

Спин-зависимый транспорт в монокристалле α -MnS

© С.С. Аплеснин, Л.И. Рябинкина, Г.М. Абрамова, О.Б. Романова, Н.И. Киселев, А.Ф. Бовина

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

E-mail: lir@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 29 января 2004 г.)

В монокристалле α -MnS найдена анизотропия удельного электросопротивления для двух кристаллографических направлений [111] и [100] в интервале температур 77–300 К. Определено изменение энергии активации ниже температуры Нееля. Обнаружены магнитосопротивление и смена знака магнитосопротивления в плоскости (111) выше температуры Нееля. Анализ экспериментальных данных выполнен в рамках s - d -модели, где в качестве свободных носителей взяты дырки на ионах марганца, взаимодействующие с локализованными спинами.

Работа выполнена в рамках программы Президиума РАН (проект „Новые материалы для техники“) и при частичной финансовой поддержке РФФИ–БРФФИ (проект № 04-02-81018 Бел2004_a).

1. Введение

В последнее время активно развивается новое научное направление — спинтроника [1], т. е. зависимость проводимости от магнитной структуры, которая меняется под действием внешнего магнитного поля. Использование нанотехнологии в электронных устройствах ограничивает область применения полупроводников на основе p - n -переходов и приводит к необходимости применения альтернативных материалов с сильной взаимосвязью магнитных и электронных свойств. К их числу относятся манганиты. Привлекательной особенностью этих материалов является гигантское магнитосопротивление в области комнатных температур с изменением сопротивления во внешнем магнитном поле более чем на порядок. Влияние магнитного порядка на транспортные свойства проявляется также в сульфидных системах $Me_xMn_{1-x}S$ ($Me = Cr, Fe$), синтезированных на основе моносulfида α -MnS и обнаруживающих эффект колоссального магнитосопротивления [2]. Нестехиометрия в магнитном полупроводнике α -MnS также приводит к изменению магнитной структуры и существенному изменению сопротивления [3].

Целью данной работы является исследование взаимосвязи магнитной, электронной и упругой подсистем в магнитном полупроводнике α -MnS. Моносulfид марганца α -MnS — антиферромагнетик с ГЦК-решеткой. В его магнитной структуре реализуется ферромагнитное упорядочение магнитных моментов ионов марганца в плоскости типа (111) и антиферромагнитное упорядочение между плоскостями с температурой Нееля $T_N \approx 150$ К [3,4]. Вдоль ребер куба также наблюдается антиферромагнитное упорядочение. Поэтому целесообразно исследовать влияние магнитного упорядочения на транспортные свойства монокристалла α -MnS в плоскостях типа (111) и (100). Экспериментальные данные проанализированы в рамках s - d -модели в пределе сильной связи, когда ширина полосы проводимости $W \ll I$ (I — s - d -обменный интеграл), что справедливо для узкозонных магнитных полупроводников.

2. Методика эксперимента и экспериментальные результаты

Монокристалл α -MnS получен путем насыщения жидкого марганца серой при $T \sim 1245^\circ\text{C}$. Рентгеноструктурный анализ проведен на дифрактометре ДРОН-2.0 в $\text{CuK}\alpha$ -излучении в интервале температур 77–300 К. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ выполнялся на рентгеновском спектрометре СПАРК-1. Электросопротивление измерено в нулевом магнитном поле и в поперечных магнитных полях до 15 кОе в интервале температур 77–300 К в кристаллографических плоскостях (100) и (111). Магнитосопротивление рассчитывалось по формуле $\delta_H^{\text{ex}} = \frac{\rho(H) - \rho(H=0)}{\rho(H)} \cdot 100\%$.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, монокристалл α -MnS имеет ГЦК-решетку типа NaCl с параметром решетки $a = 5.222 \pm 0.001$ Å, что согласуется с данными для монокристаллов α -MnS, полученных методом химических транспортных реакций [5]. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ указывает на отсутствие примесей в монокристалле α -MnS. На рис. 1 представлена температурная зависимость параметра решетки, который при уменьшении температуры нелинейно уменьшается. Максимальное изменение $a(T)$ наблюдается в области $(166-125) \pm 5$ К, где, согласно [5], имеет место ромбоэдрическое искажение ГЦК-решетки типа NaCl.

На рис. 2 приведена температурная зависимость удельного электросопротивления для двух кристаллографических плоскостей (111) и (100) в интервале температур 77–300 К в нулевом магнитном поле. При температуре ~ 300 К величина электросопротивления кристалла в плоскости (100) составляет $3.17 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$, в плоскости (111) она равна $5.98 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$. В области $T \sim 170-300$ К проводимость описывается типичной для полупроводников зависимостью $\sigma \sim \exp(-E_a/kT)$ с энергией активации $E_a \sim 0.2$ eV. При $T < 160$ К для плоскости (111) наблюдается возрастание удельного электросопротивления, которое сопровождается уменьшением энергии активации проводимости до

$E_a \sim 0.04$ eV ниже T_N . Анализ результатов исследования удельного электросопротивления для плоскости (100) в нулевом магнитном поле показывает, что поведение $\rho(T)$ в области $T < T_N$ имеет безактивационный характер.

Для исследования магнитосопротивления в α -MnS были проведены измерения удельного электросопротивления в плоскостях (111) и (100) в интервале температур 77–300 К в магнитных полях до 15 кОе. На рис. 3, *a, b* представлены температурные зависимости магнитосопротивления для монокристалла α -MnS в плоскостях (111) и (100) в поле 10 кОе в интервале температур 100–300 К. Установлено, что магнитоэлектрические свойства, так же как и электрические, зависят от кристаллографической ориентации. Отрица-

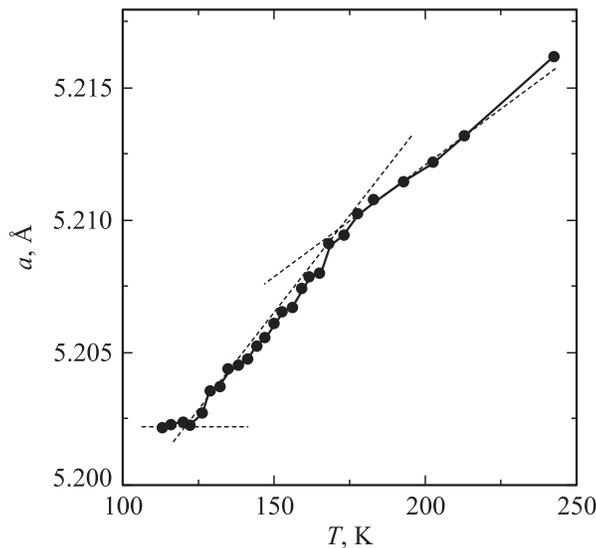


Рис. 1. Температурная зависимость параметра решетки монокристалла моносульфида марганца.

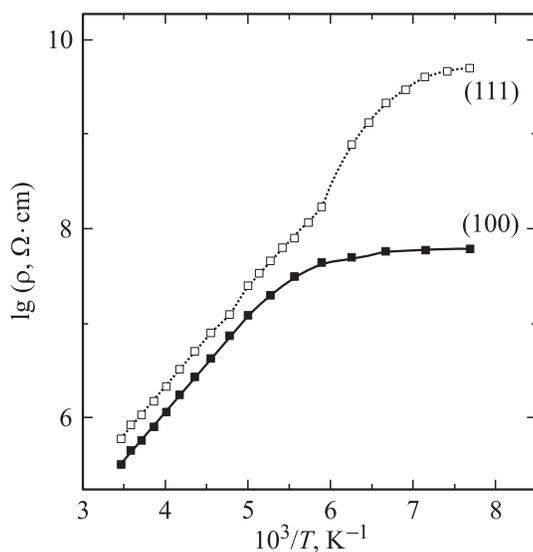


Рис. 2. Зависимость сопротивления α -MnS от температуры в плоскостях (111) и (100).

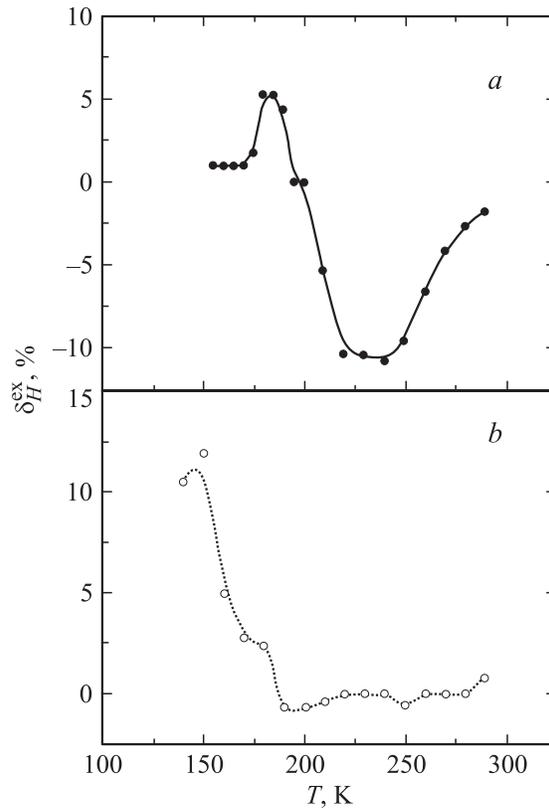


Рис. 3. Температурная зависимость магнитосопротивления α -MnS $\delta_H^{\text{ex}} = [(\rho(H) - \rho(H=0))/\rho(H)] \cdot 100\%$ в магнитном поле $H = 10$ кОе. *a* — для плоскости (111), *b* — для плоскости (100).

тельное магнитосопротивление, величина которого в поле 10 кОе составляет -12% , наиболее ярко проявляется в плоскости (111) в области температур $T \sim 230$ К. В плоскости (100) максимальное положительное магнитосопротивление достигает значения $+11\%$ в том же поле в области температуры магнитного перехода. С ростом магнитного поля величина отрицательного магнитосопротивления в плоскости (111) не меняется, но минимум магнитосопротивления смещается в область низких температур; в поле 15 кОе он наблюдается при $T \sim 170$ К. Полученный эффект магнитосопротивления является обратимым.

3. Модель и метод расчета

Согласно холловским измерениям для $T < 450$ К [4], ток в α -MnS обусловлен движением дырок, находящих-ся на $3d$ -уровнях иона марганца. На это указывают вычисления, выполненные методом функционала электронной плотности [6]. Так, концентрация дырок на t_{2g} - и e_g -оболочках составляет соответственно 0.11 и 0.29 на ион Mn^{2+} . Ромбоэдрическое искажение ГЦК-решетки в окрестности температуры Нееля приводит к слабому перекрытию t_{2g} -оболочек соседних ионов марганца и образованию узкой зоны. Для $T > T_N$ из-за слабой

подвижности дырок, т.е. когда дырка захвачена динамическими искажениями ромбоэдрического типа, можно предположить справедливость использования узкой зоны ионов Mn^{2+} .

Поскольку концентрация дырок много меньше единицы, пренебрежем кулоновским взаимодействием дырок на одном узле и для качественного понимания экспериментальных результатов рассмотрим газ дырок, взаимодействующих с локализованными спинами ионов марганца, в $s-d$ -модели.

Магнитные и электронные свойства рассмотрим в адиабатическом приближении. Магнитную структуру определим в модели Гейзенберга с антиферромагнитным взаимодействием, осуществляемым через ионы серы между ближайшими (J_S) и следующими за ближайшими (K) соседями,

$$H = - \sum_{i,j} J_{i,jS} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j - \sum_{i,j} K_{i,j} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j - \sum_i H_i \mathbf{S}_i, \quad (1)$$

где H_i — внешнее магнитное поле.

Электронные свойства исследуем в рамках $s-d$ -взаимодействия с гамильтонианом изинговского типа [7]

$$H = H_{\text{kin}} + H_{\text{int}}, \quad H_{\text{kin}} = \sum_{ij\sigma} t_{ij} a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma},$$

$$H_{\text{int}} \rightarrow -1/2 J_H \sum_i S_i^z (a_{i\uparrow}^+ a_{i\uparrow} + a_{i\downarrow}^+ a_{i\downarrow}), \quad (2)$$

где S_i^z — оператор z -компоненты локализованного спина на узле i , J_H — хундовский обменный параметр, t_{ij} — матричный элемент переноса дырки по решетке, зависящий от взаимной ориентации спинов на узлах i и j , между которыми идет перенос, $a_{i\sigma}^+$ ($a_{i\sigma}$) — Ферми-оператор рождения (уничтожения) дырки на узле i со спином σ . Во втором порядке теории возмущений по параметру W/J_H (W — ширина зоны) можно перейти от исходного гамильтониана $H = H_{\text{kin}} + H_{\text{int}}$ с упрощенным взаимодействием (2) к эффективному гамильтониану

$$H = -t \sum c_{i\sigma}^+ c_{i\sigma} - \sum J_{ij}^h n_{i\sigma} n_{j\sigma}. \quad (3)$$

Здесь J^h — косвенное взаимодействие между ближайшими узлами ($J^h \sim t^2/J_H$); $n_{i\sigma} = c_{i\sigma}^+ c_{i\sigma}$; $c_{i\sigma}$ ($c_{i\sigma}^+$) — Ферми-подобные операторы, описывающие уничтожение (рождение) комплекса, состоящего из локализованного спина на узле i и дырки с параллельным спином,

$$c_{i\sigma} = 1/2(1 + \sigma S_i^z) a_{i\sigma}. \quad (4)$$

Состояния узлов с антипараллельными спинами в комплексах, описываемые операторами $(1/2)(1 - \sigma S_i^z) a_{i\sigma}$, не учитываются [8]. В пределе $z \rightarrow \infty$ хартри-фоковское приближение междуузельного взаимодействия становится точным, поэтому обменный член в (3) можно линеаризовать, и гамильтониан запишется в виде

$$H = \sum \varepsilon_{\sigma} c_{i\sigma}^+ c_{i\sigma} - t \sum c_{i\sigma}^+ c_{i\sigma}, \quad (5)$$

где $\varepsilon_{\sigma} = -\mu - \sum_j J_{ij}^h \langle n_{j\sigma} \rangle$, μ — химический потенциал.

Используя специальную диаграммную технику, Изюмов и Летфулов [8] получили систему уравнений для определения намагниченности коллективизированных m^s и локализованных m^d спинов, а также химического потенциала μ

$$m^d = \text{th} \frac{1}{2} \lambda,$$

$$\lambda = \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} dt \ln \frac{1 + \exp \beta (\mu_r - v - a_{\uparrow} \cos t)}{1 + \exp \beta (\mu_r + v - a_{\downarrow} \cos t)},$$

$$m^s = n m^d + [1 - (m^d)^2] \sum_{\sigma} \sigma \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} dt \sin^2 t f(a_{\sigma} \cos t + \sigma v),$$

$$n = \sum_{\sigma} (1 + \sigma m^d) \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} dt \sin^2 t f(a_{\sigma} \cos t + \sigma v). \quad (6)$$

Здесь $\mu_r = \mu + I_h n/2$, $n = \langle n_{i\uparrow} \rangle + \langle n_{i\downarrow} \rangle$, $v = 1/2 I_h m^s$, $I_h = z J^h$, $a_{\sigma}^2 = 1/8 W^2 (1 + \sigma m^d)$, $\beta = 1/T$, $f(x)$ — фермиевская функция распределения.

Используем эти уравнения для определения химического потенциала, ширины зоны и концентрации дырок в зависимости от намагниченности локализованных спинов в плоскости (111). Для температур, превышающих температуру Нееля, будем учитывать взаимодействие дырок с ближним порядком локализованных спинов, т.е. параметр $(m^d)^2 = 4/L \sum_r^{L/4} \langle S^z(0) S^z(r) \rangle$.

Магнитная структура и термодинамические характеристики для локализованных спинов вычислялись методом Монте-Карло (МК) в классической модели Гейзенберга (1) с соотношением обменов $K/J = 1.85$, полученным ранее [9]. В процедуре использовались периодические граничные условия на решетке $20 \times 20 \times 20$ с числом МК-шагов $30\,000 \text{ spin}^{-1}$.

4. Обсуждение результатов

ГЦК-решетка α -MnS содержит максимальное число фрустрированных обменных связей спинов: число ближайших соседей с параллельными спинами равно числу ближайших соседей с антипараллельными спинами и для изинговских спинов локальная энергия $E_{01}/J = \sum_{h=1}^{h=12} S_0 S_h = 0$. В классической модели Гейзенберга фрустрация является причиной неколлинеарного расположения спинов. Для $T \ll T_N$ поперечные компоненты спинов вносят вклад в $E_{0.1}/J \approx 2$, что составляет около 3% от максимального вклада, а вклад поперечных компонент спина в энергию обменного взаимодействия во второй координационной сфере $E_{02}/J = K/J \sum_{h=1}^{h=6} S_0 S_h$ порядка 12%. Знаки спин-спиновых корреляционных

функций по поперечным спиновым компонентам в некоторых направлениях не совпадают со знаками спин-спиновых корреляционных функций по продольным компонентам спина, вычисленных по диагоналям граней куба. Типичные температурные зависимости корреляционных функций между ближайшими соседями в направлении [011] представлены на рис. 4, *a*. Возможно, по поперечным компонентам спина в плоскости (111) реализуется неупорядоченное состояние.

При переходе через температуру Нееля для $T > T_N$ ближний магнитный порядок спинов соответствует типу дальнего магнитного порядка. В парафазе корреляционный радиус спин-спиновых корреляционных функций убывает по степенному закону, энергия обменного взаимодействия во второй координационной сфере E_{02} быстро убывает, тогда как энергия E_{01} от температуры практически не зависит (рис. 4, *b*). В окрестности температуры $T^* \approx 1.6T_N$ меняется тип ближнего магнитного порядка. Так, спин-спиновая корреляционная функция $\langle S^z(0)S^z(r=1) \rangle$ между ближайшими соседями становится отрицательной в плоскости (111), как это видно из рис. 4, *a*. Внешнее магнитное поле, приложенное перпендикулярно плоскости (111), уменьшает радиус корреляции и сдвигает температуру перехода смены типа ближнего порядка в сторону низких температур. Уменьшается также величина магнитного структурного фактора

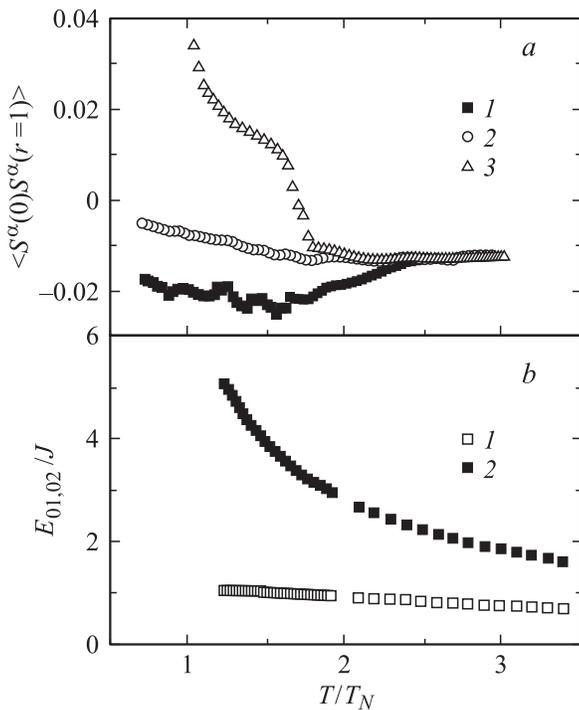


Рис. 4. *a*) Спин-спиновая корреляционная функция $\langle S^\alpha(0)S^\alpha(r=1) \rangle$ между ближайшими соседями в направлении [011] для $\alpha = x(1), y(2), z(3)$. *b*) Зависимость локальной энергии взаимодействия спинов в первой $E_{01}/J = \sum_{\alpha=x,y,z} \sum_{h=1}^{h=12} S_0^\alpha S_h^\alpha$ (1) и во второй $E_{02}/J = K/J \sum_{\alpha=x,y,z} \sum_{h=1}^{h=6} S_0^\alpha S_h^\alpha$ (2) координационных сферах от нормированной температуры T/T_N .

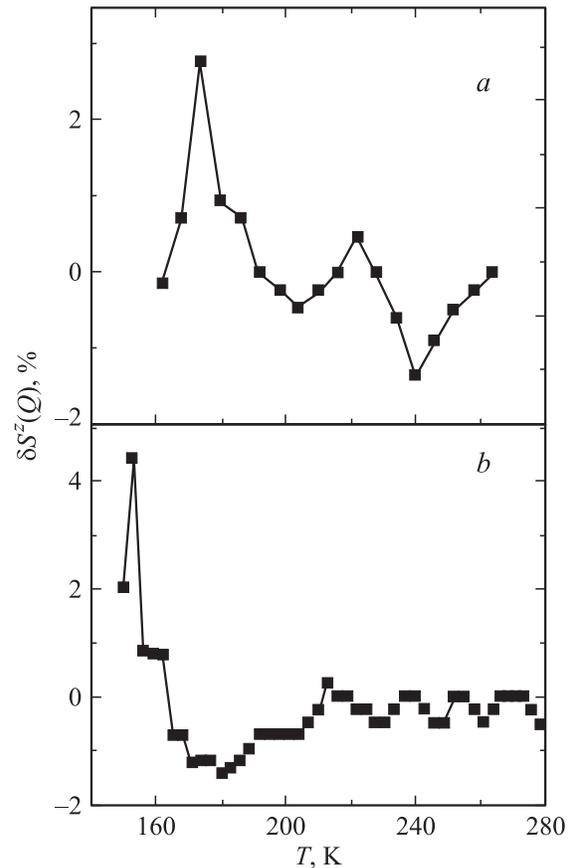


Рис. 5. Относительное изменение магнитного структурного фактора в плоскости (111) $\delta S^z = [(S^z(Q, H) - S^z(Q, H=0))/S^z(Q, H)] \cdot 100\%$ в магнитном поле $H = 8$ (*a*) и 16 kOe (*b*) в зависимости от температуры. Волновой вектор $Q \leq 0$.

ра в плоскости (111). Соответствующие относительные изменения $\delta S^z(Q) = [S^z(Q=0, H) - S^z(Q=0, H=0)]/S^z(Q=0, H)$ (Q — волновой вектор) с температурой приведены на рис. 5. В окрестности температуры Нееля магнитное поле подавляет неколлинеарное расположение спинов, что ведет к увеличению корреляционных функций по продольным компонентам. Это типичный случай для фрустрированных систем, когда внешнее магнитное поле приводит к исчезновению неколлинеарности структуры.

Используя известную концентрацию дырок $n \approx 0.1$ [4] при $T = 435$ K, вычислим параметр косвенного взаимодействия $I_h = 9.3$ meV, хундовский обменный интеграл $J_H \approx 4$ eV. Вычисленные параметры согласуются с расчетами работы [3], где $J_H \approx 3.8$ eV, $W \approx 1$ eV. Вследствие взаимодействия спинов дырок с локализованными спинами, имеющими ближний магнитный порядок в плоскости (111), верхняя и нижняя границы дырочной зоны расщепляются. Особенно ярко это проявляется ниже температуры Нееля как это видно из рис. 6. Из-за сильного $s-d$ -взаимодействия локализованный спин связан в комплекс с зонной дыркой, т.е. возникает эффективное притяжение дырки к узлу и на уровне Ферми открыва-

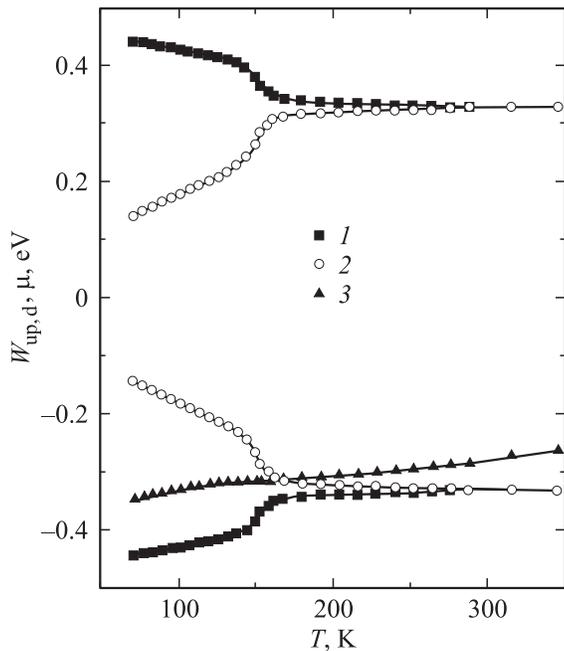


Рис. 6. Температурные зависимости верхнего и нижнего краев подзон с различной ориентацией спина (1 — для спина вверх, 2 — для спина вниз) и химического потенциала (3).

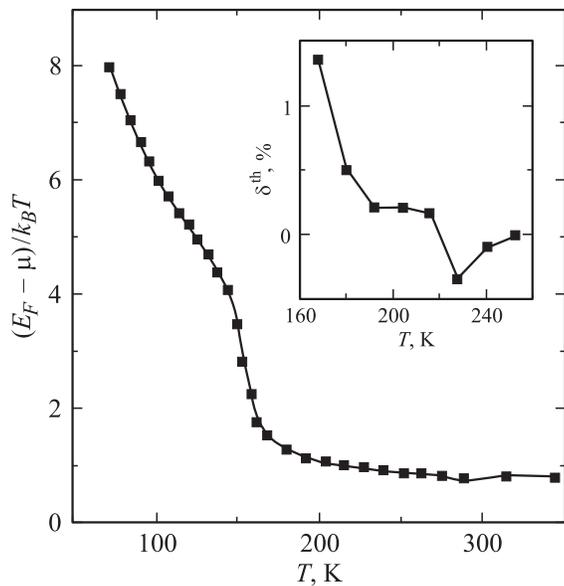


Рис. 7. Температурная зависимость разности между энергией Ферми и химическим потенциалом. На вставке — вычисленный сдвиг химического потенциала относительно уровня Ферми $\delta^{\text{th}} = \{ (E_F - \mu)_H - (E_F - \mu)_{H=0} \} / (E_F - \mu)_H \cdot 100\%$ в магнитном поле $H = 8 \text{ kOe}$ в зависимости от температуры.

ется щель ниже T_N в плоскости (111). Температурная зависимость щели приведена на рис. 7.

Вдоль ребер куба между ионами марганца существует косвенное антиферромагнитное обменное взаимодействие через ион серы и возможен перескок дырок без изменения спина, что соответствует механиз-

му двойного обмена. Согласно модели двойного обмена, возможны образование слабого ферромагнитного момента [7] $m_0 \ll m_d$ и безактивационный характер проводимости в направлении [100]. В магнитном поле меняется величина магнитного структурного фактора (рис. 5) и соответственно меняется положение химического потенциала относительно уровня Ферми (см. вставку на рис. 7). Вследствие этого изменяется величина сопротивления в плоскости (111), так как $\ln \rho \sim (E_F - \mu) / k_B T$. Вычисленные температуры, соответствующие отрицательному и положительному изменениям величины $\{ (E_F - \mu)_H - (E_F - \mu)_{H=0} \}$, хорошо согласуются с температурами, при которых наблюдается положительное и отрицательное магнитосопротивление.

Производная химического потенциала по температуре $d\mu/dT$ при температуре Нееля имеет минимум, который стремится к нулю. Температурное поведение $\mu(T)$ показано на рис. 6. Согласно [8], термоэдс пропорциональна $d\mu/dT$. Экспериментально наблюдаемый рост термоэдс при $T > T_N$ [4] качественно согласуется с нашими результатами. Коэффициент сжимаемости κ , определенный как вторая производная по энергии, имеет вид

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{\partial^2 E}{\partial n^2} = \left(\frac{\partial n}{\partial \mu} \right)^{-1}. \quad (7)$$

Коэффициент сжимаемости меняет знак с отрицательного на положительный в окрестности температуры Нееля при $T = 162 \text{ K}$. Зависимость концентрации дырок от величины химического потенциала приведена на рис. 8. Отрицательное значение сжимаемости в интервале температур $125 < T < 162 \text{ K}$ вызвано резким увеличением концентрации дырок. Это приведет к уменьшению кулоновского взаимодействия между ионами и, возможно, к изменению модуля упругости кристалла $\alpha\text{-MnS}$. Кроме

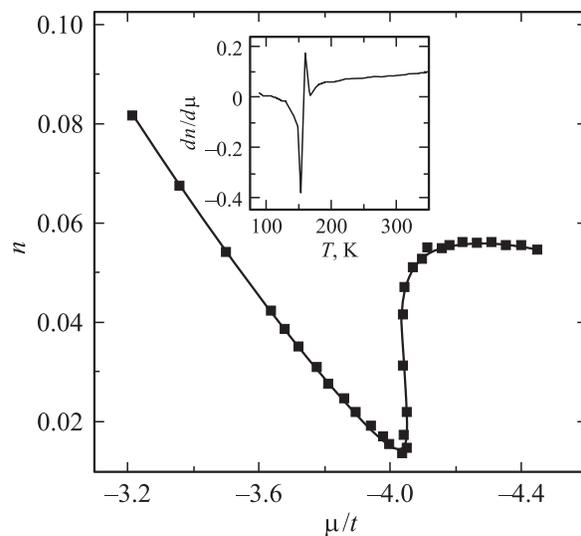


Рис. 8. Зависимость концентрации дырок от химического потенциала, нормированного на интеграл перескоков t . На вставке — температурная зависимость коэффициента сжимаемости $dn/d\mu$ для газа дырок.

того, в плоскости между локализованными спинами образуется дополнительное ферромагнитное обменное взаимодействие через делокализованные дырки, что ведет к ромбоэдрическому искажению ГЦК-решетки, наблюдаемому в α -MnS [4]. Угол искажения прямо пропорционален величине обмена J^h и обратно пропорционален модулю упругости кристалла [10]. Вследствие обменной стрикции решетка сжимается. Вычисленный температурный интервал с отрицательным коэффициентом сжимаемости хорошо согласуется с областью температур, в которой наблюдается максимальное изменение постоянной решетки (рис. 1).

5. Заключение

Существенное увеличение анизотропии сопротивления в монокристалле α -MnS ниже температуры Нееля обусловлено взаимодействием спинов дырок с ферромагнитно упорядоченными локализованными спинами в плоскости (111) и появлением щели на уровне Ферми, что качественно согласуется с активационным характером проводимости в плоскости (111). Смена знака магнитосопротивления в α -MnS в плоскости (111) вызвана изменением магнитного порядка при $T > T_N$: исчезновение дальнего магнитного порядка приводит к положительному магнитосопротивлению при $T \sim 160$ К, а разрушение ближнего магнитного порядка — к отрицательному магнитосопротивлению при $T \sim 230$ К. Дополнительное обменное взаимодействие, формируемое дырками, в плоскости (111) ведет к сжатию и ромбоэдрическому искажению решетки ниже температуры Нееля.

Авторы выражают благодарность Г.А. Петраковскому за полезное обсуждение работы, Г.В. Бондаренко за проведение рентгеноспектрального флуоресцентного анализа.

Список литературы

- [1] А.В. Ведяев. УФН **172**, 12, 1458 (2002).
- [2] Г.А. Петраковский, Л.И. Рябинкина, Г.М. Абрамова, Н.И. Киселев, А.Д. Великанов, А.Ф. Бовина. Письма в ЖЭТФ **69**, 12, 895 (1999); Г.А. Петраковский, Л.И. Рябинкина, Г.М. Абрамова, А.Д. Балаев, Д.А. Балаев, А.Ф. Бовина. Письма в ЖЭТФ **72**, 2, 99 (2000).
- [3] Г.В. Лосева, С.Г. Овчинников, Л.И. Рябинкина. ФТТ **28**, 7, 2048 (1986).
- [4] H.H. Heikens, C.F. van Bruggen, C.J. Haas. J. Phys. Chem. Sol. **39**, 8, 833 (1978).
- [5] H.H. Heikens, G.A. Wiegers, C.F. van Bruggen. Solid State Commun. **24**, 3, 205 (1977).
- [6] R. Tappero, A. Lichanot. Chem. Phys. **236**, 1, 97 (1998).
- [7] Ю.А. Изюмов, Ю.Н. Скрябин. УФН **171**, 2, 121 (2001).
- [8] Ю.А. Изюмов, Б.М. Летфулов. Магнетизм переходных металлов и сплавов. Сб. науч. тр. Екатеринбург (2000). С. 42–60.
- [9] Г.А. Петраковский, С.С. Аплеснин, Г.В. Лосева, Л.И. Рябинкина, К.И. Янушкевич. ФТТ **33**, 2, 406 (1991).
- [10] V. Morosin. Phys. Rev. B **1**, 1, 236 (1970).