

## КОЛОССАЛЬНОЕ МАГНИТОСОПРОТИВЛЕНИЕ МАГНИТНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$

Г.А.Петраковский<sup>1)</sup>, Л.И.Рябинкина, Г.М.Абрамова\*, Н.И.Киселев,  
Д.А.Великанов, А.Ф.Бовина

Институт физики им.Л.В.Киренского Сибирского отделения РАН  
660036 Красноярск, Россия

\*Красноярский государственный университет  
660041 Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 5 мая 1999 г.

Исследованы магнитные, электрические, магниторезистивные и структурные свойства твердых растворов сульфидов  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ , созданных на основе антиферромагнитного полупроводника  $\alpha\text{MnS}$  (ГЦК решетка  $\text{NaCl}$ ). В соединениях промежуточных концентраций  $0.25 < x < 0.4$ , соответствующих области зарождения ферромагнетизма, обнаружено колоссальное отрицательное магнитосопротивление ( $\delta_H \sim -83\%$  при 160 К и 10 кЭ для  $x \sim 0.29$ ), сравнимое с наблюдаемым в поликристаллах и пленках  $\text{La-Ca-Mn-O}$  ( $\delta_H \sim -90\%$  при 100 К и 40 кЭ).

PACS: 71.30.+h, 72.80.-r

В настоящее время интенсивно исследуются соединения со структурой перовскита  $\text{Re}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnO}_3$ , где Re – трехвалентные ионы La, Pr, Y, Nd и др., а Me – двухвалентные ионы Pb, Sr, Ca и Ba [1]. Интерес к этим веществам связан с обнаружением в них эффекта колоссального магнитосопротивления (КМС), наблюдающегося при определенных режимах технологии и уровне легирования. Практическая значимость этого эффекта и важность изучения его механизма стимулируют поиск новых соединений с КМС и экспериментальное исследование транспортных свойств на веществах разного структурного типа.

Известно [2], что моносульфид марганца  $\alpha\text{-MnS}$ , аналогично  $\text{LaMnO}_3$  (кубическая структура перовскита), имеет своеобразный антиферромагнитный порядок с характерной ферромагнитной ориентацией спинов в чередующихся плоскостях и искажение решетки, представляющее собой растяжение кубической ячейки вдоль одной из диагоналей куба [2, 3]. В отличие от  $\text{LaMnO}_3$  ( $T_s \sim 900$  К,  $T_N \sim 140$  К) в  $\alpha\text{-MnS}$  температура структурного перехода ( $T_s$ ) сравнима с температурой Нееля ( $T_N \sim 148$  К). Зонная структура и безактивационный тип проводимости при высоких ( $\sim 10^8$  Ом·см) значениях сопротивления  $\alpha\text{-MnS}$  при  $T < T_N$  [4], как у  $\text{LaMnO}_3$  [5], характерны для зонного диэлектрика. В парамагнитном состоянии  $\text{LaMnO}_3$  и  $\alpha\text{-MnS}$  являются полупроводниками. Так же как в системах, созданных на основе  $\text{LaMnO}_3$  [1], в катион-замещенных сульфидах марганца  $\text{Me}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  [4, 6] при изменении концентрации легирующего элемента реализуются концентрационные переходы из антиферромагнитного полупроводникового состояния в ферромагнитное металлическое состояние. Представлялось актуальным выяснение вопроса о возможности реализации эффекта КМС в веществах, созданных на основе моносульфида марганца.

<sup>1)</sup> e-mail: gap@cc.krascience.rssi.ru

В настоящей работе сообщаются результаты исследования структурных, электрических, магнитных и магниторезистивных свойств сульфидных соединений системы  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ , синтезированных на основе  $\alpha\text{-MnS}$ .

Поликристаллические образцы  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  ( $0 < x \leq 0.5$ ) получены из чистых элементов железа, марганца и серы ампульным методом [6, 7]. Исследования физических свойств проведены в зависимости от концентрации ( $x$ ), температуры ( $T$ ) и магнитного поля ( $H$ ). Измерения электросопротивления выполнены потенциометрическим методом на постоянном токе в нулевом магнитном поле и поперечных магнитных полях до 10 кЭ в области 77 – 300 К. Для измерения магнитных свойств образцов в интервале температур 4.2 – 300 К и полей до 100 Э использовалась СКВИД-техника. Рентгеноструктурный анализ (РСА) проведен на установке ДРОН-2.0 в монохроматизированном  $\text{CuK}\alpha$ -излучении в области 77 – 300 К.

Согласно данным РСА, синтезированные образцы  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  при комнатной температуре представляют собой однофазные твердые растворы с ГЦК решеткой  $\text{NaCl}$ , характерной для моносульфида марганца. Увеличение степени катионного замещения ( $x$ ) сопровождается сжатием кубической ячейки и уменьшением параметра от 5.222 Å ( $x = 0$ ) до 5.165 Å ( $x \sim 0.5$ ). Вблизи температуры Нееля образцы  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  имеют структурное искажение, аналогичное ромбоэдрическому искажению решетки в  $\alpha\text{-MnS}$  при  $T_N = 148$  К [3].

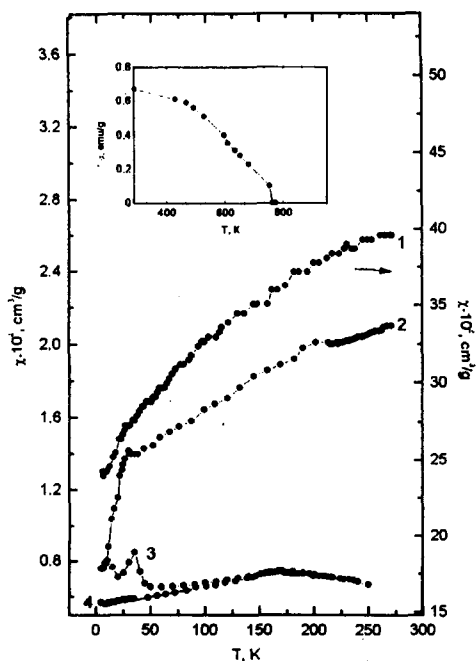


Рис.1. Температурные зависимости магнитной восприимчивости сульфидов  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  в области 4.2 – 300 К для составов  $x$ : 0.29 (1), 0.25 (2), 0.05 (3), 0 (4). На вставке: температурная зависимость намагниченности  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  для  $x \sim 0.3$  в области 300 – 800 К в поле  $H = 700$  Э

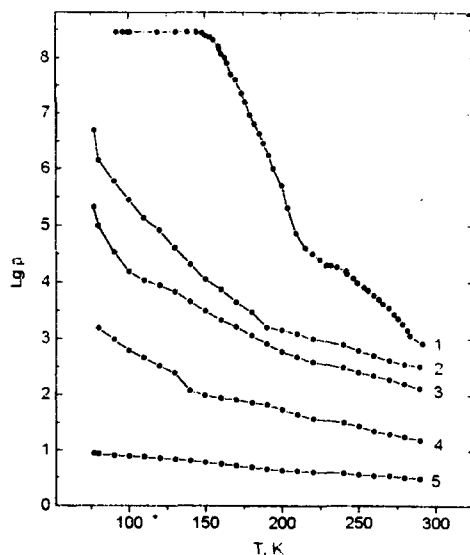


Рис.2. Температурные зависимости удельного электросопротивления сульфидов  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  для составов  $x$ : 0 (1), 0.15 (2), 0.25 (3), 0.29 (4), 0.4 (5)

Согласно данным СКВИД-измерений, с ростом концентрации железа  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  температура антиферромагнитного перехода образцов возрастает от 148 К ( $x = 0$ ) до 196 К ( $x = 0.25$ ). В области концентраций  $0.25 < x < 0.29$  наблюдается концентрационный переход из антиферромагнитного состояния в ферромагнитное, который сопровождается резким увеличением (на два порядка) магнитной восприимчивости от  $\chi_{4.2\text{К}} = 8.56 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3/\text{г}$  ( $x \sim 0.25$ ) до  $\chi_{4.2\text{К}} = 2.43 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{г}$  ( $x \sim 0.29$ ) (рис.1) и характерным для ферромагнетика поведением намагниченности от поля [6]. Температура Кюри ферромагнитных образцов составляет  $T_C \sim 800$  К. На вставке рис.1 для иллюстрации представлена температурная зависимость намагниченности для состава  $x = 0.3$ . В слабых полях ( $H \sim 100$  Э) в области низких ( $T \sim 30 - 40$  К) температур в изучаемых образцах обнаружено аномальное поведение восприимчивости.

Согласно данным измерения электросопротивления, увеличение магнитной восприимчивости образцов  $0.25 \leq x \leq 0.29$ , связанное с появлением ферромагнитного упорядочения, сопровождается уменьшением величины электросопротивления, измеренной в нулевом магнитном поле. Так,  $\rho_{77\text{К}}$  для образцов с  $x \sim 0.25$  составляет  $49.5 \cdot 10^6$  Ом·см, тогда как для  $x \sim 0.29$  эта величина равна  $32.1 \cdot 10^2$  Ом·см. С дальнейшим увеличением  $x$  наблюдается концентрационный переход полупроводник – полуметалл (рис.2) и для  $x = 0.4$  величина  $\rho_{77\text{К}}$  составляет 8.88 Ом·см.

В результате исследования магнитнорезистивных свойств установлено, что образцы с составами  $x \leq 0.25$ , являющиеся антиферромагнитными полупроводниками, не имеют существенной зависимости сопротивления от магнитного поля в интервале температур 77 – 300 К и в магнитных полях до 10 кЭ.

В образцах  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  с промежуточными концентрациями  $0.25 < x < 0.4$  обнаружена зависимость температурного хода, величины и знака магнитосопротивления от магнитного поля. На рис.3а, где представлены температурные зависимости магнитосопротивления в полях 5 и 10 кЭ для состава  $x \sim 0.29$ , видно, что эффект отрицательного КМС возрастает с понижением температуры и достигает максимального (для данной области температур и полей) значения  $\delta_H = (\rho_H - \rho_0)/\rho_0 = -83\%$  при  $T \sim 160$  К в поле 10 кЭ. Ниже  $\sim 150$  К, в области структурного искажения (рис.3б), магнитосопротивление становится положительным и величина  $\delta_H$  достигает значения  $\sim 60\%$  при 90 К в поле 5 кЭ и 20% в поле 10 кЭ. При дальнейшем уменьшении температуры эффект положительного магнитосопротивления уменьшается, и вблизи температуры жидкого азота  $\delta_H$  вновь принимает отрицательные значения.

С увеличением концентрации железа ( $x$ ) эффект отрицательного магнитосопротивления уменьшается, и для  $x \sim 0.3$  при 77 К в поле 10 кЭ величина  $\delta_H$  составляет  $-40\%$ . В ферромагнитных образцах с составами  $x \geq 0.4$ , соответствующими области концентрационного перехода полупроводник – полуметалл, величина отрицательного магнитосопротивления не превышает 10%.

Таким образом, представленные выше результаты свидетельствуют о реализации эффекта КМС в материалах, созданных на основе моносulfида марганца.

В работе Нагаева [1] предполагается, что механизм КМС в лантанидах связан с формированием магнитодвухфазного состояния и сопутствующего ему электронного расслоения при сохранении однородной кристаллической решетки.

Совокупность имеющихся на данный момент экспериментальных результатов о физических свойствах сульфидов  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ , а именно, расчеты магнитной фазовой диаграммы, данные измерения намагниченности в слабых (до 100 Э) и сильных (до

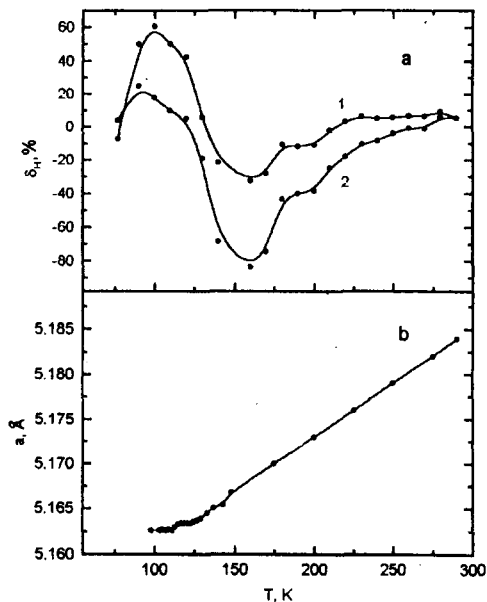


Рис.3. Температурные зависимости магнито-сопротивления  $\delta_H$  (а) и параметра решетки (б) для  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  ( $x \sim 0.29$ );  $H$ : 5 кЭ (1) и 10 кЭ (2)

20 кЭ) полях [6], мессбауэровские исследования [8] позволяют предположить, что одним из возможных механизмов обнаруженного эффекта КМС в магнитных полупроводниках  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  может быть магнитное и электронное расслоение фаз. Особенностью исследованных в этой работе сульфидных соединений  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  является двухфазность в широком температурном интервале (по крайней мере, в области 77 – 300 К). Так, согласно данным мессбауэровских исследований [8], ферромагнитные образцы с  $x \geq 0.3$  при комнатной температуре представляют собой совокупность парамагнитной и ферромагнитной фаз, а при 77 К – двух магнитоупорядоченных фаз. На основании этих данных можно сделать вывод о том, что при понижении температуры парамагнитная часть вещества переходит в магнитоупорядоченное состояние. Из рис.3 видно, что эффект отрицательного КМС нарастает с понижением температуры (в области 150 – 300 К). Учитывая изменение магнитного состояния образцов при понижении температуры, можно предположить, что для реализации режима эффективного магнитного и электронного протекания необходимо определенное соотношение объемов магнитных фаз для данного магнитного поля. Смена знака магнитосопротивления при  $T < 150$  К, по-видимому, связана с изменениями в кристаллической решетке, так как именно в этой области температур наблюдается структурное искажение.

Таким образом, найдены новые соединения  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  с колоссальным отрицательным магнитосопротивлением, кристаллизующиеся в кубической структуре NaCl. Выявленные особенности поведения магнитных и электрических свойств соединений  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  позволяют предполагать перспективность изучения материалов на основе моносульфида марганца.

Данная работа поддержана Федеральной целевой программой "Интеграция" (проект 69).

1. Э.Л.Нагаев, УФН 166, 833 (1996).

2. Дж.Гуденаф, *Магнетизм и химическая связь*, М.: Металлургия, 1968.
3. Н.Н.Heikens, G.A.Wiegers, and C.F. van Bruggen, *Sol. Stat. Comm.* **24**, 205 (1977).
4. Г.В.Лосева, С.Г.Овчинников, Л.И.Рябинкина, *ФТТ* **28**, 2048 (1986).
5. Л.П.Горьков, *УФН* **168**, 665 (1998).
6. Г.А.Петраковский, С.С.Аплеснин, Г.В.Лосева и др., *ФТТ* **33**, 406 (1991).
7. G.A.Petrakovskii, G.V.Loseva, L.I.Ryabinkina, and S.S.Aplesnin, *J. Magn. Magn. Mat.* **140–144**, 146 (1995).
8. Г.В.Лосева, Л.И.Рябинкина, С.Г.Овчинников, О.А.Баюков, *ФТТ* **25**, 3717 (1983).