температурные зависимости обратной восприимчивости для $\text{Tm}_{0.01}\text{Mn}_{0.99}\text{S}$ и температурная зависимость нормированной величины $\Delta\chi = (\chi_{heat} - \chi_{cooling})/\chi(T=500\text{ K})$ относительного изменения восприимчивости

Кюри и температура Нееля имеют вид

$$\theta = 2/3S(S + 1)(Z_1J_1 + Z_2J_2) = A(12J_1 + 6J_2),$$

$$T_N = A6J_2,$$

где $J_{1,2}$ — обменное взаимодействие соответственно в первой и второй координационной сферах, а $Z_{1,2}$ — число ближайших соседей. Таким образом, катионное замещение серебром и тулием марганца приводит к увеличению J_2 [26].

Ниже температуры Нееля в образце $\text{Ag}_{0.01}\text{Mn}_{0.99}\text{S}$ обнаружены гистерезис намагниченности и влияние предыстории образца, охлажденного в нулевом поле (ZFC) и в магнитном поле 12 кЭ (FC), на магнитные характеристики рис. 2*a*. На вставке к рис. 2*a* представлена температурная зависимость относительного изменения намагниченности $\Delta\sigma = (\sigma_{FC} - \sigma_{ZFC})/\sigma_{FC}$ для образца $\text{Ag}_{0.01}\text{Mn}_{0.99}\text{S}$. На $\Delta\sigma(T)$ можно выделить две области вблизи температуры магнитного перехода, где $\Delta\sigma$ имеет аномальное поведение, которое можно описать в модели суперпарамагнитных кластеров со случайным распределением полей анизотропии [27]. Такое поведение намагниченности в низкотемпературной области вызвано образованием неоднородных магнитных состояний — ферронов. В модели суперпарамагнетика с полем анизотропии H_A во внешнем магнитном поле H оценим вклад в намагниченность, обусловленный образованием неоднородных состояний. Энергию суперпарамагнитного кластера представим в виде

$$W = M_F H \cos \theta + M_F H_A \cos(\gamma - \theta),$$

температура Кюри определена из температурной зависимости обратной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$ в области высоких температур. Уменьшение ее значения свидетельствует о смене типа обменного взаимодействия между ближайшими соседями J_1 с антиферромагнитного на ферромагнитный. Моносульфид марганца и синтезированные на его основе соединения $\text{Ag}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ и $\text{Tm}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ являются антиферромагнетиками со вторым типом упорядочения, в которых парамагнитная температура

где угол θ указывает направление магнитного момента относительно приложенного внешнего магнитного поля, M_F — намагниченность ферромагнитного кластера, γ — угол между направлениями приложенного магнитного поля и поля анизотропии. Направление магнитного момента определяется $\tan \theta = H_A \sin \gamma / (H + H_A \cos \gamma)$. Поперечная магнитная восприимчивость при $\gamma = \pi/2$ имеет вид

$$\chi^\perp = \frac{M_F}{H \sqrt{1 + (H_A/H)^2}}. \quad (1)$$

Намагниченность кластера от температуры представим в виде степенной функцией $M_F = m_{0F}(1 - T/T_{cF})^{1/2}$, где T_{cF} — критическая температура кластера. Поле анизотропии также имеет степенной вид от температуры $H_A = K(1 - T/T_{cF})^n$. Экспериментальные данные хорошо описываются с показателем степени $n = 2$. Результирующая намагниченность состоит из однородной части $M = m_0(1 - T/T_c)^{1/2}$, связанной с исходной антиферромагнитной матрицей моносульфида марганца и неоднородной части, обусловленной ферронами:

$$M_{res} = m_0 \sqrt{1 - \frac{T}{T_c}} + \frac{m_{0F} \sqrt{1 - T/T_{cF}}}{\sqrt{1 + K(1 - T/T_{cF})^2/H^2}}. \quad (2)$$

Результирующая намагниченность ферронов (2) определяется концентрацией носителей тока на намагниченность ферромагнитного кластера ($m_{0F} = Nm_{singl}$). Экспериментальные данные удовлетворительно описываются функцией (2) с критическими температурами $T_{cF} = 135$ К и 165 К образования магнитнеоднородных состояний в твердом растворе $\text{Ag}_{0.01}\text{Mn}_{0.99}\text{S}$ (вставка к рис. 2а (сплошные линии)). Радиус феррона определяется конкуренцией кинетической энергии носителей тока и обменной энергией локализованных спинов [28]:

$$R_{pol} = a \left(\frac{\pi t}{4J_{ff}S^2} \right)^{1/5}, \quad (3)$$

где a — период решетки, J_{ff} — обменный интеграл, t — интеграл перескока, который в случае замещения марганца серебром связан с e_g -орбиталями (σ — связь за счет перекрытия $d_{x^2-y^2}$ - и $P_{x,y}$ -орбиталей), а в случае с тупицем с t_{2g} -орбиталями (π — связь при перекрывании $d_{xz,yz}$ - и P_z -орбиталей).

Типичное соотношение между ними $t(e_g)/t(t_{2g}) \sim 2$. Радиус феррона для параметров $a = 0.5$ нм, $t(e_g) = 0.4$ эВ, $J_{ff} = 0.002$ эВ в $\text{Ag}_{0.01}\text{Mn}_{0.99}\text{S}$ $R_{pol} = 0.81$ нм, а в $\text{Tm}_{0.01}\text{Mn}_{0.99}\text{S}$ имеем $R_{pol} = 0.68$ нм.

С увеличением магнитного поля температурный гистерезис исчезает, кривые намагниченности ZFC и FC совпадают рис. 2б. Для образцов с тупицем влияние предыстории на магнитные свойства сохраняется в магнитном поле 8.6 кЭ (рис. 2в). Изменение магнитной восприимчивости $\Delta\chi = (\chi_{heat} - \chi_{cooling})/\chi(T=500 \text{ К})$, измеренное в режимах охлаждения и нагрева, в зависимости от температуры представлено на вставке к рис. 2в. Максимум изменения восприимчивости $\Delta\chi = 7\%$ наблюдается при температуре 310 К. Это вызвано диамагнитным вкладом электронов, локализованных в потенциальных ямах. Дальнейший рост температуры приводит к плавному уменьшению $\Delta\chi$ до 2%. В модели свободных частиц с квадратичным законом дисперсии получено уравнение диамагнитной восприимчивости с учетом разницы между эффективной массой носителя и массой электрона [29]:

$$\chi_L = \frac{-4}{3} \frac{\gamma(\hbar\omega_H)^2}{2H^2}, \quad \gamma = \frac{m\rho_F}{2\pi^2\hbar^3}, \quad (4)$$

где ω_H — расстояние между уровнями Ландау, а m — эффективная масса электрона (дырки). Уравнение (4) справедливо при высоких температурах ($T \gg \hbar\omega_H$). Восприимчивость Ландау пропорциональна плотности состояний на уровне Ферми. Типичная диамагнитная восприимчивость составляет 10^{-6} Гс · см³/моль [30]. Оценка диамагнитной восприимчивости для соединения $\text{Tm}_{0.01}\text{Mn}_{0.99}\text{S}$ по температурному гистерезису дает 10^{-7} Гс · см³/моль, при том что эффективная масса электрона в 5 раз превышает массу свободного электрона. Уменьшение магнитной восприимчивости при охлаждении объясняется диамагнитным вкладом электронов, локализованных вблизи дефектов.

Еще одним доказательством образования магнитнеоднородных состояний является аномалия, обнаруженная в магнитных полях 10 кЭ и 8.6 кЭ на кривых $\sigma(T)$ и $\chi^{-1}(T)$ в виде «ступеньки» в окрестности температур 134 К для $\text{Ag}_{0.01}\text{Mn}_{0.99}\text{S}$ и 140 К для $\text{Tm}_{0.01}\text{Mn}_{0.99}\text{S}$ (рис. 2б и вставка к рис. 2в). Аномальное поведение температурных зависимостей намагниченности и магнитной восприимчивости твердых растворов в области температуры магнитного перехода является доказательством образования ферромагнитных капель (ферронов) в антиферромагнитной матрице [31]. Электроны проводимости замораживаются в антиферромагнитных подрешетках ниже T_N с образованием ферромагнитного упорядочения в локальной области. В магнитном поле магнитный момент ферромагнитной капли стремится выстроиться по полю, что приводит к увеличению

намагниченности. Обменная энергия капли на границе с антиферромагнитной матрицей уменьшается при нагревании и в сильном магнитном поле возможна переориентация магнитного момента капли, что вызывает скачок на $\sigma(T)$.

4. УДЕЛЬНОЕ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ И МАГНИТОСОПРОТИВЛЕНИЕ

Важной особенностью халькогенидов и манганидов [28] является сильное взаимодействие электронной и решеточной подсистем в результате ЯТ-взаимодействия. В манганитах это связано с тем, что образованный в результате замещения ион Mn^{3+} является ян-теллеровским и поэтому всякое фазовое расслоение вызывает появление упругих деформаций решетки, которые можно обнаружить экспериментально. Предполагаем, что аналогичная ситуация наблюдается в системе при замещении марганца серебром. На рис. 3 представлены полупроводникового типа зависимости удельного электросопротивления исследуемых систем, которые согласуются с поведением $\rho(T)$ для MnS [16, 32]. Величина удельного сопротивления зависит от типа замещающего элемента. При замещении марганца серебром значения ρ практически не отличаются от величины удельного электросопротивления моносульфида марганца с $\rho = 10^8$ Ом · см в антиферромагнитной области с $\rho = 10^4$ Ом · см в парамагнитной области при $T = 300$ К. В $Tm_{0.01}Mn_{0.99}S$ величина удельного сопротивления в антиферромагнитной области возрастает на два порядка по сравнению с $Ag_{0.01}Mn_{0.99}S$. На температурной зависимости $\ln \rho(1/T)$ обнаружены «ступеньки» для $Ag_{0.01}Mn_{0.99}S$ в парамагнитной области (250–270 К), а для $Tm_{0.01}Mn_{0.99}S$ вблизи магнитного фазового перехода (135–150 К). Определена энергия активации проводимости E_a , которая для твердых растворов $Ag_{0.01}Mn_{0.99}S$ с понижением температуры незначительно увеличивается от 0.13 до 0.14 эВ, а для $Tm_{0.01}Mn_{0.99}S$ изменение E_a составляет от 0.15 до 0.11 эВ. В исходном MnS уменьшение E_a обнаружено вблизи температуры магнитного перехода до 0.02 эВ [32]. Изменение энергии активации с температурой связано со сдвигом химического потенциала от донорного уровня к акцепторному в результате изменения спектральной плотности состояний валентной зоны и зоны проводимости за счет ЯТ-искажения.

Существование поляронов подтверждается аномалиями, обнаруженными на температурной

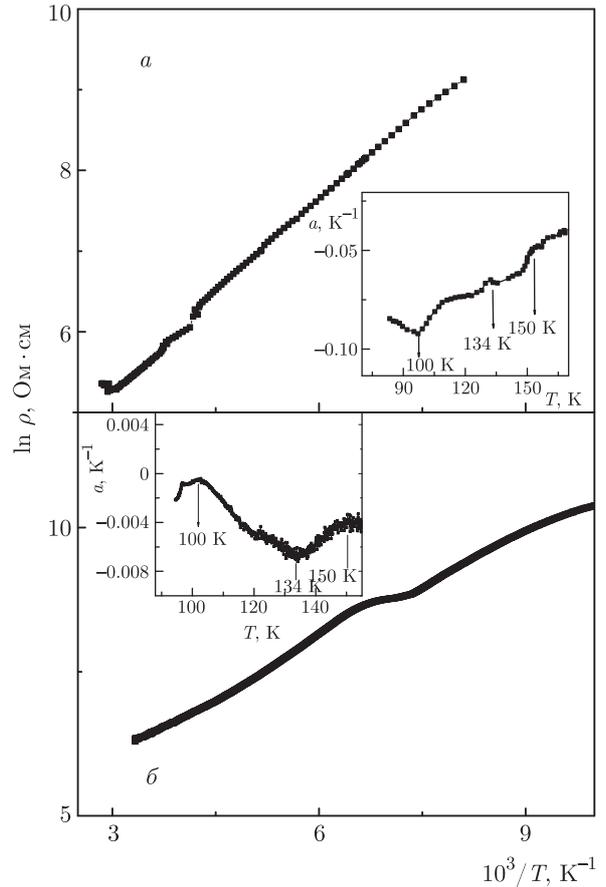


Рис. 3. Зависимость удельного электросопротивления для образцов $Ag_xMn_{1-x}S$ (а) и $Tm_xMn_{1-x}S$ (б) от обратной температуры. На вставке: температурная зависимость коэффициента сопротивления

зависимости коэффициента сопротивления $a = (1/R)(\Delta R/\Delta T)$ и представленной на вставках к рис. 3. Аномалии, обнаруженные на $a(T)$ при температурах около 100 К, 134 К, 150 К коррелируют с температурами структурных искажений, наблюдающихся в исходной матрице моносульфида марганца [33, 34]. Обнаружено влияние магнитного поля на величину удельного электросопротивления соединений $Ag_{0.01}Mn_{0.99}S$ и $Tm_{0.01}Mn_{0.99}S$. Относительное изменение сопротивления (ΔR) в магнитном поле вычислено по формуле

$$\Delta R = R(H) - R(0)/R(0),$$

где $R(H)$ — электросопротивление в магнитном поле, а $R(0)$ — без поля и представлено на рис. 4а,б. Обнаружена смена знака магнитосопротивления в магнитоупорядоченной области в результате электронного и дырочного допирования. В моносульфида марганца в области температуры магнитно-

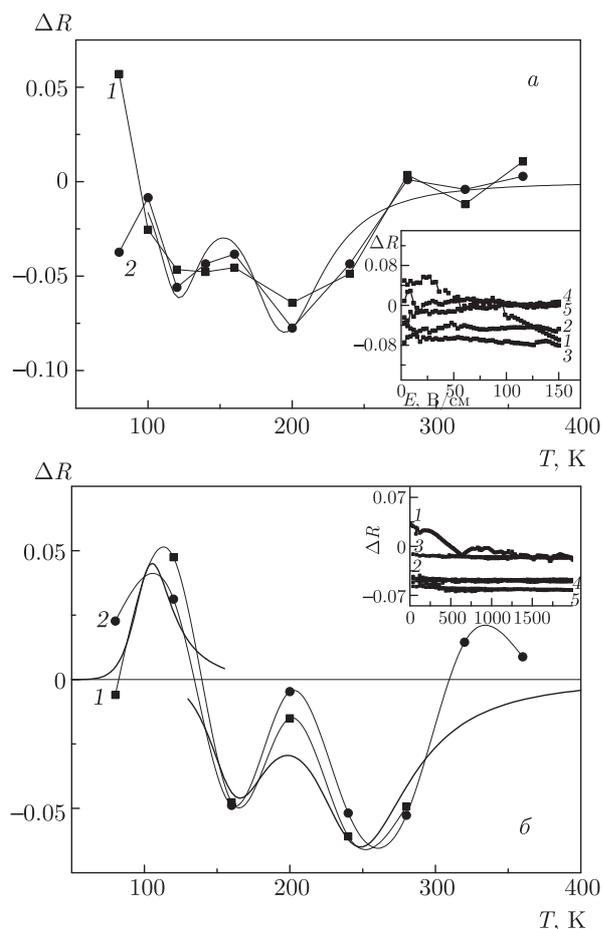


Рис. 4. Температурные зависимости магнитосопротивления $\Delta R = R(H) - R(0)/R(0)$, твердых растворов $\text{Ag}_{0.01}\text{Mn}_{0.99}\text{S}$ (а), измеренные при $E = 20$ В/см (1), 120 В/см (2) и $\text{Tm}_{0.01}\text{Mn}_{0.99}\text{S}$ (б), измеренные при $E = 200$ В/см (1), 1000 В/см (2). Подгоночная функция из уравнения (6) (сплошные линии). На вставках представлены зависимости магнитосопротивления от электрического поля E , измеренные для $\text{Ag}_{0.01}\text{Mn}_{0.99}\text{S}$ при 80 К (1), 140 К (2), 200 К (3), 280 К (4), 320 К (5) и для системы $\text{Tm}_{0.01}\text{Mn}_{0.99}\text{S}$ при 80 К (1), 160 К (2), 200 К (3), 240 К (4), 280 К (5)

го фазового перехода и ниже, где наблюдается ряд структурных искажений, преобладает положительное магнитосопротивление, а выше температуры 200 К знак магнитосопротивления меняется на отрицательный [16]. Наиболее ярко отрицательное магнитосопротивление проявлялось для плоскости (111) моносulfида марганца при $T = 230$ К. С увеличением магнитного поля величина отрицательного магнитосопротивления не меняется и смещается в область низких температур.

В твердых растворах $\text{Ag}_{0.01}\text{Mn}_{0.99}\text{S}$ положительное магнитосопротивление $\Delta R = 0.05$ обнаружено

при $T < 100$ К, $E = 20$ В/см, рис. 4а. С ростом температуры на зависимости $\Delta R(T)$ обнаружены два минимума при 120 К и 200 К, где магнитосопротивление принимает отрицательные значения $\Delta R = -0.05$ и -0.08 соответственно. Увеличение электрического поля до 120 В/см приводит к отрицательному магнитосопротивлению во всей области температур. Полевые зависимости $\Delta R(E)$, измеренные при фиксированных температурах 80 К, 140 К, 200 К, 280 К, 320 К, представлены на вставке к рис. 4а. Положительное магнитосопротивление может возникать в результате добавления недиагональной холловской компоненты проводимости дырочного типа по анионной подсистеме, а отрицательное магнитосопротивление за счет рассеяния носителей тока на электрически-поляризованных областях. Аномально большое положительное магнитосопротивление с линейной зависимостью от магнитного поля (H) в диапазоне температур от 4.5–300 К найдено в халькогенидах серебра, $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$ [35]. Линейное магнитосопротивление $\Delta R = R(H) - R(0) \propto H$ объясняется в модели изотропной среды, содержащей электрически-неоднородные области с подвижностью носителей тока, превышающей подвижность в матрице [35].

Для системы, допированной тулием, положительное магнитосопротивление наблюдается в окрестности температур 105 К, и составляет $\Delta R = 0.04$ при $E = 200$ В/см (рис. 4б). Смена знака магнитосопротивления при $T = 140$ К совпадает с температурой образования ферронов (поляронов). Выше этой температуры наблюдаются отрицательные значения магнитосопротивления с двумя минимумами при $T = 160$ К и 240 К, при которых ΔR принимает значения -0.04 и -0.07 . С ростом температуры для обеих систем значение ΔR уменьшается по абсолютному значению и выше температуры 300 К стремится к нулю. В отличие от образцов, допированных серебром, в $\text{Tm}_{0.01}\text{Mn}_{0.99}\text{S}$ положительное магнитосопротивление исчезает в больших электрических полях. Смена знака магнитосопротивления по температуре и ее величина представлены на вставке к рис. 4б при фиксированных $T = 80$ К, 160 К, 200 К, 240 К, 280 К. Механизм магнитосопротивления при электронном и дырочном допировании объясняется ниже в рамках одной модели.

5. ТЕРМОЭДС

В полупроводниках с сильным электрон-фононным взаимодействием температуры максимумов ко-

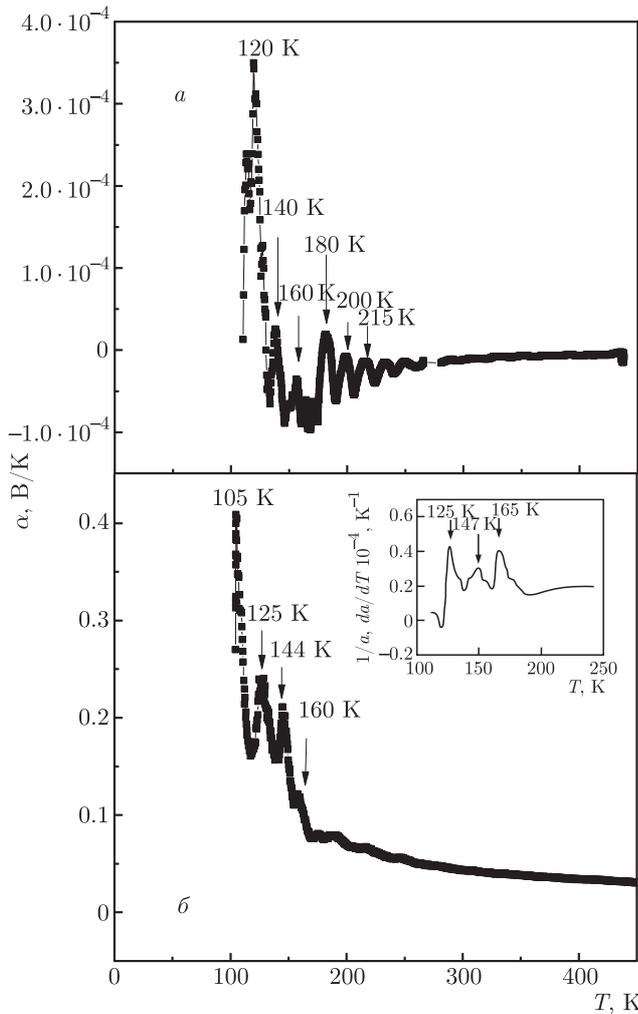


Рис. 5. Температурные зависимости коэффициента термоэдс (α) для $\text{Ag}_{0.01}\text{Mn}_{0.99}\text{S}$ (а) и $\text{Tm}_{0.01}\text{Mn}_{0.99}\text{S}$ (б). На вставке температурная зависимость коэффициента теплового расширения решетки для монокристалла моносульфида марганца

эффицента термоэдс (α) связаны с температурами структурных фазовых переходов и с температурой магнитного упорядочения при наличии магнитоупругого взаимодействия. Температурная зависимость (α) для двух систем $\text{Ag}_{0.01}\text{Mn}_{0.99}\text{S}$ и $\text{Tm}_{0.01}\text{Mn}_{0.99}\text{S}$ представлена на рис. 5.

На температурных зависимостях $\alpha(T)$ обнаружены небольшие максимумы для $\text{Ag}_{0.01}\text{Mn}_{0.99}\text{S}$ при (180 К, 160 К, 140 К, 120 К) и для $\text{Tm}_{0.01}\text{Mn}_{0.99}\text{S}$ при (160 К, 144 К, 125 К, 105 К). Для $\text{Ag}_{0.01}\text{Mn}_{0.99}\text{S}$ максимум при $T = 160$ К коррелирует с температурой Нееля, а в окрестности $T = 140$ К наблюдается образование поляронов (ферронов). С ростом температуры $T \geq 200$ К при замещении марган-

ца серебром (рис. 5а) на $\alpha(T)$ обнаружены осцилляции, возникающие за счет эффекта Яна–Теллера. Возможно, в этой области температур возникает последовательность переходов с изменением волнового вектора структуры, связанная с поворотами октаэдров, наблюдаемых в перовскитоподобных соединений [36]. Температуры максимумов $\alpha(T)$ в $\text{Tm}_{0.01}\text{Mn}_{0.99}\text{S}$, представленные на рис. 5б, коррелируют с температурами структурных переходов для моносульфида марганца. На вставке к рис. 5б приведена температурная зависимость коэффициента теплового расширения решетки MnS , имеющая ряд аномалий в области деформаций кристаллической решетки. Значительный рост α в магнитоупорядоченной области можно объяснить тем, что перенос энергии осуществляется электронами, увлеченными магнонами, что приводит к росту термоэдс. При приближении к температуре магнитного фазового перехода плотность магнонных возбуждений увеличивается [37] и в результате разности температур на концах образца возникает диффузия (поток) магновнов, которые увлекают электроны.

6. ИМПЕДАНС

Образование электронных неоднородных состояний можно установить методом импедансной спектроскопии, который позволяет в ряде случаев разделить и определить вклады в полную проводимость поликристаллического образца от различных элементов микроструктуры. На рис. 6 представлены частотные зависимости действительной части импеданса $\text{Re } Z$ и мнимой части импеданса $\text{Im } Z$, измеренные в диапазоне температур 80–360 К в нулевом и магнитном поле 12 кЭ. Для систем $\text{Ag}_{0.01}\text{Mn}_{0.99}\text{S}$ и $\text{Tm}_{0.01}\text{Mn}_{0.99}\text{S}$ повышение температуры приводит к увеличению значения действительной части импеданса и к уменьшению мнимой части по модулю. При замещении марганца серебром на кривой $\text{Im } Z(\omega)$ обнаружен максимум, который смещается в сторону низких частот при охлаждении и в окрестности магнитного перехода переходит в область, лежащую за пределами измерительного диапазона (рис. 6б). В результате электронного допирования частотная зависимость мнимой части импеданса имеет линейный вид в логарифмических координатах (рис. 6з). Согласно выражению $X_C = 1/\omega C$ можно утверждать о преобладании емкостного вклада для системы $\text{Tm}_{0.01}\text{Mn}_{0.99}\text{S}$. Зависимость компонент импеданса $Z(\omega)$ (рис. 6а,б) образца $\text{Ag}_{0.01}\text{Mn}_{0.99}\text{S}$ хорошо описывается в модели Дебая:

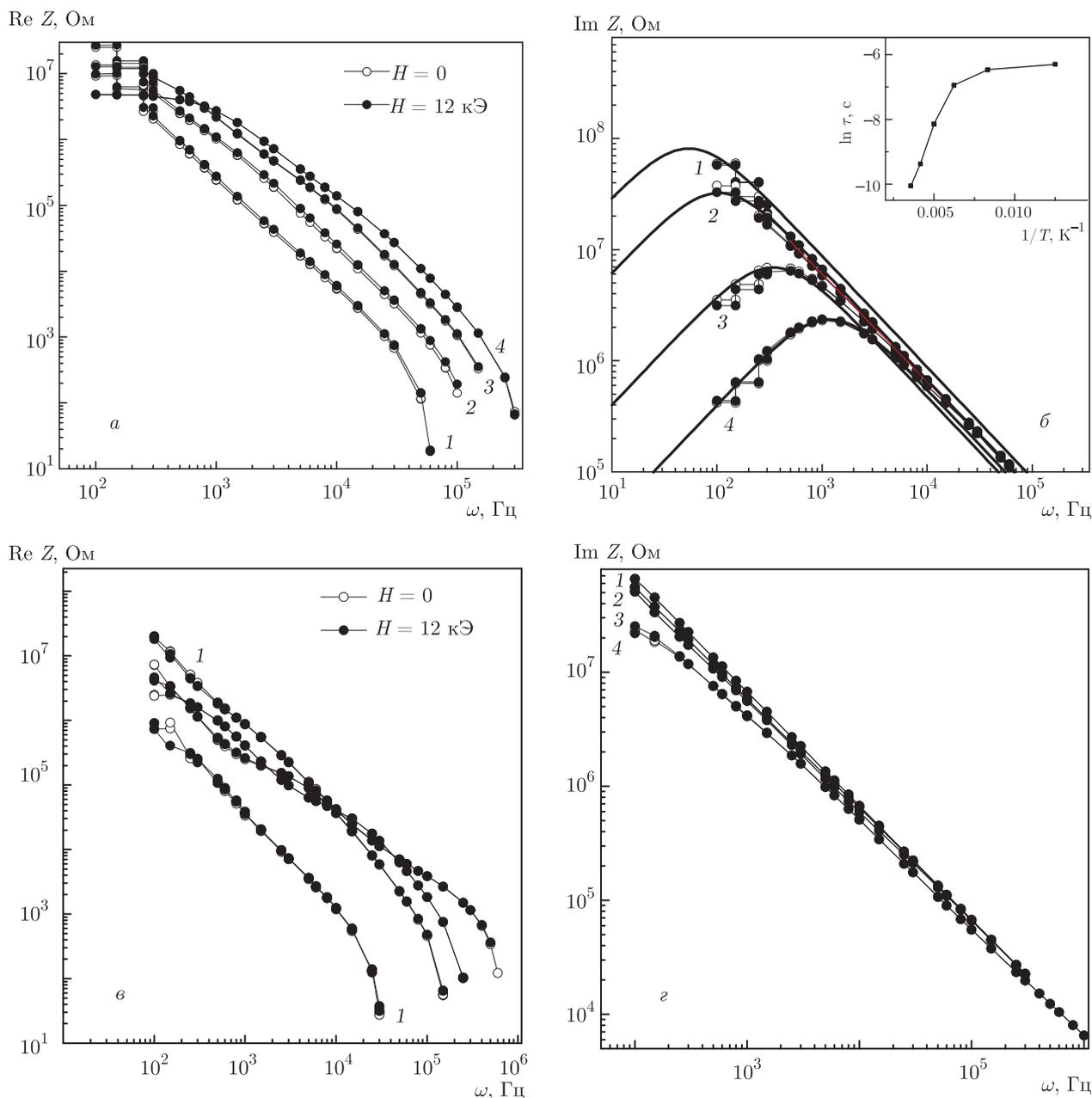


Рис. 6. Частотные зависимости действительной (а,в) и мнимой (б,г) частей импеданса для $Ag_{0.01}Mn_{0.99}S$ (а,б), измеренные при $T = 120$ К (1); 160 К (2); 200 К (3); 240 К (4) и $Tm_{0.01}Mn_{0.99}S$ (с,д) измеренные при $T = 120$ К (1); 200 К (2); 240 К (3); 360 К (4). На вставке температурная зависимость времени релаксации для $Ag_{0.01}Mn_{0.99}S$

$$Re Z(\omega) = \frac{A}{1 + (\omega\tau)^2}, \quad Im Z(\omega) = \frac{B\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2}, \quad (5)$$

где τ — время релаксации носителей тока.

На вставке к рис. 6б время релаксации для системы $Ag_{0.01}Mn_{0.99}S$ не меняется ниже $T = 120$ К и экспоненциально падает при нагревании с энергией активации 0.09 эВ, которая меньше энергии перехода электрона с примесного состояния в зону про-

водимости, определенного из $\rho(1/T)$ в этой области температур, рис. 3а. Возможно, время релаксации связано с передачей энергии электронов в фоновую подсистему. Годографы импеданса, т. е. зависимость мнимой части импеданса от действительной в интервале температур 80–280 К для $Ag_{0.01}Mn_{0.99}S$ изображены на (рис. 7а,б,в) и 80–360 К для $Tm_{0.01}Mn_{0.99}S$ на (рис. 7г,д,е). Экспериментальные данные хоро-

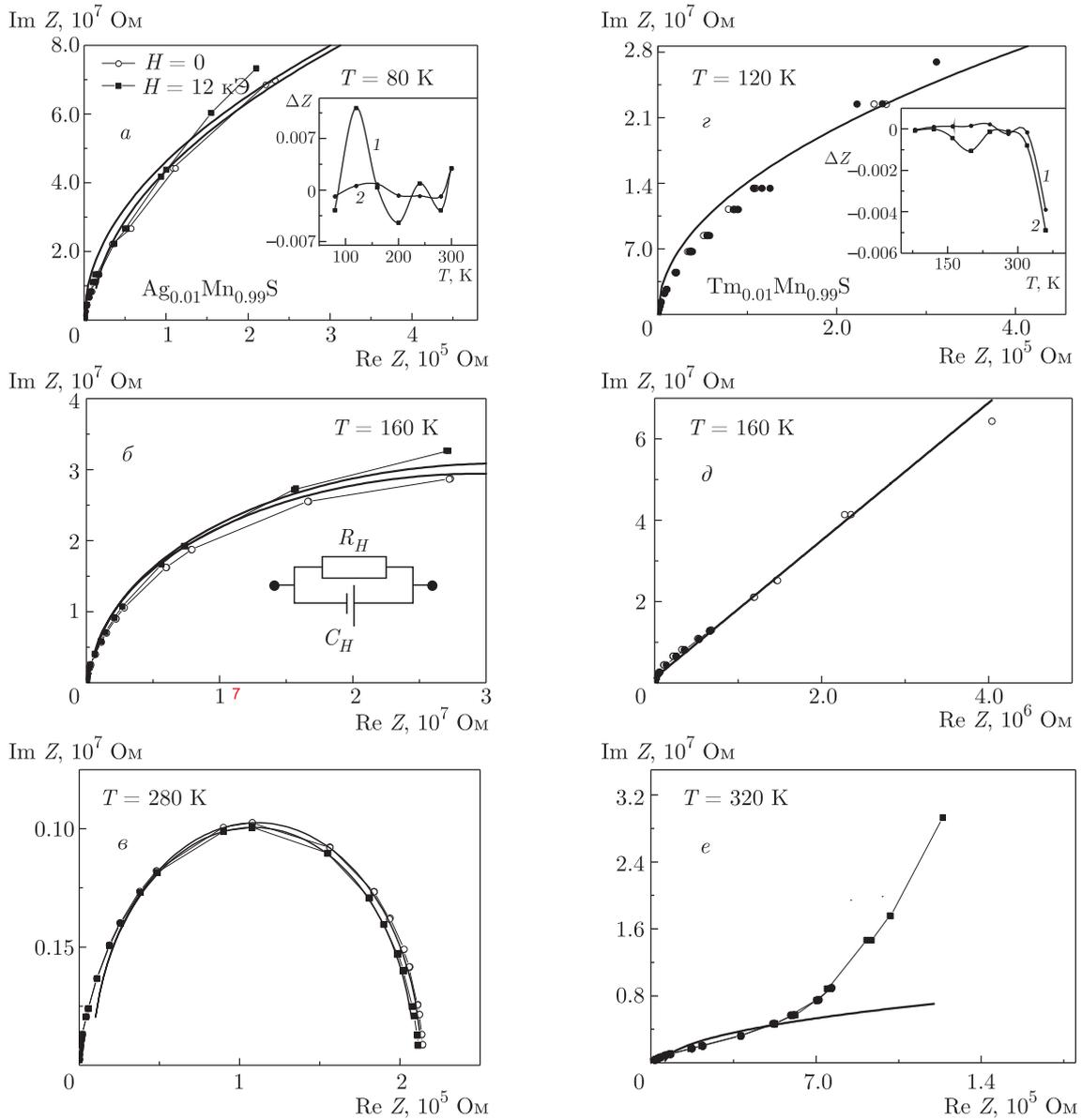


Рис. 7. Годографы твердых растворов $\text{Ag}_{0.01}\text{Mn}_{0.99}\text{S}$, измеренные при $T = 80 \text{ K}$ (а), 160 K (б), 280 K (е) и для $\text{Tm}_{0.01}\text{Mn}_{0.99}\text{S}$ при $T = 120 \text{ K}$ (z), 160 K (д), 320 K (е). На вставке к рис. 7а, z: температурные зависимости магнитоимпеданса $\Delta Z = Z(H) - Z(0)/Z(0)$, измеренные на частотах $\omega = 10^4$ (1) и 10^5 (2) Гц. На вставке к рис. 7б: эквивалентная схема с использованием R_H, C_H — высокочастотных сопротивлений и емкости

шо описываются в модели эквивалентных схем одной полуокружностью, что соответствует параллельному RC-контур (вставка на рис. 7б). В системе $\text{Tm}_{0.01}\text{Mn}_{0.99}\text{S}$ с ростом температуры протяженность дугообразных фрагментов сокращается и вблизи температуры магнитного фазового перехода годограф аппроксимируется лучом (рис. 7д). Наблюдаемый фрагмент годографа-луч описывается

элементом Варбурга (Z_W) и интерпретируется как вклад диффузионного процесса. Температура образования диффузионного вклада коррелирует с температурой максимума отрицательного магнитосопротивления. При дальнейшем увеличении температуры высокочастотный фрагмент годографа модифицируется в полуокружность, а линейная часть смещается в низкочастотную область (рис. 7е).

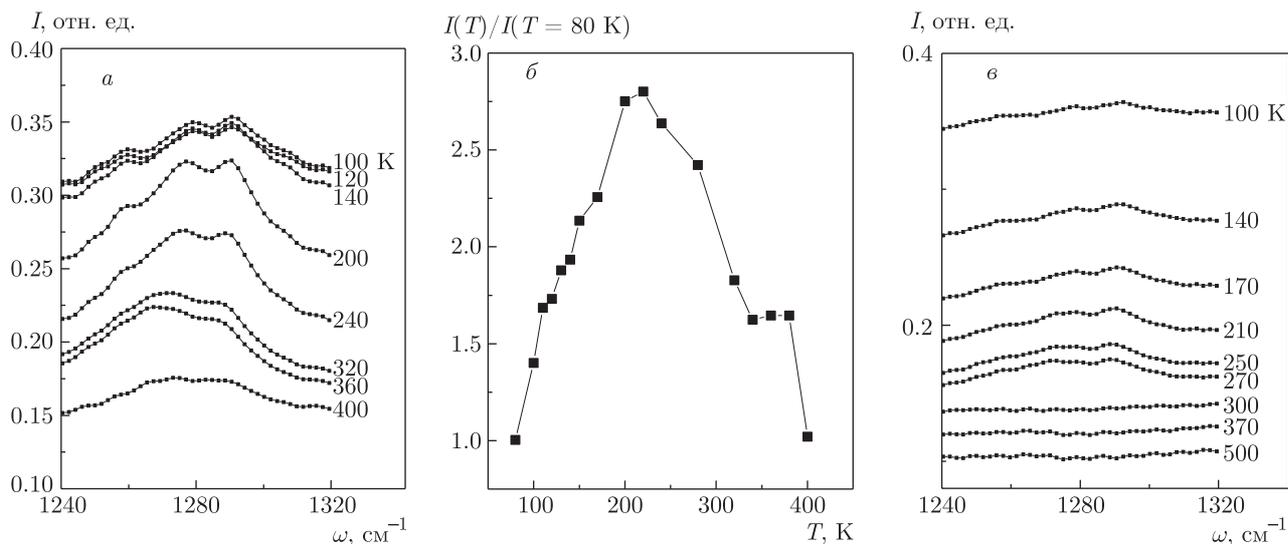


Рис. 8. ИК-спектры для образцов $\text{Ag}_{0.01}\text{Mn}_{0.99}\text{S}$ (а) при $T = 80\text{--}400\text{ K}$ и для $\text{Tm}_{0.01}\text{Mn}_{0.99}\text{S}$ (с) при $T = 80\text{--}500\text{ K}$; б — температурная зависимость относительного изменения интенсивности поглощения в $\text{Ag}_{0.01}\text{Mn}_{0.99}\text{S}$

На вставках к рис. 7а,г представлены температурные зависимости магнитоимпеданса ΔZ , рассчитанного по формуле $\Delta Z = Z(H) - Z(0)/Z(0)$. Максимальное изменение импеданса в магнитном поле в системе $\text{Ag}_{0.01}\text{Mn}_{0.99}\text{S}$, наблюдается на частоте 10^4 Гц при температурах $T = 120\text{ K}$ ($\Delta Z > 0$) и $T = 200\text{ K}$ импеданс уменьшается в магнитном поле. В $\text{Tm}_{0.01}\text{Mn}_{0.99}\text{S}$ магнитоимпеданс в низкочастотной области имеет два минимума при $T = 200\text{ K}$ и $T = 360\text{ K}$ (вставка к рис. 7г). Область обнаружения отрицательного значения магнитоимпеданса при температуре 200 К для двух систем коррелирует с температурой, при которой наблюдается минимум магнитосопротивления (рис. 4). С ростом частоты до 10^5 Гц значения ΔZ уменьшаются по абсолютному значению в соединениях $\text{Ag}_{0.01}\text{Mn}_{0.99}\text{S}$ и $\text{Tm}_{0.01}\text{Mn}_{0.99}\text{S}$.

7. ИК-СПЕКТРЫ

Изменение электронного спектра, вызванные искажением кристаллической структуры, определены из ИК-спектроскопии. ИК-спектры твердых растворов $\text{Ag}_{0.01}\text{Mn}_{0.99}\text{S}$ и $\text{Tm}_{0.01}\text{Mn}_{0.99}\text{S}$ измерены в области температур 800–500 К (рис. 8а,с). В соединении $\text{Ag}_{0.01}\text{Mn}_{0.99}\text{S}$ максимум поглощения в интервале частот $1240\text{--}1340\text{ cm}^{-1}$ расщепляется на две линии, нормированная интенсивность ($I(T)/I(T = 80\text{ K})$) которых в зависимости от температуры представлена на рис. 8б. Интенсивность

растет с ростом температуры и имеет широкий максимум в области $T = 200\text{ K}$, который коррелирует с температурной областью структурных деформаций, наблюдаемых в термоэдс. Замещение марганца ионами серебра образует дырки в e_g -подсистеме и приводит к вырождению электронных состояний, которые снимаются за счет ЯТ-эффекта. В соединении $\text{Tm}_{0.01}\text{Mn}_{0.99}\text{S}$ ИК-поглощение в данной области частот очень слабое (рис. 8с).

8. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Электронное допирование ионами тулия приводит к увеличению электронной плотности в t_{2g} -оболочке сульфида марганца и к образованию электронного вырождения, которое может сниматься за счет спин-орбитального взаимодействия или по ЯТ-каналу. Замещение марганца ионами серебра образует дырки в e_g -подсистеме. В этом случае вырождение снимается за счет ЯТ-эффекта и образуется двойной обмен с ферромагнитным и антиферромагнитным упорядочением соответственно по продольным и по поперечным компонентам спина. В этом случае сильное электрон-решеточное взаимодействие приводит к вибранным модам колебаний с большой эффективной массой электрона. При охлаждении до $T = 500\text{ K}$ примесный электрон локализуется и находится в связанном состоянии с примесным ионом. В результате в магнитном поле индуцируется орбитальный магнитный момент с

диамагнитной вкладом в восприимчивость. Образование орбитального магнитного углового момента в магнитном поле приводит к дополнительному рассеянию носителей тока за счет спин-орбитального взаимодействия и к увеличению сопротивления в магнитном поле выше $T = 300$ К в $Tm_{0.01}Mn_{0.99}S$. В системе $Ag_{0.01}Mn_{0.99}S$ дырка в совокупности с решеточными модами образует вибронное состояние и межцентровой орбитальный момент отсутствует в этом интервале температур. В области температур 150–270 К в $Tm_{0.01}Mn_{0.99}S$ и 120–260 К в $Ag_{0.01}Mn_{0.99}S$ индуцируется дипольный момент в электрическом поле в результате смещения локализованного электрона (дырки) в окрестности примесного иона. Электрическое поле диполя $E \sim P/R^3$ создает потенциал $\phi \sim P/R^2$ рассеяния носителей тока в образце. В магнитном поле индуцированная электрическая поляризация (P) по направлению поля уменьшается. Предполагаем, что индуцированный заряд в электрически-неоднородных областях определяется экспоненциальной зависимостью, т. е. плотность тока:

$$j = j_0(e^{t/\tau} - 1) \Rightarrow P = \int j dt \Rightarrow P = \tau j,$$

где τ — продольное время релаксации электронов. Изменение поляризации представим в виде

$$\Delta P = P(H) - P(0) = \tau(j(H) - j(0)),$$

где плотность тока в поле

$$j(H) = \sigma E / (1 + (\omega_c \tau)^2)$$

и в нулевом магнитном поле $j(0) = \sigma E$;

$$\Delta j = j(H) - j(0) \Rightarrow -((\omega_c \tau)^2 / (1 + (\omega_c \tau)^2)).$$

Отсюда изменение индуцированной электрической поляризации в магнитном поле имеет вид [38]

$$\Delta P = \int \Delta j dt \sim -\tau \frac{(\omega_c \tau)^2}{1 + (\omega_c \tau)^2}, \quad (6)$$

где ω_c — циклотронная частота для свободного электрона $\omega_c = eB/m$ (e — заряд электрона и m — масса электрона), τ — время релаксации в магнитном поле, которое подчиняется закону Аррениуса

$$\tau = \tau_0 \exp(\Delta E/kT)$$

и $\tau < \tau_l$. Время релаксации в $Ag_{0.01}Mn_{0.99}S$ определено из подгонки экспериментальных результатов

согласно формуле (7) в области температур максимумов магнитосопротивления при $T = 200$ К, $\Delta E = 0.15$ эВ, $\tau = 4 \cdot 10^{-12}$ с и при $T = 120$ К, $\Delta E = 0.09$ эВ, $\tau = 6.5 \cdot 10^{-11}$ с. Для $Tm_{0.01}Mn_{0.99}S$ время релаксации определено при $T = 240$ К, $\Delta E = 0.19$ эВ, $\tau = 5 \cdot 10^{-12}$ с и $T = 160$ К, $\Delta E = 0.13$ эВ, $\tau = 6 \cdot 10^{-11}$ с. Отрицательное магнитосопротивление твердых растворов $Ag_{0.01}Mn_{0.99}S$ и $Tm_{0.01}Mn_{0.99}S$ удовлетворительно описываются изменением диагональной компоненты поляризации в окрестности примесных катионов, когда постоянное магнитное поле направлено перпендикулярно току.

В магнитоупорядоченном состоянии в $Me_xMn_{1-x}S$ ($Me = Ag, Tm$) образуются капли (области) с ферромагнитным упорядочением (ферроны). Магнитосопротивление в фазово-расслоенных магнетиках положительно и определяется отношением кулоновского взаимодействия двух электронов в капле $A(H) \sim (e^2/\epsilon R_{pol}(H))$, к обменному взаимодействию (JS), R_{pol} — радиус феррона. При $T < A$ магнитосопротивление определяется по формуле [29]

$$\Delta R = \exp\left(\frac{AbH}{2T}\right) - 1, \quad (7)$$

где $b = (1/5)g\mu_B/(J_f S)$. Здесь не учитываются эффекты, связанные с зависимостью вероятности рассеяния от угла между спином электрона проводимости и магнитного момента капли, зависимость кулоновского взаимодействия между каплями и изменение топологии капли во внешнем электрическом поле. Конкуренция между этими взаимодействиями может привести к смене знака магнитосопротивления от внешнего электрического поля.

9. ВЫВОДЫ

В результате электрон-дырочного допирования в окрестности магнитного фазового перехода установлено образование магнитно-неоднородных состояний ферронов (поляронов), существование которых подтверждается данными магнитных измерений. Относительное изменение намагниченности, полученной в результате охлаждения образца в нулевом поле и в сильном магнитном поле, для $Ag_{0.01}Mn_{0.99}S$ описывается в модели суперпарамагнитных кластеров со случайным распределением полей анизотропии. Существование решеточных поляронов подтверждается максимумами на температурной зависимости коэффициента термоэдс

в области структурных деформаций. Из спектров импеданса установлен диффузионный вклад в проводимость для $Tm_{0.01}Mn_{0.99}S$. В модели Дебая найдено время релаксации носителей тока для $Ag_{0.01}Mn_{0.99}S$. В магнитоупорядоченной области замещение марганца серебром приводит к увеличению импеданса в магнитном поле. В парамагнитной области импеданс уменьшается в магнитном поле для двух соединений. Вырождение при дырочном допировании снимается по ян-теллеровскому каналу. В магнитоупорядоченной области обнаружено смена знака магнитосопротивления как по температуре, так и по напряжению при замещении марганца серебром, а при замещении тулием только по температуре. Найдено отрицательное магнитосопротивление в широкой области температур, которое объясняется в модели рассеяния носителей тока на электрически поляризованных областях.

Финансирование. Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 20-52-00005.

ЛИТЕРАТУРА

1. X. Wang, Y. Du, S. X. Dou et al., Phys. Rev. Lett. **108**, 266806 (2012).
2. J.-S. Kang, E. Lee, S. Seong et al., Philos. Mag. Lett. **100**, 1258 (2020).
3. H. T. He, H. C. Liu, B. K. Li et al., Appl. Phys. Lett. **103**, 031606 (2013).
4. A. A. Abrikosov, Phys. Rev. B **58**, 2788 (1998).
5. Ш. М. Алекперова, И. А. Ахмедов, Г. С. Гаджиева и др., ФТТ **49**, 490 (2007).
6. С. С. Аплеснин, М. Н. Ситников, Письма в ЖЭТФ **100**, 104 (2014).
7. С. С. Аплеснин, О. Б. Романова, О. Ф. Демиденко, К. И. Янушкевич, *Магнитные фазовые переходы и кинетические свойства халькогенидов 3d-металлов*, Сиб. Гос. Аэрокосмич. Ун-т, Красноярск (2017).
8. С. С. Аплеснин, Л. И. Рябинкина, О. Б. Романова и др., ФТТ **51**, 661 (2009).
9. O. B. Romanova, L. I. Ryabinkina, V. V. Sokolov et al., Sol. State Commun. **150**, 602 (2010).
10. Э. Л. Нагаев, *Физика магнитных полупроводников*, Наука, Москва (1979).
11. H. H. Heikens, C. F. van Bruggen, and C. J. Haas, Phys. Chem. Sol. **39**, 833 (1972).
12. Д. Воган, Дж. Крейг *Химия сульфидных материалов*, Мир, Москва (1981).
13. Г. А. Петраковский, С. С. Аплеснин, Г. В. Лосева и др., ФТТ **33**, 406 (1991).
14. B. Morosin, Phys. Rev. B **1**, 236 (1970).
15. Yu. V. Gerasimova, G. M. Abramova, Z. V. Zhandun et al., J. Raman Spectrosc. **50**, 1572 (2019).
16. S. S. Aplesnin, G. A. Petrakovskii, L. I. Ryabinkina et al., Sol. State Commun. **129**, 195 (2004).
17. S. S. Aplesnin, L. I. Ryabinkina, G. M. Abramova et al., Phys. Rev. B **71**, 125204 (2005).
18. S. S. Aplesnin, M. N. Sitnikov, O. B. Romanova et al., Phys. Stat. Sol. B **253**, 1771 (2016).
19. S. S. Aplesnin, A. M. Kharkov, O. B. Romanova et al., J. Magn. Magn. Mater. **352**, 1 (2014).
20. R. C. Vickery and H. M. Muir, Adv. Energy Conv. **1**, 179 (1961).
21. Wenhao Xing, Naizheng Wang, Yangwu Guo et al., Dalton Transactions **48**, 17620 (2019).
22. K. I. Kugel, A. L. Rakhmanov, A. O. Sboychakov et al., Phys. Rev. B **78**, 155113 (2008).
23. S. S. Aplesnin, M. N. Sitnikov, A. M. Kharkov et al., Phys. Stat. Sol. B **256**, 1900043 (2019).
24. O. B. Romanova, S. S. Aplesnin, L. V. Udod et al., J. Appl. Phys. **125**, 175706 (2019).
25. Г. А. Петраковский, Л. И. Рябинкина, Г. М. Абрамова и др., ФТТ **44**, 1836 (2002).
26. J. S. Smart, J. Phys. and Chem. **11**, 97 (1959).
27. S. Yunoki, J. Hu, A. L. Malvezzi et al., Phys. Rev. Lett. **80**, 845 (1998).
28. М. Ю. Каган, К. И. Кугель, УФН **171**, 577 (2001).
29. Э. Г. Бытыев, УФН **179**, 1333 (2009).
30. R. M. White, *Quantum Theory of Magnetism*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1983).
31. Э. Л. Нагаев, УФН **39**, 781 (1996).
32. H. H. Heikens, G. A. Wieggers, and C. F. van Bruggen, Sol. State Comm. **24**, 205 (1977).

- 33.** С. С. Аплеснин *Магнитные и электрические свойства сильнокоррелированных магнитных полупроводников с четырехспиновом взаимодействием с орбитальным упорядочением*, Наука, Москва (2013).
- 34.** А. В. Малаховский, Т. П. Морозова, В. Н. Заблуда и др., ФТТ **32**, 1012 (1990).
- 35.** M. M. Parish and P. V. Littlewood, Lett. Nature **426**, 162 (2003).
- 36.** В. И. Зиненко, Н. Г. Замкова и др., ФТТ **43**, 2194 (2001).
- 37.** Md. Mobarak Hossain Polash, Farzad Mohaddes, Morteza Rasoulianboroujeni et al., J. Mat. Chem. C **8**, 4049 (2020).
- 38.** Ч. Киттель *Элементарная статистическая физика*, Изд-во иностр. лит., Москва (1960).