

Магнитные и электрические свойства катионзамещенных сульфидов $Me_xMn_{1-x}S$ ($Me = Co, Gd$)

© С.С. Аплеснин^{*,**}, Л.И. Рябинкина^{*}, О.Б. Романова^{*}, В.В. Соколов^{***}, А.Ю. Пичугин^{***},
А.И. Галяс^{****}, О.Ф. Демиденко^{****}, Г.И. Маковецкий^{****}, К.И. Янушкевич^{****}

* Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук,
Красноярск, Россия

** Сибирский государственный аэрокосмический университет им. М.Ф. Решетнева,
Красноярск, Россия

*** Институт неорганической химии Сибирского отделения Российской академии наук,
Новосибирск, Россия

**** Научно-практический центр по материаловедению Национальной академии наук Белоруссии,
Минск, Белоруссия

E-mail: rob@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 16 июля 2008 г.)

В интервале температур $80 < T < 1000$ К изучены температурные зависимости удельной намагниченности (σ) и удельного электросопротивления (ρ) монокристаллов $Me_xMn_{1-x}S$ ($Me = Co, Gd$; $x = 0.05$). Для исследованных образцов обнаружены спонтанный магнитный момент в области температур ниже температуры Нееля (T_N) и наличие ферромагнитных кластеров для $Gd_{0.05}Mn_{0.95}S$ в области температур $146 < T < 680$ К. При замещении марганца гадолинием наблюдается переход от p - к n -типу проводимости. Смена типа проводимости сопровождается возрастанием электросопротивления при 300 К практически на порядок и соответственно уменьшением энергии активации. Магнитные и электрические свойства исследованных кристаллов объяснены кластерной моделью с ферромагнитным обменом, зависящим от температуры, и локализованным электроном в этом кластере.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ–БРФФИ № 08-02-90031 и ФФИРБ № Ф08Р-037.

PACS: 71.20.Nr, 71.27.+a, 73.43.Cd, 73.20.Fz, 73.50.Lw

1. Введение

Материалы с сильной взаимосвязью магнитных и электрических свойств привлекают внимание исследователей в связи с возможным применением в устройствах спинтроники [1,2]. К таким веществам относятся неупорядоченные системы, в которых наблюдаются переходы металл–диэлектрик (ПМД) и эффект колоссального магнитосопротивления (КМС) [3–7]. Перспективными материалами для исследования эффектов ПМД и КМС являются катионзамещенные сульфиды $Me_xMn_{1-x}S$ ($Me = Cr, Fe, Co$), синтезированные на основе моносulfида α -MnS [8–11].

Моносulfид α -MnS — антиферромагнетик ($T_N = 150$ К) с ГЦК-решеткой типа NaCl. В его магнитной структуре реализуются ферромагнитное упорядочение магнитных моментов ионов марганца в плоскости типа (111) и антиферромагнитное упорядочение — между плоскостями [12,13]. Расчеты зонной структуры α -MnS, выполненные методом функционала электронной плотности [14], указывают на частичное заполнение верхних хаббардовских t_{2g} - и e_g -зон вследствие p - d -гибридизации ионов серы и марганца. Проводимость, обусловленная электронами, лежащими ниже уровня Ферми в t_{2g} - и e_g -зонах, имеет дырочный характер, что подтверждается измерениями термоэдс и эффекта Холла [15]. Согласно расчетам [16],

в α -MnS существует волна зарядовой плотности, которая может подвергаться пиннингованию при замещении катионов марганца другими переходными металлами, например двухвалентным катионом кобальта Co^{2+} , у которого в t_{2g} -оболочке не хватает одного электрона до полного заполнения, что можно представить в виде дырки. В результате кулоновского межорбитального взаимодействия при определенной температуре возможно образование орбитально-зарядового упорядочения.

Если ввести один электрон в t_{2g} -оболочку на $5d$ -уровне, то возможны сдвиг нижней хаббардовской зоны к зоне проводимости вследствие sd -взаимодействия и образование ферромагнитного обмена в локальной области — ферроне (согласно терминологии Нагаева [17]). Расщепление орбиталей индуцирует искажение решетки, которое носит динамический характер и приводит к зависимости интегралов перескока от электрон-фононного взаимодействия.

Проявление этих эффектов возможно при замещении катионов марганца редкоземельным ионом гадолиния. Сравнение электронных термов пар Mn^+Gd^{3+} и $Mn^{2+}Gd^{2+}$ по энергии ионизации, которая составляет для ионов Mn^+ , Mn^{2+} $E = 15.6$ и 33.7 eV и для Gd^{2+} , Gd^{3+} $E = 20.6$ и 44 eV соответственно, указывает на преимущественное образование двухвалентных катионов гадолиния с конфигурацией термов $4f^7, 5d^1$.

Целью работы является изучение влияния на магнитные и электрические свойства кристаллов $Me_xMn_{1-x}S$ ($Me = Co, Gd; x = 0.05$) дырочного и электронного допирования при катионном замещении марганца кобальтом и гадолинием.

2. Экспериментальные данные

Для синтеза образцов $Me_xMn_{1-x}S$ ($Me = Co, Gd; x = 0.05$) использованы следующие исходные вещества: коммерческие оксиды MnO_2 , CoO , Gd_2O_3 чистотой не ниже 99.9%, в качестве сульфидирующих реагентов — NH_4CNS , в качестве газа-носителя — высокочистый аргон. Рассчитанная смесь оксидов в стеклоглеродной лодочке помещалась в кварцевую трубу. После вытеснения воздуха аргоном и продуктами разложения роданида аммония из отдельного реактора включалась печь. Синтез выполнялся в два этапа: нагрев смеси до $500^\circ C$ с выдержкой при этой температуре в течение 1 h, после перетира — повторное сульфидирование в течение 3 h при $750-800^\circ C$. Для полноты сульфидирования и гомогенизации получаемого порошкового сульфида проводился отжиг в течение 30 h в сульфидирующей атмосфере при $800^\circ C$ с неоднократным измельчением сульфидов. Полнота сульфидирования контролировалась методом рентгенофазового анализа и весовым методом.

Для кристаллизации из расплава сульфида использован высокочастотный нагрев (с помощью устройства ВЧГ-25-440) графитового тигля диаметром 10 mm, заполненного 6–7 g порошка сульфида. Кварцевый реактор с тиглем протягивался со скоростью от 0.5 до 1 cm/h через одновитковый индуктор. Инертная атмосфера в реакторе поддерживалась аргоном. Для получения расплава сульфида экспериментально определялись необходимые параметры мощности, подаваемой на индуктор.

Изучение кристаллической структуры полученных образцов осуществлялось при комнатной температуре в монохроматическом CuK_α -излучении на рентгеновской установке ДРОН-3. Измерения удельного электросопротивления проведены в интервале температур 80–1000 K стандартным четырехзондовым компенсационным методом на постоянном токе в нулевом магнитном поле. Измерения термоэдс выполнены на установке для определения типа проводимости. Магнитные измерения проведены методом Фарадея в интервале температур 100–1000 K в поле 8.6 kOe на образцах, помещенных в вакуумированные кварцевые ампулы.

Согласно результатам рентгеноструктурного анализа, монокристаллические образцы $Me_xMn_{1-x}S$ ($Me = Co, Gd; x = 0.05$) имеют ГЦК-решетку типа NaCl, характерную для α -MnS. Параметр решетки $a = 5.225 \text{ \AA}$ для α -MnS в соответствии с ионными радиусами змещающего элемента уменьшается при допировании кобальтом до 5.216 \AA для $Co_{0.05}Mn_{0.95}S$, при допировании гадолинием a увеличивается до 5.274 \AA для $Gd_{0.05}Mn_{0.95}S$. Дифрак-

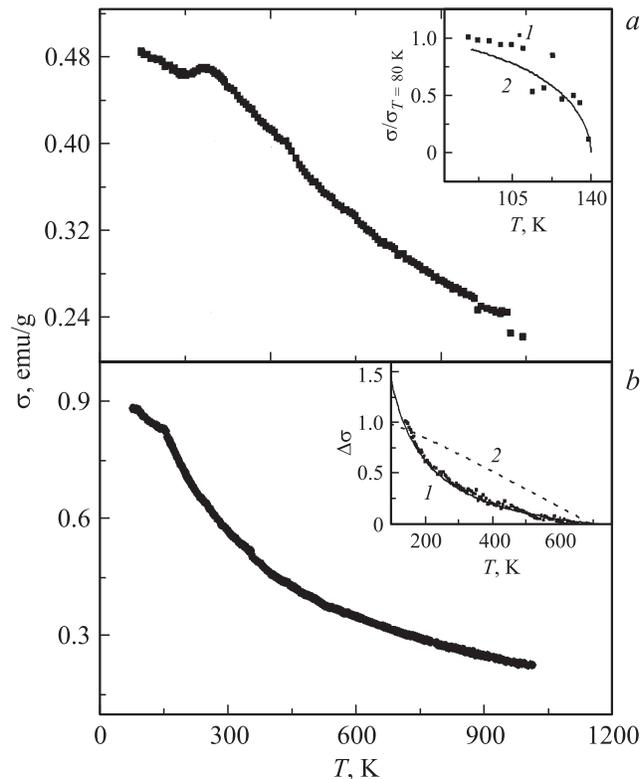


Рис. 1. Температурные зависимости намагниченности в поле $H = 8.6 \text{ kOe}$ для образцов $Co_{0.05}Mn_{0.95}S$ (a) и $Gd_{0.05}Mn_{0.95}S$ (b). На вставках: a — температурная зависимость нормированной величины намагниченности $\sigma/\sigma_{T=80K}$ для $Co_{0.05}Mn_{0.95}S$ (1 — эксперимент, 2 — теория); b — температурная зависимость нормированной величины намагниченности $\Delta\sigma = (\sigma_{Gd} - \sigma_{Mn})(T)/(\sigma_{Gd} - \sigma_{Mn})(T = T_N)$ для $Gd_{0.05}Mn_{0.95}S$ (1 — нормированная намагниченность при $\lambda \approx 0.5$, $\omega_f = 305 \text{ K}$, 2 — вероятность обнаружения кластера с ферромагнитным порядком и локализованным в нем электроном).

тограммы исследуемых сульфидов получены съемкой на порошке при измельчении кристаллов.

На рис. 1 представлены температурные зависимости намагниченности образцов $Me_xMn_{1-x}S$ ($Me = Co, Gd; x = 0.05$). В области $T_N \sim 180 \text{ K}$ для $Co_{0.05}Mn_{0.95}S$ и $T_N \sim 146 \text{ K}$ для $Gd_{0.05}Mn_{0.95}S$ на кривых температурной зависимости намагниченности $\sigma(T)$ наблюдаются максимумы, указывающие на антиферромагнитный переход в исследуемых соединениях. Выше T_N характер температурной зависимости намагниченности для $Co_{0.05}Mn_{0.95}S$ описывается законом Кюри–Вейсса, а для $Gd_{0.05}Mn_{0.95}S$ наблюдается отклонение от этого закона.

На рис. 2 представлены измерения удельного электросопротивления сульфидов $Me_{0.05}Mn_{0.95}S$ ($Me = Co, Gd$) в интервале температур 80–1000 K. Температурные зависимости $\lg\rho(10^3/T)$ для этих образцов указывают на полупроводниковый тип проводимости, при этом величина удельного электросопротивления для $Gd_{0.05}Mn_{0.95}S$ на порядок выше ($\rho_{300K} \sim 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$), чем

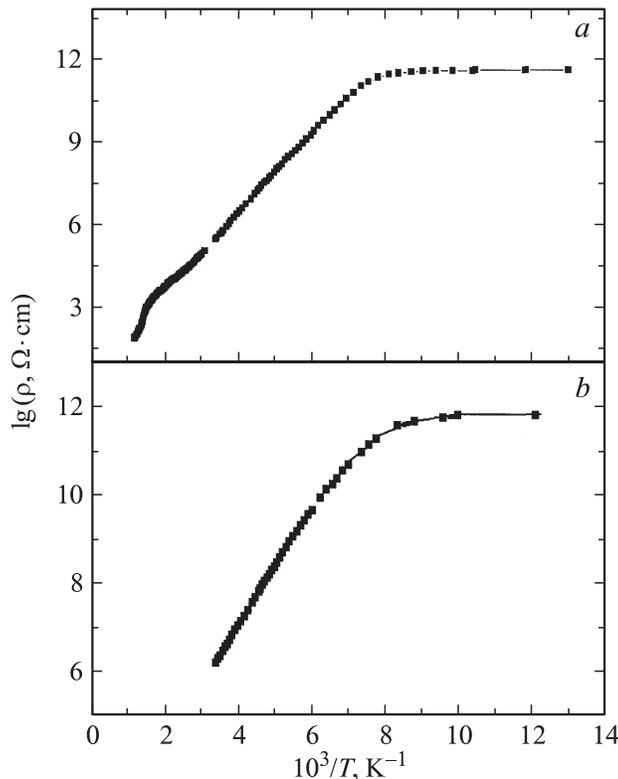


Рис. 2. Температурные зависимости удельного электросопротивления образцов $Co_{0.05}Mn_{0.95}S$ (a) и $Gd_{0.05}Mn_{0.95}S$ (b).

у состава $Co_{0.05}Mn_{0.95}S$. В области температур Нееля (T_N) для обоих образцов на зависимостях $lg\rho(10^3/T)$ наблюдается аномалия типа диэлектрик–полупроводник. Ниже T_N энергия активации $\Delta E \sim 0.01$ eV. В области $T > T_N$ энергия активации изменяется от 0.46 eV для $Co_{0.05}Mn_{0.95}S$ до 0.26 eV для состава $Gd_{0.05}Mn_{0.95}S$. Выше 600 K в образце $Co_{0.05}Mn_{0.95}S$ реализуется область собственной проводимости. Определена ширина запрещенной зоны $\Delta E \sim 0.17$ eV. Согласно измерениям термоэдс, в исследуемых составах наблюдается смена типа проводимости от p -типа для $Co_{0.05}Mn_{0.95}S$ к n -типу для $Gd_{0.05}Mn_{0.95}S$.

3. Обсуждение результатов

Чтобы определить вклад ионов кобальта и гадолиния в намагниченность, вычтем из температурной зависимости намагниченности, измеренной во внешнем магнитном поле для $Co_{0.05}Mn_{0.95}S$ и $Gd_{0.05}Mn_{0.95}S$, величину намагниченности для MnS . Становится очевидным, что в исследуемых образцах в области $T < T_N$ наблюдается образование спонтанного магнитного момента. На вставке к рис. 1, a изображены нормированная величина намагниченности в зависимости от температуры и аппроксимация экспериментальных данных функцией Бриллюэна $\sigma = B_S(X)$, где $X = 2S^2zJgM/k_B T$, M — приведенная намагниченность, $g = 2$ — спектроскопический фактор

расщепления, T — температура, J — параметр обменного взаимодействия, z — число ближайших соседей, S — величина спина. Молекулярное поле с изотропным обменным взаимодействием для $S = 1/2$ и $S = 4$ не описывает даже качественно температурную зависимость намагниченности. Аппроксимация нормированной намагниченности степенной функцией $\sigma = A(1 - T/T_c)^\beta$ в интервале температур $0 < 1 - T/T_c < 0.2$ дает $\beta = 0.12$, что указывает на квазидвумерное поведение магнетика с изингоподобной анизотропией. Механизм возникновения столь сильной анизотропии может быть обусловлен упорядочением t_{2g} -орбиталей на ионах марганца, расположенных в ближайшем окружении иона Co^{2+} . Из-за разной электроотрицательности ионов марганца и кобальта электронная плотность на двух ближайших ионах Mn^{2+} может измениться, так же как и длина ковалентной связи $Co-S-Mn$, вызванная гибридизацией орбиталей $d_{zx}-p_z-d_{zx}$, $d_{zy}-p_z-d_{zy}$.

Несколько другая ситуация возникает при замещении марганца гадолинием. В результате гибридизации $5d^1$ -состояния иона гадолиния с $4s$ -уровнем ионов марганца возможна спиновая поляризация ближайшего окружения ионов марганца вследствие кинетического обмена. В результате электрон локализован в кластере с ферромагнитным упорядочением спинов. При движении электрон взаимодействует с упругими модами колебаний решетки, при этом испытывает рассеяние, которое может вызвать изменение его спиновой поляризации, связанное с изменением волновой функции $\psi(\mathbf{k}, \sigma) \rightarrow \psi(-\mathbf{k}, \sigma')$. Во втором порядке теории возмущения вероятность рассеяния электрона $\sim q^2 n_f / (\omega_f t)$, где q — константа электрон-фононного взаимодействия, ω_f — частота упругой моды колебания решетки, в качестве которой может быть взята акустическая или оптическая моды колебаний, t — интеграл перескока, n_f — среднее число фононов, где $n_f = 1 / (\exp(h\omega_f/k_B T) - 1)$. С помощью безразмерного параметра электрон-фононного взаимодействия $\lambda = q^2 / (\omega_f t)$ плотность нерассеянных электронов в кластере с ферромагнитным упорядочением может быть представлена в следующем виде $N(T) = (1 - \lambda n_f) = 1 - \lambda / (\exp(h\omega_f/k_B T) - 1)$.

На вставке к рис. 1, b приведена температурная зависимость нормированной намагниченности $\Delta\sigma = (\sigma_{Gd} - \sigma_{Mn})(T) / (\sigma_{Gd} - \sigma_{Mn})(T = T_N)$, которая определяется как разность намагниченностей для $Gd_{0.05}Mn_{0.95}S$ и MnS при температуре T относительно этой же разности намагниченностей при температуре Нееля T_N . В парамагнитном состоянии $\sigma = \chi H$, где $\chi = g_{eff}^2 \mu_B S(S + 1) / T$, тогда нормированная намагниченность, образованная кластерами с локализованным электроном, сведется к следующему выражению: $\Delta\sigma = N(T)T_N / T = (1 - \lambda / [\exp(h\omega_f/k_B T) - 1])T_N / T$. Хорошее согласие с экспериментальными данными достигается при $\lambda \approx 0.5$, $\omega_f = 305$ K (вставка к рис. 1, b). Полученное выражение для частоты ω_f соответствует оптической моде колебаний сульфида марганца. Вероятность обнаружения кла-

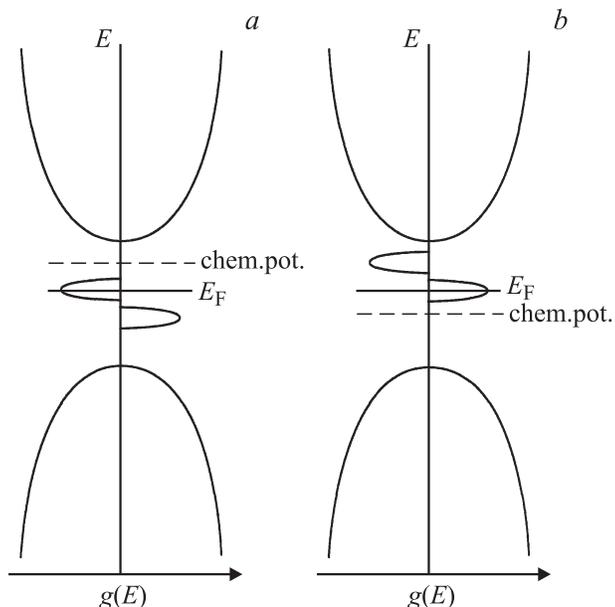


Рис. 3. Схема электронной плотности состояний для образцов $\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{S}$ (а) и $\text{Gd}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{S}$ (б).

стера с ферромагнитным порядком и локализованным в нем электроном уменьшается с ростом температуры и исчезает при $T \sim 680$ К, как видно из вставки к рис. 1, б.

Транспортные свойства качественно описываются в рамках модели электронной структуры, предложенной для объяснения магнитных свойств. На рис. 3 приведена схема электронной плотности состояний для $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ и $\text{Gd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$. Для $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ химпотенциал расположен вблизи потолка верхней хаббардовской зоны, и величина энергии активации составляет 0.46 eV. Гибридизация $5d$ - и $4s$ -орбиталей в $\text{Gd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ обуславливает сдвиг d -зоны вверх по энергии выше химпотенциала и связана с частичным заполнением нижней хаббардовской зоны. В результате меняется тип проводимости (от p - к n -типу), и ΔE при этом составляет 0.26 eV. Энергия активации уменьшается, а величина удельного электросопротивления при 300 К возрастает на порядок. Возможно, это связано с поляризацией спина проводимости. Так, плотность тока $j = ev(n_{\downarrow} + n_{\uparrow})$, где n_{\downarrow} , n_{\uparrow} — концентрация электронов со спинами вверх и вниз. Электроны со спинами, направленными параллельно спинам Gd, проходят через кластеры Gd, а электроны с противоположным направлением спинов рассеиваются. Таким образом, это эквивалентно уменьшению эффективной концентрации носителей на порядок.

4. Заключение

Исследовано влияние электронного и дырочного допирования на магнитные и электрические свойства твердых растворов $\text{Me}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($\text{Me} = \text{Co}, \text{Gd}$). Обнаружены спонтанный магнитный момент в магнитоупорядоченной области исследуемых образцов и отклонение

от закона Кюри–Вейсса для $\text{Gd}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{S}$ в области $146 < T < 680$ К. Получено хорошее согласие теории с экспериментальными данными в модели с локализованным электроном в кластере с ферромагнитным упорядочением локализованных спинов, вероятность которых уменьшается с ростом температуры в результате рассеяния электронов на оптических фононах. Увеличение сопротивления в $\text{Gd}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{S}$, имеющем меньшую энергию активации по сравнению с $\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{S}$, может быть связано с изменением спиновой поляризации рассеянного электрона.

Список литературы

- [1] А.В. Ведяев. УФН **172**, 1458 (2002).
- [2] А.С. Борухович. Физика материалов и структур сверхпроводящей и полупроводниковой спиновой электроники. УрО РАН, Екатеринбург (2004). 175 с.
- [3] Н.Ф. Мотт. Переходы металл–изолятор. Наука, М. (1979). 344 с.
- [4] Э.Л. Нагаев. УФН **166**, 796 (1996).
- [5] Y. Zhaorong, T. Shun, C. Zhiwen, Y. Zhang. Phys. Rev. B **62**, 13 872 (2000).
- [6] Н.И. Солин, В.В. Устинов, С.В. Наумов. ФТТ **50**, 864 (2008).
- [7] В.А. Санина, Е.И. Головенчик, В.Г. Залесский. ФТТ **50**, 883 (2008).
- [8] Г.А. Петраковский, Л.И. Рябинкина, Г.М. Абрамова, А.Д. Балаев, Д.А. Балаев, А.Ф. Бовина. Письма в ЖЭТФ **72**, 99 (2000).
- [9] L.I. Ryabinkina, O.B. Romanova, G.A. Petrakovskii, N.I. Kiselev, G.I. Makovetskii, K.I. Yanushkevich, A.I. Galyas, O.F. Demidenko, A.F. Bovina, E.A. Malzeva. Phys. Met. Metallog. **99**, S77 (2005).
- [10] Л.И. Рябинкина, О.Б. Романова, С.С. Аплеснин. Изв. РАН. Сер. физ. **72**, 1115 (2008).
- [11] С.С. Аплеснин, Л.И. Рябинкина, О.Б. Романова, Д.А. Великанов, А.Д. Балаев, Д.А. Балаев, К.И. Янушкевич, А.И. Галяс, О.Ф. Демиденко, О.Н. Бандурина. ЖЭТФ **133**, 875 (2008).
- [12] Дж. Гуденаф. Магнетизм и химическая связь. Металлургия, М. (1968). 325 с.
- [13] С.С. Аплеснин, Л.И. Рябинкина, Г.М. Абрамова, О.Б. Романова, Н.И. Киселев, А.Ф. Бовина. ФТТ **46**, 2000 (2004).
- [14] R. Tappero, P. Wolfers, A. Lichanot. Chem. Phys. Lett. **33**, 449 (2001).
- [15] H.H. Heikens, C.F. van Bruggen, C. Haas. J. Phys. Chem. Soc. **39**, 833 (1978).
- [16] S.S. Aplesnin, L.I. Ryabinkina, G.M. Abramova, O.B. Romanova, A.M. Vorotynov, D.A. Velikanov, N.I. Kiselev, A.D. Balaev. Phys. Rev. B **71**, 125 204 (2005).
- [17] Э.Л. Нагаев. Физика магнитных полупроводников. Наука, М. (1979). 432 с.