

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА И ФЕРРОМАГНЕТИЗМ СУЛЬФИДОВ $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$

С. С. Аплеснин^{ab}, Л. И. Рябинкина^a, О. Б. Романова^{a}, Д. А. Великанов^a, А. Д. Балаев^a,
Д. А. Балаев^a, К. И. Янушкевич^c, А. И. Галяс^c, О. Ф. Демиденко^c, О. Н. Бандурина^b*

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

^b *Сибирский государственный аэрокосмический университет им. М. Ф. Решетнева
660014, Красноярск, Россия*

^c *Объединенный институт физики твердого тела и полупроводников
Национальной академии наук Республики Беларусь
220072, Минск, Республика Беларусь*

Поступила в редакцию 6 июля 2007 г.

Проведены измерения сопротивления и термоэдс в области температур $T = 80\text{--}1000$ К, магнитной восприимчивости и намагниченности сульфидов $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($0 \leq x \leq 0.4$) в температурном интервале $4.2\text{--}300$ К в магнитных полях до 70 кЭ, изучены их структурные свойства. Обнаружены аномалии транспортных свойств в температурных интервалах $\Delta T_1 = 200\text{--}270$ К, $\Delta T_2 = 530\text{--}670$ К и $T_3 \sim T_N$. Выявлены гистерезисные эффекты в температурной зависимости магнитной восприимчивости, намагниченности, электросопротивления и в вольт-амперной характеристике. В магнитоупорядоченной области ниже T_N в антиферромагнитных сульфидах $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ обнаружен спонтанный магнитный момент, который объясняется в модели орбитального упорядочения электронов в t_{2g} -зонах. Исследовано влияние зарядового упорядочения, индуцируемого ионами кобальта, на транспортные и магнитные свойства синтезированных сульфидов. Вычисленные температуры максимумов зарядовой восприимчивости, обусловленные конкуренцией кулоновского взаимодействия дырок в разных подзонах и их слабой гибридизацией, хорошо согласуются с экспериментальными данными.

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

1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время активно развивается новое научное направление — спинтроника [1–3], в которой используются преимущества как энергонезависимой магнитной памяти, так и быстродействующих электрических систем обработки информации. В спинтронике для преобразования электрического сигнала используется не только зарядовая степень свободы электрона, но также и спин, что позволяет создавать принципиально новые спинтронные устройства, такие как быстродействующая оперативная память в компьютерах, сенсоры, преобразователи маг-

нитной информации в оптический сигнал и т. д. В связи с этим большое внимание уделяется поиску, созданию и исследованию новых магнитных материалов, в которых сосуществуют магнитные, электрические и оптические свойства, связанные с особенностями их кристаллического упорядочения и электронно-зонного строения в зависимости от состава. К таким веществам относятся неупорядоченные системы, в которых наблюдаются переходы металл–диэлектрик (ПМД) и эффект колоссального магнитосопротивления (КМС) [4–8]. В настоящее время интенсивно исследуются окисные соединения марганца (манганиты типа LaMnO_3) [8–12], халькогениды европия [13], селениды CdCr_2Se_4 , HgCr_2Se_4 и сульфиды [14–19], в которых наблюдаются эффекты ПМД и КМС.

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

В катион-замещенных сульфидах $\text{Me}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($\text{Me} = \text{Cr}, \text{Fe}$), синтезированных на основе моносulfида $\alpha\text{-MnS}$, также наблюдается переход металл–диэлектрик и обнаружен эффект КМС, сравнимый с его величиной в манганитах [20–25]. Моносulfид $\alpha\text{-MnS}$ — антиферромагнетик ($T_N = 150$ К) с ГЦК-решеткой типа NaCl. В его магнитной структуре реализуется ферромагнитное упорядочение магнитных моментов ионов марганца в плоскости типа (111) и антиферромагнитное упорядочение — между плоскостями [26, 27]. Расчеты зонной структуры $\alpha\text{-MnS}$, выполненные методом функционала электронной плотности [28], 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 [29]. Согласно расчетам [30], в $\alpha\text{-MnS}$ существует волна зарядовой плотности, которая может подвергаться пиннингованию при замещении катионов марганца другими переходными металлами, имеющими достаточно большую величину гибридизации с анионом серы. Таким замещающим катионом является двухвалентный ион кобальта Co^{2+} , у которого в t_{2g} -оболочке не хватает одного электрона до полного заполнения, что можно представить в виде дырки. Под действием кристаллического поля, вызываемого искажениями решетки, возможно снятие трехкратного вырождения дырки в t_{2g} -оболочке. Создавая твердые растворы $\text{Me}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ при катионном замещении марганца кобальтом и изучая их электрические и магнитные свойства, можно проследить закономерности изменения типа проводимости и магнитного порядка и прогнозировать материалы с особыми свойствами, в том числе с эффектами ПМД и КМС [4–8, 31–33].

Методом вакуумированных кварцевых ампул нами были синтезированы твердые растворы $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($0 \leq x \leq 0.4$) с ГЦК-решеткой типа NaCl [34], что согласуется с данными работы [35], где методом нейтронной дифракции определена стабильность и однофазность ГЦК-структуры твердых растворов $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$. Магнитные свойства исследованы нами пондеромоторным методом в поле 8.6 кЭ в интервале температур 80–1000 К [34]. Синтезированные образцы $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ имеют антиферромагнитный тип упорядочения с температурой Нееля, возрастающей от $T_N = 150$ К ($x = 0$) до $T_N = 196$ К ($x = 0.4$). При замещении марганца

кобальтом в системе $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ в магнитоупорядоченной области наблюдался концентрационный переход полупроводник–полуметалл при $x_c = 0.4$, связанный со сменой типа проводимости [36].

Целью данной работы было экспериментальное-теоретическое изучение взаимосвязи между магнитными и электрическими свойствами сульфидных соединений $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ на основе комплексного исследования кристаллической структуры, удельного электросопротивления, термоэдс, вольт-амперных характеристик, магнитной восприимчивости и намагниченности в широком диапазоне температур, 4.2–1000 К, и магнитных полей до 70 кЭ, а также установление механизма влияния зарядового упорядочения, индуцируемого ионами кобальта, на транспортные и магнитные свойства сульфидов $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ в магнитоупорядоченном состоянии.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Изучение кристаллической структуры сульфидов $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ проведено при $T = 300$ К в монокроматическом K_α -излучении Cu на установке ДРОН-3. Рентгеноструктурному анализу подвергались образцы до и после измерений температурных зависимостей восприимчивости $\chi(T)$, электросопротивления $\rho(T)$ и термоэдс $\alpha(T)$.

Согласно результатам рентгеноструктурного анализа образцы $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ с $0 \leq x \leq 0.4$ имеют гранцентрированную кубическую (ГЦК) решетку типа NaCl, характерную для $\alpha\text{-MnS}$ [34, 36]. С увеличением степени катионного замещения (x) параметр решетки линейно уменьшается от 5.222 Å ($x = 0$) до 5.204 Å ($x = 0.4$), что свидетельствует об образовании в системе твердых растворов на основе $\alpha\text{-MnS}$. Рентгенограммы исследуемых образцов приведены на рис. 1.

Измерения удельного электросопротивления и термоэдс проведены стандартным четырехзондовым компенсационным методом на постоянном токе в интервале температур 80–1000 К в нулевом магнитном поле. Температурная зависимость сопротивления исследована также при охлаждении образцов в нулевом электрическом поле и в поле $E = 140$ В/см в интервале температур 4.2–100 К. Магнитные свойства изучены на СКВИД-магнитометре в поле $H = 0.5$ кЭ и на вибрационном магнитометре со сверхпроводящим соленоидом в поле $H \leq 70$ кЭ в интервале температур 4.2–100 К.

В образцах $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ при низких температурах, $T < 50$ К, обнаружен температурный ги-

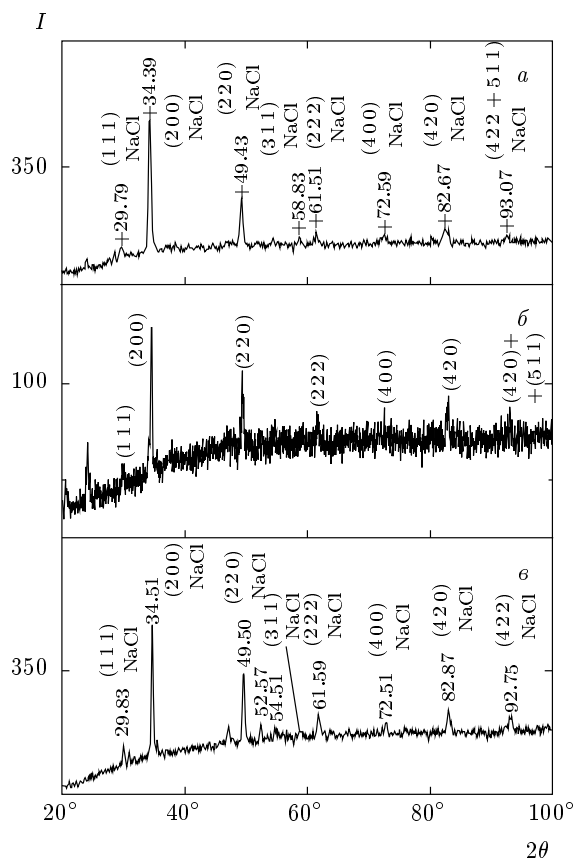


Рис. 1. Рентгенограммы образцов $\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{S}$ (а), $\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{S}$ (б), $\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{S}$ (в) при $T = 300$ К

стерезис намагниченности в поле 0.5 кЭ (рис. 2). Изменение намагниченности находится в пределах $\sigma_{FC}/\sigma_{ZFC} \sim 2$, где σ_{FC} — намагниченность, измеренная при охлаждении образца в магнитном поле, σ_{ZFC} — при охлаждении образца в нулевом магнитном поле. Состав с $x = 0.05$ обладает достаточно большой величиной намагниченности $\sigma \sim 0.8$ Гс · см³/г вплоть до температуры 120 К в поле 0.5 кЭ (рис. 2б).

В системе твердых растворов $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ в магнитоупорядоченной области ($T < T_N$) наблюдается образование спонтанного магнитного момента, существование которого подтверждается наличием петли гистерезиса на кривой намагниченности $\sigma(H)$ (рис. 3 и 4). Для $x = 0.05$ спонтанный магнитный момент возникает при $T_c < 120$ К (рис. 3). С ростом концентрации кобальта (x) критическая температура возникновения спонтанного магнитного момента (T_c) понижается, и для $x = 0.3$ она составляет $T_c \sim 50$ К (рис. 4а). Температурный гистерезис намагниченности при охлаждении этого образ-

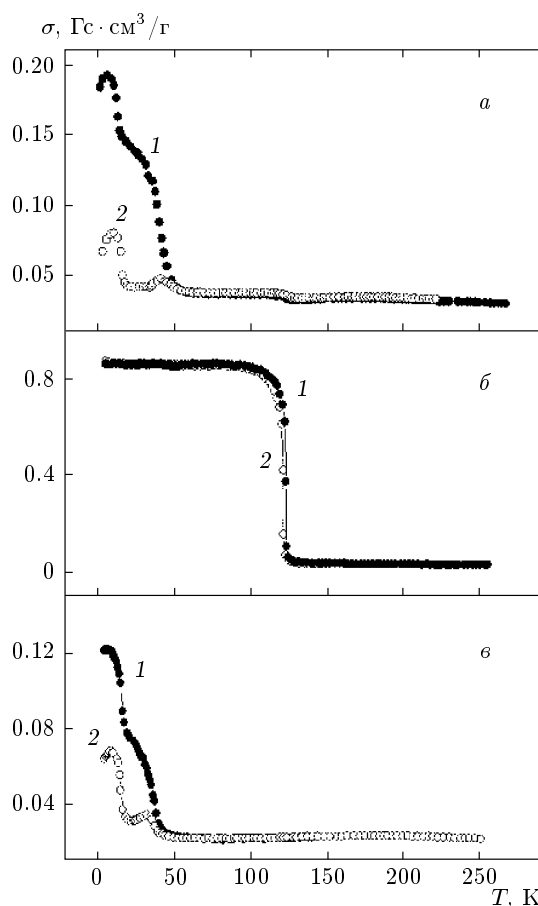


Рис. 2. Температурные зависимости намагниченности образцов $\text{Co}_{0.02}\text{Mn}_{0.98}\text{S}$ (а), $\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{S}$ (б), $\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{S}$ (в) при охлаждении в магнитном поле $H = 0.5$ кЭ FC (1) и нулевом магнитном поле ZFC (2)

ца в нулевом магнитном поле (ZFC) и в поле 10 кЭ (FC) коррелирует с гистерезисом сопротивления, измеренного в нулевом магнитном поле при нагревании и охлаждении образца (рис. 4а).

Измерения удельного электросопротивления проведены на образцах $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ в интервале температур 80–1000 К. Температурные зависимости $\lg \rho(10^3/T)$ для твердых растворов с $x \leq 0.3$ указывают на полупроводниковый тип проводимости с величиной сопротивления $\rho \sim 10^5$ Ом · см ($x = 0.3$) при $T = 80$ К (рис. 5). Температурное поведение удельного электросопротивления этих сульфидов можно представить в виде трех ступенек с платообразными участками в зависимости $\lg \rho(10^3/T)$ в интервалах $\Delta T_1 \approx 200\text{--}270$ К, $\Delta T_2 \approx 530\text{--}670$ К и $T_3 \sim T_N$. В образцах с концентрацией кобальта от 0.02 до 0.3 в области T_N наблюдается анома-

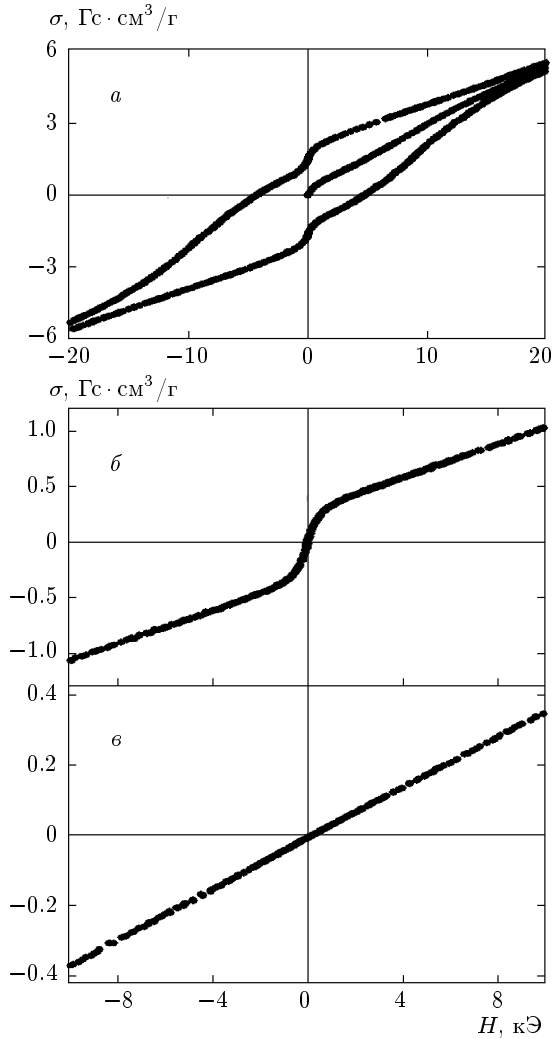


Рис. 3. Петли гистерезиса для образца $\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{S}$ при разных температурах: $T = 4.2$ К (а), 115 К (б), 130 К (в)

ля диэлектрик–полупроводник с изменением энергии активации от 0.01 эВ ниже T_N до 0.14 эВ выше T_N для $x = 0.3$. В интервале температур 80–600 К наблюдается примесная проводимость, а при $T > 600$ К реализуется область собственной проводимости (рис. 5). По наклону прямолинейной части зависимости $\lg \rho(1/T)$ выше $T = 600$ К определена ширина запрещенной зоны ΔE , которая изменяется от 1.46 эВ для $\alpha\text{-MnS}$ ($x = 0$) до 0.42 эВ для $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($x = 0.3$).

На рис. 6 представлены температурные зависимости коэффициента Зеебека $\alpha(T)$ для $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($0 \leq x \leq 0.3$). Зависимость коэффициента термоэдс $\alpha(T)$, измеренная на образце $\alpha\text{-MnS}$ (рис. 6а), совпадает с зависимостью, представленной в рабо-

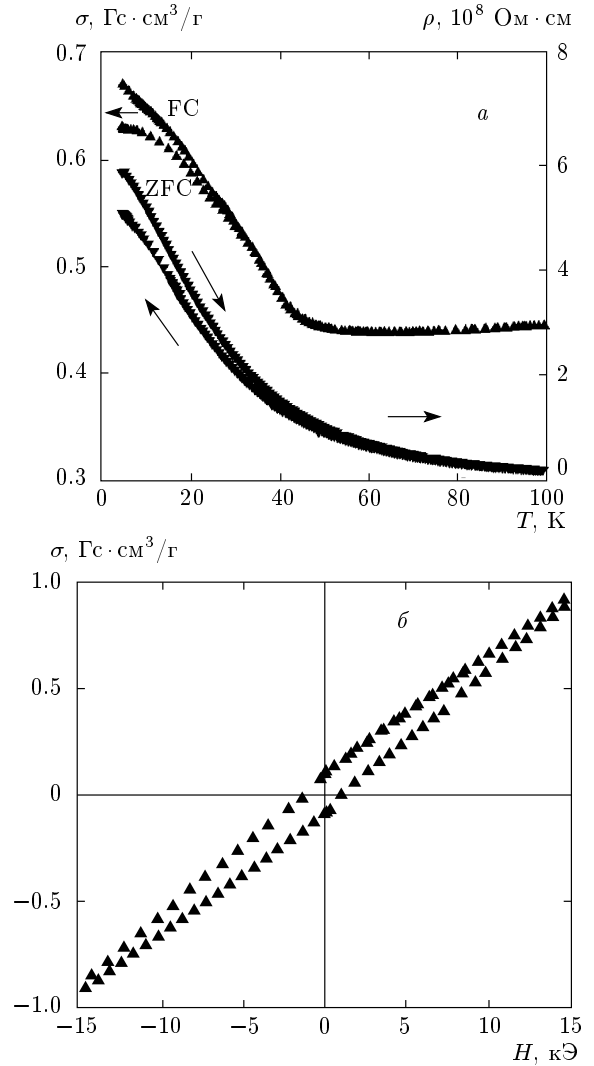


Рис. 4. а) Температурные зависимости намагниченности в поле $H = 10$ кЭ, измеренные при охлаждении в нулевом магнитном поле (ZFC) и в магнитном поле (FC) (левая шкала); температурные зависимости сопротивления, измеренные в поле $H = 0$ при нагревании и охлаждении (правая шкала) для образца $\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{S}$; б) изотермы намагниченности для $\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{S}$ при $T = 4.2$ К (петля гистерезиса)

те [29]. Положительный знак $\alpha(T)$ указывает на то, что в $\alpha\text{-MnS}$ имеется дырочный тип проводимости. Величина коэффициента термоэдс α в твердых растворах ($0 \leq x \leq 0.3$) также имеет положительное значение ($\alpha > 0$) и уменьшается с увеличением концентрации кобальта. Для образцов $\text{Co}_{0.02}\text{Mn}_{0.98}\text{S}$ величина α достигает значения 1200 мкВ/К в температурном диапазоне $T = 650\text{--}700$ К, в то время как для $\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{S}$ величина α меньше 100 мкВ/К в из-

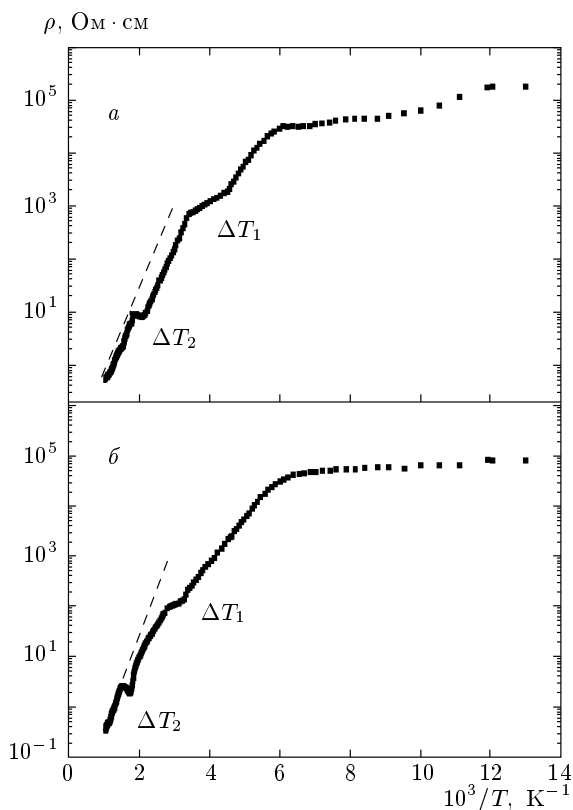


Рис. 5. Температурные зависимости удельного электросопротивления образцов $\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{S}$ (а), $\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{S}$ (б)

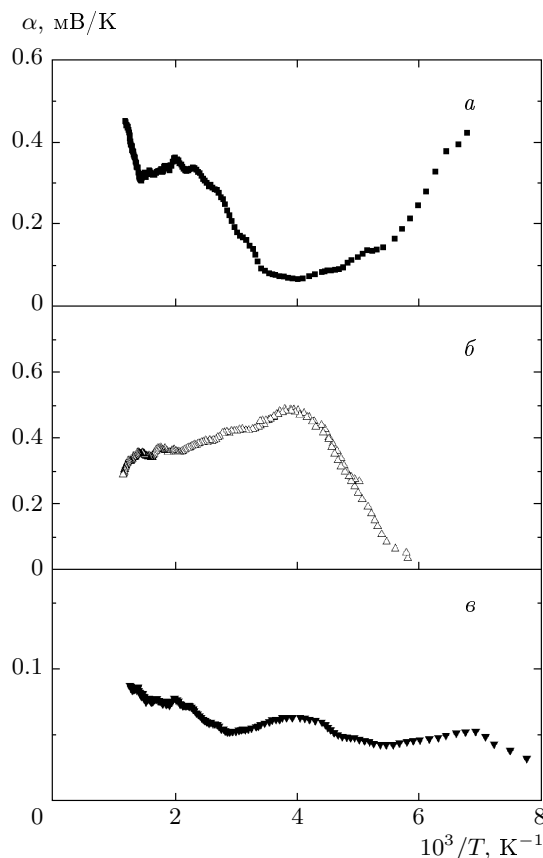


Рис. 6. Температурные зависимости коэффициента термоэдс образцов $\alpha\text{-MnS}$ (а), $\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{S}$ (б), $\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{S}$ (в)

меряемой области температур. Максимумы величин термоэдс α для $x = 0.2-0.3$ расположены в интервале температур 200–270 К и резко уменьшаются с ростом концентрации кобальта.

Для $x = 0.3$ проведены низкотемпературные (4.2–100 К) измерения сопротивления при охлаждении образца в нулевом электрическом поле и в поле $E = 140$ В/см. Как видно на рис. 7, сопротивление испытывает гистерезис. Установлено, что величина гистерезиса связана с предысторией образца. Эти особенности также наблюдаются и на вольт-амперных характеристиках образцов, представленных на рис. 8. Измерения выполнены в нулевом магнитном поле. Зависимость $U(I)$, измеренная при увеличении напряжения, не совпадает с $U(I)$, измеренной при его уменьшении. Обнаружен гистерезис, который практически исчезает при температурах $T \sim 80$ К и в сильных магнитных полях около 60 кЭ.

3. МОДЕЛЬ

Согласно результатам рентгеноструктурного анализа в твердых растворах $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ наблюдается кубическая кристаллическая симметрия типа NaCl. С ростом концентрации кобальта до $x = 0.2$ эффективное обменное поле увеличивается на 10 % и в этих же пределах уменьшается сопротивление. Расчеты функционала электронной плотности [28] показывают, что в $\alpha\text{-MnS}$ происходит перераспределение электронной плотности из-за гибридизации ионов марганца и серы. Схематическое распределение электронной плотности состояний представлено в работе [28].

Электростатическое взаимодействие избыточного заряда снимает двух- и трехкратное вырождение t_{2g} - и e_g -зон в поле кубической симметрии и приводит к локальному и глобальному нарушению этой симметрии. Обменное взаимодействие между электронами на разных орбиталях много меньше куло-

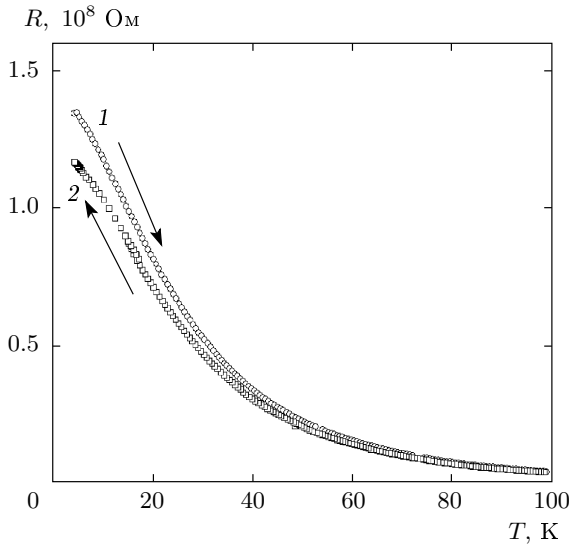


Рис. 7. Температурная зависимость сопротивления для образца $\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{S}$. Кривая 1 — охлаждение образца в нулевом электрическом поле, измерение R проводилось при нагревании в поле $E = 140$ В/см; кривая 2 — измерение R проводилось при охлаждении образца в том же электрическом поле ($E = 140$ В/см)

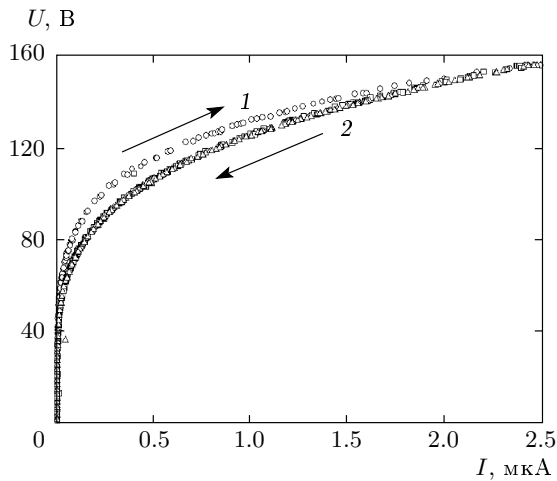


Рис. 8. Вольт-амперная характеристика образца $\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{S}$ в нулевом магнитном поле при $T = 4.2$ К. Кривая 1 — прямой ход (U увеличивается); кривая 2 — обратный ход (U уменьшается). После циклирования 1–2 прямой и обратный ходы совпадают (кривая 2)

новского взаимодействия между ними ($J/U \sim 0.2$) и в дальнейшем его можно не учитывать. Пренебрежем также гибридизацией t_{2g} - и e_g -зон из-за сильного кристаллического поля, около 2 эВ.

Рассмотрим движение заряженных носителей только в верхней хаббардовской зоне в рамках эффективной модели с бесспиновыми фермионами. Концентрация носителей в этой зоне пропорциональна концентрации ионов кобальта, который имеет одну дырку в t_{2g} -зоне в октаэдрическом окружении. В приближении виртуального кристалла гамильтониан имеет вид

$$\begin{aligned}
 H_t = & - \sum_{i,j,\alpha} t_{i,j}^{\alpha\alpha} a_{i\alpha}^\dagger a_{j\alpha} - \sum_{i,j,\alpha>\beta} t_{i,j}^{\alpha\beta} a_{i\alpha}^\dagger a_{j\beta} - \mu n + \\
 & + \sum_{i,\alpha>\beta} U n_{i\alpha} n_{i\beta}, \\
 H_e = & - \sum_{i,j,\alpha} t_{i,j}^{\alpha\alpha} c_{i\alpha}^\dagger c_{j\alpha} - \sum_{i,j,\alpha>\beta} t_{i,j}^{\alpha\beta} c_{i\alpha}^\dagger c_{j\beta} - \mu n + \\
 & + \sum_{i,\alpha>\beta} U n_{i\alpha} n_{i\beta},
 \end{aligned} \tag{1}$$

где $a_{i\alpha(\beta)}$ — оператор уничтожения электронов в подзонах $t_{2g,\alpha(\beta)}$ ($\alpha(\beta) = xy, yz, zx$), $c_{i\alpha(\beta)}$ — оператор уничтожения электронов в подзонах $e_{g,\alpha(\beta)}$ ($\alpha(\beta) = x^2 - y^2, 3z^2 - r^2$), μ — химический потенциал, n_i — числа заполнения дырок на узле, $t_{i,j}^{\alpha\alpha}$ — интеграл перескока. Вывод уравнений для функций Грина и спектр возбуждений приведены в работе [30]. Интеграл перескока $t_{i,j}^{\alpha\alpha}$ обратно пропорционален постоянной решетки a и имеет вид $t \propto 1/a^\gamma$, где γ — показатель степени, который по разным оценкам меняется в пределах $\gamma = 3-4$. При замещении марганца кобальтом изменение постоянной решетки составляет $a_{(x=0.3)}/a_{(x=0)} = 0.997$, а изменение интегралов перескока при легировании составляет несколько процентов. Поэтому изменением параметров $t_{i,j}^{\alpha\alpha}$ в твердом растворе $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ пренебрежем по сравнению с $\alpha\text{-MnS}$ [30] и учтем только изменение концентрации носителей заряда (n).

4. ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Аномалии в температурном поведении проводимости в виде ступенек при ΔT_1 и ΔT_2 (рис. 5) и максимум коэффициента термоэдс в области $T \approx 250-270$ К (рис. 6), согласно расчетам, коррелируют с изменением плотности частиц на уровне химического потенциала N_μ . Вычисленная температурная зависимость плотности N_μ обнаруживает

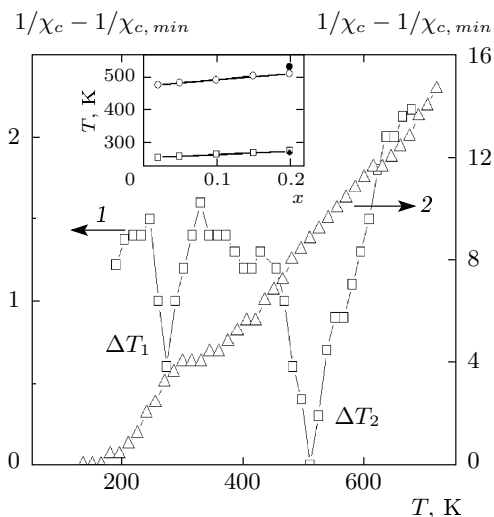


Рис. 9. Температурная зависимость разности обратной зарядовой восприимчивости χ_c^{-1} и минимальной обратной восприимчивости $\chi_{c,min}^{-1}$, определенной при ΔT_2 , для $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($x = 0.2$) в зонах t_{2g} (1) и e_g (2). На вставке: температуры максимумов зарядовой восприимчивости ΔT_1 (1) и ΔT_2 (2) в зависимости от концентрации кобальта x (о и □ — теория, • — эксперимент)

особенности, связанные с изменением угла наклона dN_μ/dT в области температур ΔT_1 и ΔT_2 , аналогично $\alpha\text{-MnS}$ [30]. При нагревании образца вследствие перераспределения плотности частиц по подзонам, образуемым в результате гибридизации орбиталей d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , меняются величина кулоновского межорбитального взаимодействия между частицами и ширина квазищели, что оказывает существенное влияние на температурную зависимость проводимости. Изменение чисел заполнения n_α ($\alpha = 1, 2, 3$) по подзонам d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} следует из расчетов термодинамического потенциала. Так, при $T > \Delta T_2$ термодинамический потенциал имеет минимум при $n_1 = n_2 = n_3 = n/3$, а при $T < \Delta T_1$ минимум достигается при $n_1 = n_2 = 0$, $n_3 = n$.

Зарядовая восприимчивость дырок

$$\chi_c = \frac{dn}{d\mu} = \sum_k \frac{dN(k)}{d\mu}$$

имеет два максимума в t_{2g} -зоне и один максимум в e_g -зоне (рис. 9). Теоретические расчеты зарядовой восприимчивости, выполненные с использованием параметров модели [30], показывают, что восприимчивость имеет максимумы в интервалах температур $\Delta T_1 = 250\text{--}270$ К и $\Delta T_2 = 470\text{--}520$ К. Это при-

водит к формированию орбитального магнитного порядка.

Если в ближайшем окружении иона Co^{2+} находятся только ионы марганца, то из-за разной электроотрицательности ионов марганца и кобальта электронная плотность на одном из ближайших ионов Mn^{2+} меняется, так же как и длина ковалентной связи Co-S-Mn , вызванная гибридизацией орбиталей $d_{zx}-p_z-d_{zx}$, $d_{zy}-p_z-d_{zy}$. Возможный физический механизм — это внутриатомное кулоновское отталкивание электронов, расположенных на одной орбитали в t_{2g} -состоянии Co^{2+} . Изменение расстояния Co-Mn в кубическом кристалле вырождено по направлению и приводит к снятию вырождения по орбитальному моменту на ионах $\text{Mn}^{+(2-\delta)}$, где δ — эффективный заряд, индуцированный переносом электрона с ионов кобальта. Приложение внешних полей — магнитного или электрического — снимает вырождение по направлению гибридизации связей Co-Mn . Охлаждение образца во внешнем магнитном поле приводит к ферромагнитному упорядочению орбиталей и к образованию спонтанной намагниченности. Концентрационная зависимость нормированной намагниченности удовлетворительно согласуется с теоретическими расчетами в модели, когда ион Co^{2+} имеет в ближайшем окружении только ионы марганца. Концентрация таких кластеров, состоящих из одного иона кобальта и ионов марганца, находящихся в ближайшем окружении, равна $\xi = Zx(1-x)^{Z-1}$, где Z — число ближайших соседей для ГЦК-решетки ($Z = 12$). Приведенная величина намагниченности орбитального момента в приближении молекулярного поля пропорциональна $\sigma = M/(Ng\mu_B L) = B_L(hL\xi)$, где h — молекулярное поле, создаваемое орбитальными моментами, концентрация которых равна ξ ; B_L — функция Бриллюэна с орбитальным моментом $L = 1$.

Ферромагнитное упорядочение и образование спонтанного момента в твердом растворе $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ подтверждается наличием петли гистерезиса в кривой намагничивания $\sigma(H)$ (рис. 3), которая исчезает при $T > 120$ К. Дополнительное увеличение намагниченности в области температур 15–20 К вызвано спин-орбитальным расщеплением электрона на ионах марганца, величина которого для Mn^{3+} составляет $\lambda = 88$ см⁻¹ [37] и приводит к увеличению полного магнитного момента. Взаимодействие орбиталей через решетку можно оценить в молекулярном поле, разлагая функцию Бриллюэна в ряд по малому параметру обменного поля h в окрестности температуры образования спонтанного магнитного момента

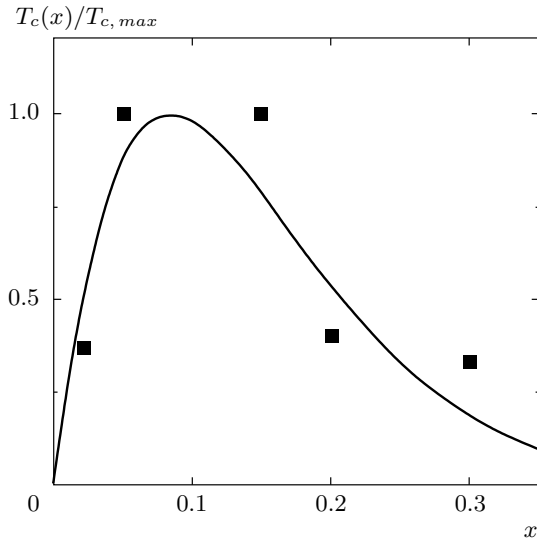


Рис. 10. Концентрационная зависимость температуры образования спонтанного магнитного момента $T_c(x)$ для $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$, нормированной на $T_{c,max}$, для $x = 0.05$ (точки — эксперимент) и для $x = 0.07$ (сплошная кривая — теория)

$$T_c = \frac{1}{3} J_{eff}(Q) L(L+1) \xi = \frac{1}{3} L(L+1) J_{eff}(Q) Zx(1-x)^{Z-1}$$

с параметром

$$J_{eff}(Q) \sim g^2(Q)/\omega(Q),$$

где $g(Q)$ — параметр изменения интегралов перескока при деформации решетки, $\omega(Q)$ — фоновая частота [38]. В нашей модели пренебрегаем изменением частоты фонона и изменением интегралов перескока при замещении ионов марганца кобальтом, т. е. параметр взаимодействия между орбитальными моментами остается постоянным. Изменение температуры возникновения спонтанного момента обусловлено только ионами кобальта и определяется по формуле $T_c(x)/T_{c,max} = Zx(1-x)^{Z-1}$. Максимальная температура $T_{c,max}$ наблюдается для $x = 0.05$ (из экспериментальных данных), а согласно расчетам — для $x = 0.07$. Между вычисленными и экспериментальными данными для нормированной температуры, при которой образуется спонтанный момент, наблюдается качественное согласие, что видно на рис. 10.

Приложение внешнего электрического поля (рис. 7) также снимает вырождение относительно направления гибридизации связей Co–S–Mn.

Так, плотность перекрытия электронных орбиталей $d_{zx} - p_z$ во внешнем электрическом поле E составляет $E_x \sim E \int (x^2 z^2)/r^2 dr$. Интеграл перескока соответственно возрастает на величину $t_x = E_x^2/(\varepsilon_p - \varepsilon_d)$, где $\varepsilon_p, \varepsilon_d$ — энергии уровней для p - и d -орбиталей, что приводит к уменьшению величины сопротивления $\rho \sim 1/\sqrt{\varepsilon}$, где ε — кинетическая энергия носителей. Этот механизм объясняет наличие гистерезиса в температурном поведении сопротивления при нагревании и охлаждении ниже температуры 50 К. Критическое напряжение V_c в вольт-амперной характеристике (рис. 8), при котором начинается гистерезис, согласно расчетам для концентрации носителей, равной примерно 10^{19} , соответствует по энергии дебаевской температуре $\Theta = 240$ К, при которой начинает перестраиваться орбитальная структура ионов марганца.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы магнитное состояние сульфидов $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ в антиферромагнитной фазе и влияние зарядового упорядочения, индуцируемого ионами кобальта, на транспортные и магнитные свойства $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$. Волна зарядовой плотности при замещении ионов марганца ионами кобальта пиннингуется на примесных уровнях иона кобальта в интервалах температур $\Delta T_1 = 200\text{--}270$ К и $\Delta T_2 = 530\text{--}670$ К. В результате этого в указанных интервалах температур наблюдается anomalous поведение проводимости и термоэдс.

Установлена корреляция транспортных и магнитных свойств, которая подтверждается образованием гистерезиса намагниченности и сопротивления при одной и той же температуре и исчезновением гистерезиса в вольт-амперной характеристике под действием внешнего магнитного поля.

В магнитоупорядоченной области ниже T_N в сульфиде $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ впервые обнаружен спонтанный магнитный момент. Образование ферромагнитного орбитального упорядочения в $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ обусловлено снятием вырождения гибридизованных связей Co–S–Mn в кубической решетке при понижении температуры. Вырожденное состояние гибридизованных связей $d_{\alpha\beta} - p_\alpha$ снимается также внешними полями: электрическими и магнитными, что приводит к появлению гистерезисных эффектов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ-БРФФИ (грант № 08-02-90031), ФФИ РБ (грант № Ф08Р-037), а также CRDF (грант № RUP1-1504-KR-05).

ЛИТЕРАТУРА

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), с. 175.
3. S. Das Sarma, J. Fabian, I. Žutić, J. Supercond.: Incorporating novel Magnetism **16**, 697 (2003).
4. Н. Ф. Мотт, *Переходы металл-изолятор*, Наука, Москва (1979), с. 344.
5. Н. Мотт, Э. Девис, *Электронные процессы в некристаллических веществах*, Мир, Москва (1982), с. 662.
6. А. А. Бугаев, Б. П. Захарченя, Ф. А. Чудновский, *Фазовый переход металл-полупроводник и его применение*, Наука, Ленинград (1979), с. 184.
7. Э. Л. Нагаев, *Физика магнитных полупроводников*, Наука, Москва (1979), с. 432.
8. Э. Л. Нагаев, УФН **166**, 796 (1996).
9. Р. В. Демин, Ю. О. Горбенко, А. Р. Кауль и др., ФТТ **47**, 2195 (2005).
10. Р. В. Демин, Л. И. Королева, А. З. Муминов и др., ФТТ **48**, 305 (2006).
11. G. N. Rao, L. R. Sun, J. K. Liang et al., Appl. Phys. Lett. **69**, 424 (1996).
12. А. И. Абрамович, Л. И. Королева, А. В. Мичурин и др., ФТТ **42**, 1451 (2000).
13. Y. Shapira, S. Foner, N. F. Oliveira et al., Phys. Rev. B **10**, 4765 (1974).
14. А. С. Борухович, Н. И. Игнатьева, А. И. Галяс и др., Письма в ЖЭТФ **84**, 592 (2006).
15. Н. И. Солин, Н. М. Чеботаев, ФТТ **39**, 848 (1997).
16. Л. И. Королева, Р. В. Демин, Д. Варчевский и др., Письма в ЖЭТФ **72**, 813 (2000).
17. Y. Zhaorong, T. Shun, C. Zhiwen et al., Phys. Rev. B **62**, 13872 (2000).
18. P. Chen and Y. W. Du, J. Phys. Soc. Jpn. **70**, 209 (2001).
19. P. Chen and Y. W. Du, Matt. Lett. **52**, 255 (2002).
20. Г. А. Петраковский, Л. И. Рябинкина, Д. А. Великанов и др., ФТТ **41**, 1660 (1999).
21. Г. А. Петраковский, Л. И. Рябинкина, Г. М. Абрамова и др., Письма в ЖЭТФ **69**, 895 (1999); Письма в ЖЭТФ **72**, 99 (2000).
22. Г. В. Лосева, Л. И. Рябинкина, А. А. Смык, ФТТ **28**, 596 (1986).
23. Г. А. Петраковский, Л. И. Рябинкина, Г. М. Абрамова и др., Изв. РАН, сер. физ. **66**, 856 (2002).
24. Г. В. Лосева, Л. И. Рябинкина, А. Д. Балаев, ФТТ **40**, 276 (1998).
25. Л. И. Рябинкина, Г. М. Абрамова, О. Б. Романова и др., ФТТ **46**, 1038 (2004).
26. Дж. Гуденаф, *Магнетизм и химическая связь*, Металлургия, Москва (1968), с. 325.
27. С. С. Аплеснин, Л. И. Рябинкина, Г. М. Абрамова и др., ФТТ **46**, 2000 (2004).
28. R. Tappero, P. Wolfers, and A. Lichanot, Chem. Phys. Lett. **33**, 449 (2001).
29. H. N. Heikens, C. F. van Bruggen, and C. Haas, J. Phys. Chem. Soc. **39**, 833 (1978).
30. S. S. Aplesnin, L. I. Ryabinkina, G. M. Abramova et al., Phys. Rev. B **71**, 125204 (2005).
31. Д. Воган, Дж. Крейг, *Химия сульфидных материалов*, Мир, Москва (1981), с. 575.
32. З. Метфессель, Д. Маттис, *Магнитные полупроводники*, Мир, Москва (1972), с. 405.
33. Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос, *Электронные свойства легированных полупроводников*, Наука, Москва (1979), с. 416.
34. L. I. Ryabinkina, O. B. Romanova, G. A. Petrakovskii et al., Phys. Met. Metallog. **99**, S77 (2005).
35. P. Burlet, Le titre de docteur es sciences physiques, De L'Université de Grenoble (1968).
36. Л. И. Рябинкина, О. Б. Романова, Г. А. Петраковский и др., в сб.: *Докл. междунар. конф. по физике твердого тела*, БГУ, Минск (2005), с. 194.
37. Р. Уайт, *Квантовая теория магнетизма*, Мир, Москва (1985), с. 85.
38. Э. Л. Нагаев, *Магнетики со сложными обменными взаимодействиями*, Наука, Москва (1988), с. 232.