

## НОРМАЛЬНАЯ ШПИНЕЛЬ $\text{CuCr}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}\text{S}_4$ – НОВЫЙ МАТЕРИАЛ С ГИГАНТСКИМ МАГНИТОСОПРОТИВЛЕНИЕМ

Л.И.Королева, Р.В.Демин, Д.Варчевский<sup>†</sup>, Д.Крок-Ковальский<sup>†</sup>, Т.Мидларз\*,  
А.Гилевский\*, А.Пасина<sup>□</sup>

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова  
119899 Москва, Россия

<sup>†</sup> Силезский университет, Институт Физики  
40007 Катовицы, Польша

\* Международная лаборатория высоких магнитных полей и низких температур  
35252 Вроцлав, Польша

<sup>□</sup> Институт ядерной физики  
31342 Краков, Польша

Поступила в редакцию 13 ноября 2000 г.

В полупроводниковой шпинели  $\text{CuCr}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}\text{S}_4$  обнаружено гигантское магнитосопротивление, достигающее 74% в магнитном поле 38 Тл при 3 К. Магнитные свойства указывают на существование магнитно-двухфазного состояния в этом соединении. Гигантское магнитосопротивление объяснено наличием магнитно-двухфазного состояния, вызванного сильным  $s-d$ -обменом.

PACS: 75.50.Pp

В последнее десятилетие резко возрос интерес к материалам с гигантским магнитосопротивлением (МС) из-за их возможного применения в различных сенсорных устройствах. В данной работе гигантское МС обнаружено в полупроводниковом соединении  $\text{CuCr}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}\text{S}_4$ , представляющем собой твердый раствор двух соединений со структурой нормальной шпинели:  $\text{Cu}^{1+}\text{Cr}_{1.5}^{3+}\text{Sb}_{0.5}^{5+}\text{S}_4^{2-}$  – антиферромагнетика с полупроводниковым типом проводимости [1, 2] и  $\text{Cu}^{2+}\text{Cr}_2^{3+}\text{S}_4^{2-}$  – ферромагнетика с металлическим типом проводимости [3, 4]. Это удивительно, поскольку как в  $\text{CuCr}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_4$ , так и в  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$  МС не обнаружено в пределах точности эксперимента, составляющей 0.01%.

В данной работе изучены МС  $\Delta\rho/\rho = (\rho_H - \rho_{H=0})/\rho_{H=0}$ , удельное электросопротивление  $\rho$  и намагниченность  $M$  соединения  $\text{CuCr}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}\text{S}_4$ . Поликристаллический образец был получен методом твердофазного синтеза. Однофазность образца была установлена рентгенофазовым анализом. Образец имел структуру шпинели с решеточным параметром  $a = 9.9680(1)$  Å и анионным параметром  $u = 0.3820(1)$ . Намагниченность в постоянном магнитном поле  $H \leq 14$  Тл измерена с помощью индукционного метода и электросопротивление – четырехзондовым методом. При измерении МС использовались как стационарное магнитное поле  $H \leq 10$  Тл, так и импульсное поле  $H \leq 38$  Тл. Результаты измерений представлены на рис.1-5. Укажем, что ошибка измерений меньше, чем размер символов, представляющих экспериментальные точки.

На рис.1 показана зависимость  $\ln \rho$  от обратной температуры  $T$ . Видно, что проводимость образца имеет полупроводниковый характер. На рис.2 приводится температурная зависимость МС при  $H = 10$  Тл и 38 Тл. Продольное и поперечное МС

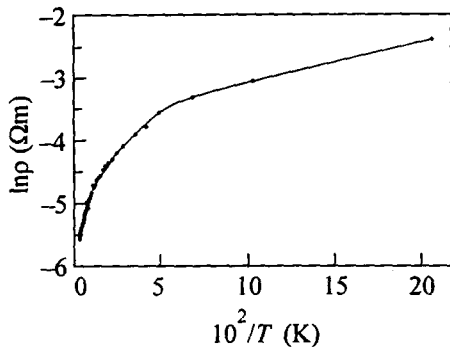


Рис.1. Зависимость натурального логарифма удельного электросопротивления  $\ln \rho$  от обратной температуры

для одного и того же значения магнитного поля равны. Из рис.2 видно, что МС отрицательно и его величина очень большая: при 3 К  $\Delta\rho/\rho = 74\%$  при  $H = 38$  Тл. Следует заметить, что в поле 38 Тл на изотермах МС насыщение еще не достигнуто. При  $H = 38$  Тл величина  $\Delta\rho/\rho$  монотонно уменьшается с понижением температуры и приближается к значению  $\sim 4\%$  при 39 К (наибольшая температура, при которой величина МС была выше точности измерений при  $H = 10$  Тл). Температура Нееля этого состава,  $T_N = 42.8$  К, была определена в [5] как температура максимума на кривой температурной зависимости начальной магнитной восприимчивости, измеренной в переменном магнитном поле в области частот от 0.25 до 4 гГц, и практически не зависела от частоты измерения. В поле 10 Тл зависимость  $\Delta\rho/\rho(T)$  имеет немонотонный характер, однако, как и в поле 38 Тл, абсолютная величина  $\Delta\rho/\rho$  уменьшается при приближении к  $T_N$  и уже при  $35 \leq T \leq 39$  К становится близкой к нулю.

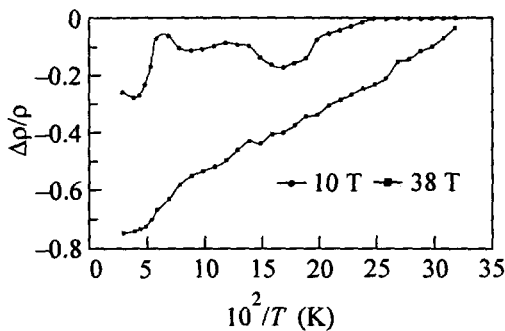


Рис.2. Температурная зависимость магнитосопротивления  $\Delta\rho/\rho(T)$  при двух значениях магнитного поля

На рис.3 приводятся изотермы намагниченности образца, охлажденного до 4.2 К в отсутствие магнитного поля. Как видно из этого рисунка, кривые  $M(H)$  как выше, так и ниже  $T_N$  можно представить в виде суммы двух частей: линейной по полю намагниченности и небольшой спонтанной намагниченности, которая много меньше намагниченности при ферромагнитном (ФМ) упорядочении всего образца. Оказалось, что при  $T < T_N$  кривые  $M(H)$ , полученные при увеличении и уменьшении поля, различаются, а именно, кривая  $M(H)$ , полученная при уменьшении поля, расположена выше указанной кривой, полученной при увеличении поля. Это различие хорошо видно на кривой  $M(H)$  при 4.2 К в полях до 4 Тл. При  $T < T_N$  указанное различие пропадает. На рис.4 приводятся кривые  $M(H)$  при тех же температурах,

что и на рис.3, однако образец перед измерениями был охлажден в поле 14Тл от

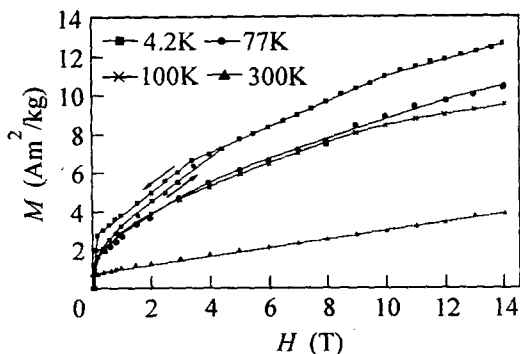


Рис.3. Изотермы намагниченности при некоторых температурах, полученные после охлаждения образца от 300 К до 4.2 К в отсутствие магнитного поля

$T = 300 \text{ К}$  до  $T = 4.2 \text{ К}$ . Из сравнения рис.3 и 4 видно, что наклон линейной части кривых  $M(H)$  один и тот же для одинаковой температуры, однако спонтанная намагниченность выше у образца, охлажденного в поле. На рис.5 показана температурная зависимость  $M$  в поле 10Тл, полученная после охлаждения образца от 300 К до 4.2 К в отсутствие поля (кривая 1) и в поле 14Тл (кривая 2). Видно, что кривая 2 идет много выше кривой 1; в области  $T_N$  на обеих кривых наблюдается широкий максимум.

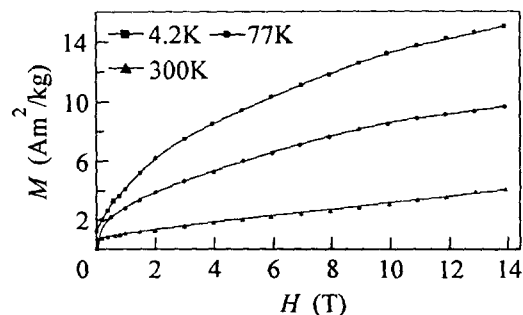


Рис.4. Изотермы намагниченности при некоторых температурах, полученные после охлаждения образца от 300 К до 4.2 К в присутствии магнитного поля 14Тл

Такое поведение намагниченности можно приписать существованию в образце магнитно-двухфазного состояния, представляющего собой при  $T < T_N$  антиферромагнитную (АФМ) матрицу, в которой расположены однодоменные магнитные кластеры, имеющие спонтанную намагниченность. Между магнитными моментами кластеров и АФМ матрицей существует обменное взаимодействие, из-за которого магнитные моменты кластеров ориентируются по направлению векторов антиферромагнетизма в доменах АФМ матрицы. При  $T$ , близких к  $T_N$ , при которых магнитная анизотропия АФМ матрицы мала, внешнее магнитное поле ориентирует векторы АФМ доменов по своему направлению и при охлаждении до  $T \ll T_N$  такая ориентация сохраняется. При охлаждении без поля от  $T > T_N$  до  $T \ll T_N$  векторы антиферромагнетизма и связанные с ними магнитные моменты кластеров ориентированы по легким направлениям намагничивания внутри доменов. При наложении поля при  $T < T_N$  векторы антиферромагнетизма и жестко связанные с ним магнитные моменты кластеров поворачиваются к направлению поля вместе, и нужны значительно более высокие магнитные поля, чем в описанном выше случае охлажде-

ния в поле, для полной ориентации моментов кластеров. Поэтому спонтанная часть намагниченности при одной и той же температуре выше для охлажденного в поле образца, чем для охлажденного без поля.

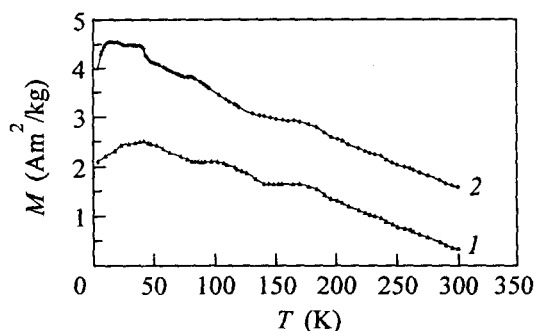


Рис.5. Температурная зависимость намагниченности в магнитном поле 10 Тл, полученная после охлаждения образца до 4.2 К в отсутствии магнитного поля (кривая 1) и после охлаждения образца в поле 14 Тл от 300 К до 4.2 К (кривая 2)

Следует учитывать и то обстоятельство, что моменты магнитных кластеров и их количество могут зависеть от температуры. Это возможно, например, в случае АФМ полупроводника с сильным  $s-d$ -обменом, в котором расположены магнитные кластеры ферронного или афмонного типа [6, 7]. Для такого полупроводника характерно гигантское МС. В нем из-за сильного  $s-d$ -обмена носителям заряда энергетически выгодно локализоваться около примесей и поддерживать вокруг них ФМ порядок. Такие ФМ кластеры получили название ферронов. Потенциальной ямой для носителей заряда может быть не только ФМ, но и какая-то другая фаза, например, АФМ, но другого типа, чем нормально реализующаяся в кристалле. При этом энергия носителя заряда в этой другой фазе должна быть ниже, чем в основной АФМ. Такая квазичастица получила название афмона. В качестве примера в [7] рассматривается АФМ полупроводник с шахматной АФМ структурой, в которой имеются микрообласти со слоистой АФМ структурой. Известно, что энергия носителя заряда в слоистой АФМ фазе ниже, чем в шахматной АФМ фазе, и их разность может достигать нескольких десятых электронвольт. Поэтому в АФМ с шахматным упорядочением носители заряда могут автолокализоваться в микрообластях со слоистым АФМ упорядочением. Существование афмонов возможно лишь в материалах с достаточно высокими  $T_N$ , где свободные ферроны невозможны. Энергия такой квазичастицы (афмона) может быть еще понижена, если моменты подрешеток скошены, однако большой снос подрешеток исключается энергетической невыгодностью ферронов.

Рассматриваемое в данной работе соединение  $\text{CuCr}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}\text{S}_4$  представляет собой твердый раствор двух соединений: соединения  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$ , ферромагнетика с металлическим типом проводимости [3, 4], и АФМ полупроводника  $\text{CuCr}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_4$  с отрицательной парамагнитной точкой Кюри  $\Theta = -156 \text{ К}$  [1, 2]. Добавки  $\text{Cu}^{2+}\text{Cr}_2^{3+}\text{S}_4$  в  $\text{Cu}^{1+}\text{Cr}_{1.5}^{3+}\text{Sb}_{0.5}^{5+}\text{S}_4^{2-}$  можно рассматривать как его легирование двухвалентной медью (акцептором) с одновременным замещением части ионов  $\text{Sb}^{5+}$  на ионы  $\text{Cr}^{3+}$ ; в этом случае рассматриваемое в данной работе соединение будет иметь следующее распределение валентностей:  $\text{Cu}_{0.8}^{1+}\text{Cu}_{0.2}^{2+}\text{Cr}_{1.8}^{3+}\text{Sb}_{0.4}^{5+}\text{S}_4^{2-}$ . Как видно из рис.3 и 4, его изотермы намагниченности представляют собой сумму линейной по полю части и небольшой спонтанной намагниченности. Парамагнитная восприимчивость подчиняется закону Кюри – Вейсса, при этом парамагнитная температура Кюри, равная 130 К, сильно повышена по сравнению с величиной  $\Theta = -156 \text{ К}$  у  $\text{CuCr}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_4$  [5].

Известно, что величина  $\Theta$  определяется суммой обменных взаимодействий, имеющих место в кристалле. Поскольку в  $\text{CuCr}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_4$  парамагнитная точка Кюри отрицательна и большая по абсолютной величине, этот АФМ, возможно, обладает шахматной структурой. Не исключено, что в этом соединении имеет место более сложная магнитная структура, в которой преобладают АФМ взаимодействия. Резкое повышение  $\Theta$  в составе  $\text{Cu}_{0.8}^{1+}\text{Cu}_{0.2}^{2+}\text{Cr}_{1.6}^{3+}\text{Sb}_{0.4}^{5+}\text{S}_4^{2-}$  свидетельствует о существенном вкладе в  $\Theta$  ФМ обмена, возможно происходящем от микрообластей около примесных ионов  $\text{Cu}^{2+}$ .

Кластеры ферронного или афмонного типа, безусловно, присутствуют в данном соединении, так как в нем наблюдается гигантское МС. Однако в настоящее время не ясно, кластеры какого из указанных двух типов присутствуют в образце. Следует отметить, что величины спонтанной намагниченности, определенные экстраполяцией прямолинейных участков кривых  $M(H)$  на рис.3 и 4 до их пересечения с осью  $M$ , малы. Максимальная величина спонтанного магнитного момента  $\mu$ , определенная из спонтанной намагниченности, равна  $0.51 \mu_B/\text{chem. unit}$  при 4.2 К для образца, охлажденного в поле 14 Тл от 300 до 4.2 К. При более высоких температурах или при 4.2 К, но при охлаждении образца без поля, величина  $\mu$  уменьшается в несколько раз. Указанная максимальная величина  $\mu$  примерно на порядок меньше, чем величина магнитного момента, которая наблюдалась бы у соединения  $\text{Cu}_{0.8}^{1+}\text{Cu}_{0.2}^{2+}\text{Cr}_{1.6}^{3+}\text{Sb}_{0.4}^{5+}\text{S}_4^{2-}$  при полном ФМ упорядочении моментов ионов  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ . Малая величина  $\mu$  согласуется с выводами работы [6], где показано, что для примесного АФМ полупроводника, состоящего из ФМ капель (ферронов), расположенных в АФМ матрице, объем ФМ фазы составляет несколько процентов от всего объема образца. Очевидно, для того случая, когда магнитные кластеры в АФМ полупроводнике афмонного типа, объем фазы с магнитным моментом будет такого же порядка или ниже.

Как указывалось в [7], существование афмонов возможно в тех АФМ полупроводниках, в которых энергетически не выгодны свободные (не связанные с примесями) ферроны. Величина  $T_N = 42.8 \text{ К}$  у  $\text{CuCr}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}\text{S}_4$  выше предельного значения  $T_N = 15 \text{ К}$  для существования свободных ферронов. Однако в рассматриваемом соединении речь идет о примесных ферронах, а их образование в примесном АФМ полупроводнике существенно облегчается, так как кроме  $s-d$ -обмена локализации носителей заряда около примесей способствует кулоновское притяжение к ним. Поэтому ферроны могут существовать в примесных АФМ полупроводниках с более высокими, чем 15 К, температурами Нееля. Вследствие вышесказанного в настоящее время не ясно, какими квазичастицами вызвано гигантское МС в рассматриваемом соединении – ферронами или афмонами.

Как видно из рис.3-5, спонтанный магнитный момент присутствует в образце и при  $T > T_N$ , однако его величина мала. Так, она не превышает  $0.33 \mu_B/\text{chem. unit}$  при  $T = 77 \text{ К}$  для образца, охлажденного в поле 14 Тл, и уменьшается с повышением температуры. На кривых  $M(T)$  у образца, охлажденного в отсутствие поля, наблюдаются ступеньки в областях температур 80–100 К и 140–170 К; эти ступеньки сглажены на кривой при том же значении  $H = 10 \text{ Тл}$ , полученной после охлаждения образца от 300 К до 4.2 К в поле 14 Тл. Вполне возможно, что при повышении температуры в районе 100 К происходит термическое разрушение ближнего АФМ порядка, следствием чего является разрушение обменной связи описанных выше магнитных кластеров с АФМ микрорайонами, существование которых вполне вероятно

выше  $T_N$ , при этом термическое разупорядочение моментов магнитных кластеров облегчается. Можно предположить, что в конце второй ступеньки, при  $T \geq 170$  К, начинается процесс термического разрушения ферронных или афмонных кластеров. Как видно из рис.1, величина  $\rho$  в этой температурной области мала, она меньше, чем  $10^{-3}$  Ом м, то есть практически материал становится хорошо проводящим из-за разрушения магнитных кластеров.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 00-15-96695), Фонда Миановского (Польша) и Комитета Научных Исследований (Польша). Авторы благодарны Я.А.Кеслеру и Д.С.Филимонову за приготовление образца и его анализ.

- 
1. Я.А.Кеслер, Л.И.Королева, М.Г.Михеев и др., Неорганические материалы **29**, 115 (1993).
  2. J.Warczewski, J.Kusz, D.S.Filimonov et al., J. Magn. Magn. Mater. **175**, 299 (1997).
  3. З.Метфессель, Д.Маттис, *Магнитные полупроводники*, М.: Мир, 1972 (S.Methfessel and D.C.Mattis, *Magnetic Semiconductors*, 1968, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York).
  4. F.K.Lotgering, *Solid State Commun.* **2**, 55 (1964).
  5. L.I.Koroleva, Ja.A.Kessler, A.G.Odintsov et al., J. Magn. Magn. Mater. **140-144**, 2015 (1995).
  6. Э.Л.Нагаев, *Физика магнитных полупроводников*, М.: Наука, 1979.
  7. Э.Л.Нагаев, Письма в ЖЭТФ **55**, 675 (1992).