

УДК 537.311:537.638.214

С. С. АПЛЕСНИН¹, О. Ф. ДЕМИДЕНКО², Г. И. МАКОВЕЦКИЙ²,
О. Б. РОМАНОВА¹, Л. И. РЯБИНКИНА¹, К. И. ЯНУШКЕВИЧ²**МАГНИТОСОПРОТИВЛЕНИЕ И ЭФФЕКТ ХОЛЛА
В ТВЕРДОМ РАСТВОРЕ $Mn_{0,55}V_{0,45}S$** ¹Институт физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения РАН (Красноярск, Россия)²Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению

(Поступила в редакцию 03.12.2014)

Введение. Катионное замещение в твердых растворах создает условия для синтеза веществ, в которых реализуются новые сочетания электрических и магнитных свойств. Такой подход к синтезу новых материалов позволяет изучать закономерности изменения механизмов проводимости и магнитных свойств в зависимости от концентрации и типа замещающего элемента [1–7]. Синтез новых материалов на основе неупорядоченных полупроводниковых систем, обладающих переходом металл–диэлектрик и эффектом магнитосопротивления, а также изучение особенностей их магнитных и электрических свойств представляют интерес для технологов электронной промышленности [4, 5]. Практическая важность синтеза веществ с такими свойствами заключается в расширении класса магнитных полупроводниковых материалов, которые обладают магниторезистивными эффектами, перспективными для использования в устройствах микроэлектроники [7, 8]. В твердых растворах сульфидов на основе антиферромагнитного полупроводника α -MnS с границентрированной кубической решеткой пространственной группы $Fm\bar{3}m$ эффект магнитосопротивления обнаружен при катионном замещении и другими $3d$ -элементами $Mn_{1-x}Me_xS$ (Me-Cr, Fe, Co) [1–3]. В отличие от халькогенидов европия и оксидных соединений марганца, у которых магниторезистивный эффект наблюдается только в области температуры Кюри, в сульфидах $3d$ -металлов отрицательный магниторезистивный эффект имеет место в достаточно широкой области температур и возрастает с понижением температуры. Например, в системе $Mn_{1-x}Fe_xS$ для состава $x = 0,29$ величина эффекта составляет $\delta_H \sim 83\%$ при 160 К и индукции $B = 1,0$ Тл и $\delta_H \sim 450\%$ при 50 К в магнитном поле $B = 3,0$ Тл [1]. В совокупности все это обуславливает актуальность задач эксперимента данной работы, целью которой является изучение особенностей магниторезистивного эффекта и эффекта Холла в твердом растворе состава $Mn_{0,55}V_{0,45}S$.

Объект и образцы для эксперимента. Выбор объекта для исследований обусловлен результатами изучения температурных зависимостей изменения параметра элементарной кристаллической ячейки, удельной магнитной восприимчивости и удельной электропроводности состава $Mn_{0,55}V_{0,45}S$, указывающими на неординарное изменение этих характеристик в диапазоне температур 80–300 К [9–11]. Во-первых, выявлено, что элементарная кубическая кристаллическая ячейка пространственной группы $Fm\bar{3}m$ деформирована за счет ромбоэдрических искажений. Во-вторых, аномалия электрической проводимости находится в температурной области состояния Ферми-стекла и сопровождается изменениями в кристаллической структуре. В-третьих, в области температуры аномалии удельного электрического сопротивления наблюдается отклонение от закона Кюри – Вейсса температурной зависимости обратной магнитной восприимчивости $1/\chi = f(T)$. В-четвертых, фазовые переходы «магнитный порядок–магнитный беспорядок» и «полупроводник–полуметалл» в $Mn_{0,55}V_{0,45}S$ имеют место при разных температурах ($T_N \sim 130$ К, $T_{tr} \sim 180$ К).

Образцы твердого раствора $x = 0,45$ системы $Mn_{1-x}V_xS$ синтезированы на основе порошков химически чистых элементов V, Mn и S в вакууме методом реакций в твердой фазе с последующим отжигом [9]. Также в работе [9] было установлено, что твердый раствор $Mn_{0,55}V_{0,45}S$ обладает полупроводниковым типом проводимости с энергией активации $\Delta E \sim 0,02$ эВ и при температурах ниже 100 К и выше 200 К обладает практически безактивационным типом проводимости.

Методика эксперимента. Измерения электрических свойств выполнены четырехзондовым методом в интервале температур 80–300 К на образцах в форме параллелепипеда. Магниторезистивный эффект исследован в магнитных полях с индукцией B до 2,1 Тл. Эффект Холла в магнитных полях $B = 0,5$, $B = 1,0$ и $B = 1,5$ Тл на образцах твердого раствора $Mn_{0,55}V_{0,45}S$ изучен стандартным методом в интервале температур 80–300 К. Измерения ЭДС Холла проводились при двух направлениях поля и тока в образце.

Результаты эксперимента и их обсуждение. Результаты эксперимента по изучению магниторезистивных свойств сульфида $Mn_{0,55}V_{0,45}S$ представлены на рис. 1. Выявлена зависимость изменения величины и знака эффекта магнитосопротивления ($\delta_H = (\rho_H - \rho_0) / \rho_0$) от величины индукции магнитного поля. Установлено, что в магнитном поле с индукцией $B = 0,5$ Тл магниторезистивный эффект невелик ($\delta_H \sim 2\%$) и положителен в диапазоне температур исследования. В магнитном поле $B = 1,0$ Тл магниторезистивный эффект в интервале температур 100–180 К отрицателен и достигает своего наибольшего значения ($\delta_H \sim -5\%$). Увеличение магнитной индукции до значений $B = 1,5$ и $B = 2,1$ Тл приводит к уменьшению магниторезистивного эффекта до $\delta_H \sim -2\%$ и сужению температурного интервала его существования в области отрицательных значений. В диапазонах температур $T < 100$ и $T > 200$ К магниторезистивный эффект имеет положительные значения при всех значениях магнитных полей, используемых в данном эксперименте (см. рис. 1).

На рис. 2 показаны температурные зависимости коэффициента Холла (R_H), концентрации носителей заряда (n) и их подвижности (μ) в магнитных полях с индукцией 5, 10 и 15 Тл. Коэффициент Холла во всей области температур и значений магнитных полей для состава $Mn_{0,55}V_{0,45}S$ имеет

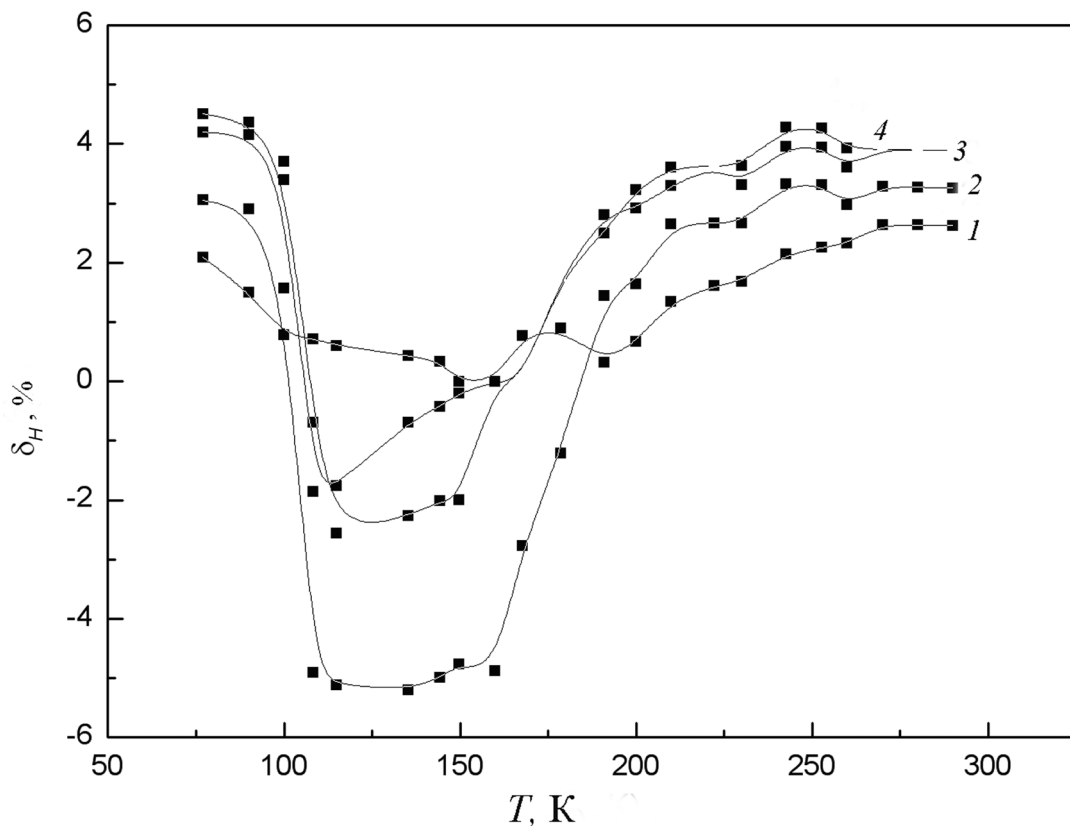


Рис. 1. Температурные зависимости магнитосопротивления δ_H состава $Mn_{0,55}V_{0,45}S$ в полях с индукцией $B = 0,5$ Тл (1); $B = 1,0$ Тл (2); $B = 1,5$ Тл (3); $B = 2,1$ Тл (4)

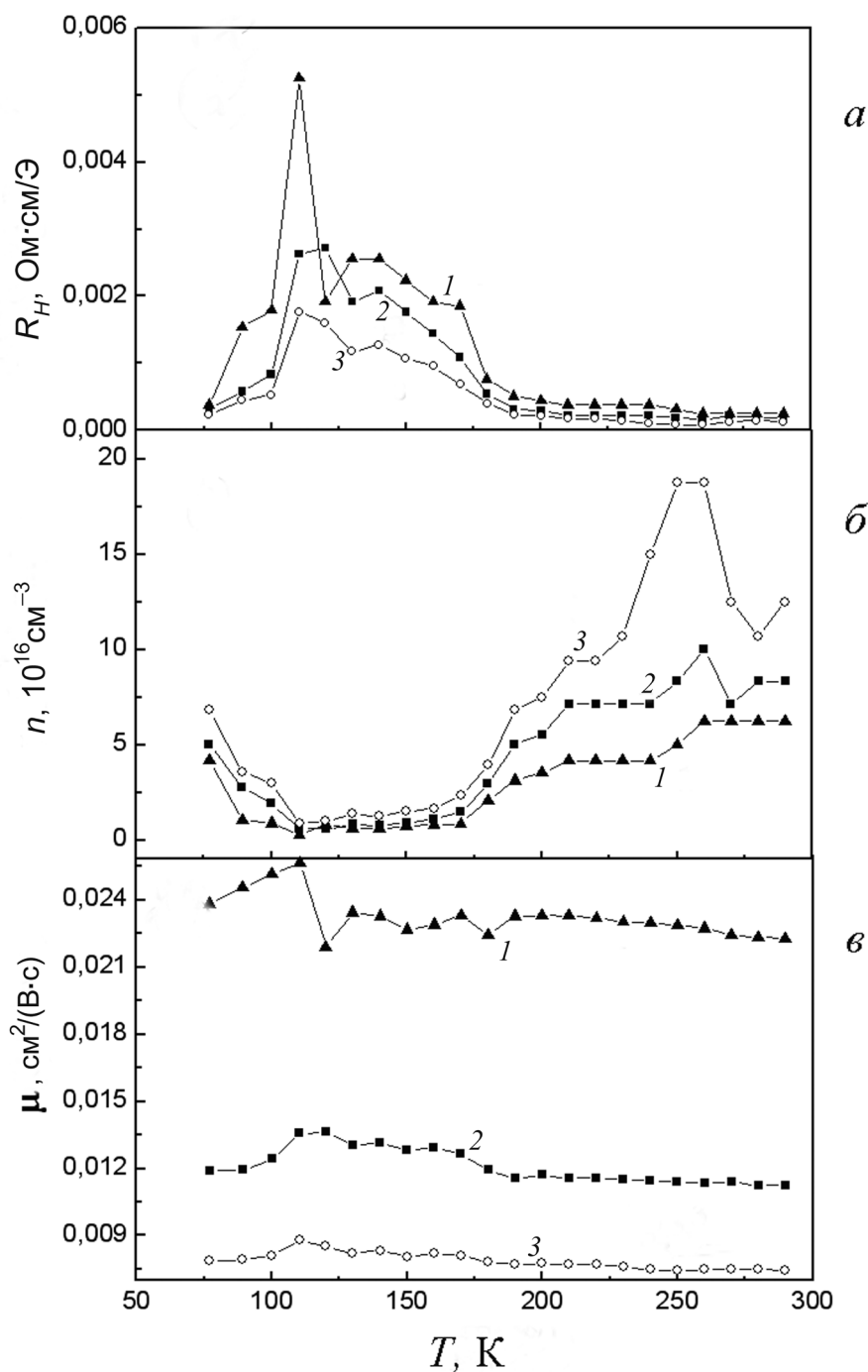


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента Холла R_H (а), концентрации носителей заряда n (б) и их подвижности μ (в) состава $\text{Mn}_{0,55}\text{V}_{0,45}\text{S}$ в магнитных полях с индукцией $B = 0,5$ Тл (1); $B = 1,0$ Тл (2); $B = 1,5$ Тл (3)

положительные значения, что однозначно указывает на p -тип носителей заряда в исследуемом твердом растворе. В диапазоне температур 180–300 К (область положительного магниторезистивного эффекта) величина R_H слабо зависит от температуры и магнитного поля. При понижении температуры величина коэффициента Холла R_H возрастает и в области температур отрицательных значений магниторезистивного эффекта достигает наибольших значений. Из температурных зависимостей (см. рис. 2) следует, что величина R_H уменьшается с изменением магнитной индукции от 0,5 до 1,5 Тл. Концентрация носителей заряда (n) минимальна в области температур магниторезистивного эффекта и изменяется незначительно в интервале температур 110–180 К, возрастая с понижением температуры от $T < 110$ К и с ее повышением от $T > 180$ К. При увеличении индукции магнитного

поля концентрация носителей возрастает, но при этом ее величина $n \sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ на порядок ниже концентрации носителей заряда в $\alpha\text{-MnS}$ [13]. Подвижность носителей (μ) незначительно возрастает с понижением температуры, достигая наибольшего значения вблизи $T \sim 110 \text{ К}$. Увеличение магнитной индукции приводит к уменьшению значений величины подвижности носителей заряда. При температурах, близких к комнатным, подвижность носителей заряда имеет величину $\mu = 0,006 \text{ см}^2/\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$. Это значение на порядок меньше подвижности носителей заряда в моносульфиде марганца $\alpha\text{-MnS}$ при таких же температурах [13]. Уменьшение удельного электрического сопротивления при увеличении магнитного поля, в соответствии с зависимостью $\rho = 1/en\mu$, обусловлено увеличением концентрации носителей заряда.

Имеющиеся экспериментальные результаты особенностей температурных зависимостей удельной магнитной восприимчивости и расчеты магнитной фазовой диаграммы позволили ранее сделать вывод о наличии магнитной неоднородности в магнитном упорядочении твердых растворов системы $\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$ [9–12]. Магнитная фазовая диаграмма системы $\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$, построенная на основе результатов эксперимента и расчетов методом Монте-Карло, включает антиферромагнитное упорядочение дальнего и ближнего порядка в гранецентрированной кубической решетке и антиасперромагнитное состояние (неколлинеарная антиферромагнитная структура, обусловленная образованием фрустрированных связей) [9, 12]. Твердый раствор $\text{Mn}_{0,55}\text{V}_{0,45}\text{S}$ содержит антиасперромагнитную составляющую магнитного упорядочения в области температур $T < T_N$. Характерной особенностью такого магнитного упорядочения является то, что существует набор плоскостей, перпендикулярных диагонали куба, в которых спины упорядочены ферромагнитно, но так, что спины соседних плоскостей антипараллельны. В работе [10] измерениями электронного парамагнитного резонанса убедительно показано существование кластеров в твердом растворе $\text{Mn}_{0,55}\text{V}_{0,45}\text{S}$ ниже температуры Нееля. Результаты изучения свойств состава $\text{Mn}_{0,55}\text{V}_{0,45}\text{S}$ достаточно хорошо согласуются с моделью, предложенной в работе [5]. Согласно этой модели, в антиферромагнитной матрице могут иметь место ферромагнитные области (ферроны), в которых сосредоточены электроны проводимости, стремящиеся установить ферромагнитное упорядочение. Радиус этих областей составляет несколько постоянных элементарной ячейки. Ферромагнитные области таких размеров слабо взаимодействуют с антиферромагнитной матрицей. При $T > T_N$ ферроны разрушаются, в твердом растворе $\text{Mn}_{0,55}\text{V}_{0,45}\text{S}$ носители тока делокализуются, что соответственно отражается на восприимчивости, имеющей при $T \sim 180 \text{ К}$ слабый излом, и $1/\chi$ хорошо аппроксимируется законом Кюри – Вейсса с парамагнитной температурой $\Theta = -570 \text{ К}$. Это согласуется и с результатами изучения эффекта Холла. При $T > T_N$ выявлено увеличение концентрации

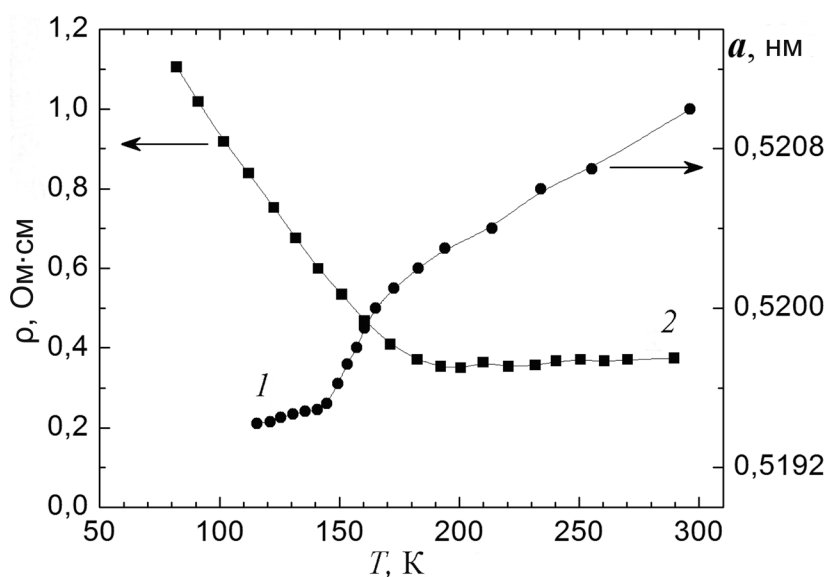


Рис. 3. Температурные зависимости параметра a элементарной кристаллической ячейки гранецентрированной кубической структуры (1) и удельного электросопротивления ρ твердого раствора $\text{Mn}_{0,55}\text{V}_{0,45}\text{S}$ (2)

носителей заряда (см. рис. 2, б). Аномальное изменение величины параметра $a = f(T)$ (рис. 3), при наличии ромбоэдрических искажений в элементарной кубической ячейке и уменьшении объема гранцентрированной кубической решетки в области 150 К приводит к увеличению плотности вещества, что является наиболее вероятной причиной наличия отрицательных значений δ_H . В диапазоне температур существования этого эффекта в твердом растворе $\text{Mn}_{0,55}\text{V}_{0,45}\text{S}$ имеет место и фазовое превращение типа «полупроводник–полуметалл» (см. рис. 3), поэтому допустимо предположение, что одним из возможных механизмов эффекта магнитосопротивления в твердом растворе $\text{Mn}_{0,55}\text{V}_{0,45}\text{S}$ может быть магнитное и электронное разделение фаз, по сути близкое к теории протекания в сильнолегированных полупроводниках [14].

Работа поддержана грантом РФФИ – БРФФИ № 12-02-90004 Бел_a и проектом БРФФИ – РФФИ № Ф12Р-060.

Литература

1. Петраковский Г. А., Рябинкина Л. И., Абрамова Г. М. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1999. Т. 69. С. 895; Петраковский Г. А., Рябинкина Л. И., Абрамова Г. М. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2000. Т. 72. С. 99.
2. Рябинкина Л. И., Романова О. Б., Аплеснин С. С. // Изв. РАН. Сер. физ. 2008. Т. 8. С. 1115.
3. Аплеснин С. С., Рябинкина Л. И., Романова О. Б. и др. // ЖЭТФ. 2008. Т. 133. С. 875.
4. Мотт Н. Ф. Переходы металл–изолятор. М., 1979.
5. Нагаев Э. Л. // УФН. 1996. Т. 166. С. 833.
6. Petrakovskii G. A., Loseva G. V., Ryabinkina L. I., Aplesnin S. S. // JMMM. 1995. Vol. 147. P. 140–144.
7. Ведяев А. В. // УФН. 2002. Т. 172. С. 1458.
8. Аплеснин С. С. Основы спинтроники. Красноярск, 2007.
9. Петраковский Г. А., Лосева Г. В., Рябинкина Л. И. и др. // ФТТ. 1996. № 38. С. 2131.
10. Лосева Г. В., Рябинкина Л. И., Аплеснин С. С. и др. // ФТТ. 1997. № 39. С. 1428.
11. Burllet P. Le titre de docteur es-sciences physiques. Universite de Grenoble, 1968.
12. Янушкевич К. И. Твердые растворы монохалькогенидов 3d-металлов. Минск, 2009.
13. Heikens H. H., Wiegers G. A., Brugger C. F. van // Solid State Commun. 1977. Vol. 24. P. 205.
14. Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М., 1979.

S. S. APLESNIN, O. F. DEMIDENKO, G. I. MAKOVETSKII, O. B. ROMANOVA,
L. I. RYABINKINA, K. I. YANUSHKEVICH

MAGNETORESISTANCE AND HALL EFFECT IN $\text{Mn}_{0,55}\text{V}_{0,45}\text{S}$ SOLID SOLUTION

Summary

In the 80–300 K temperature range and magnetic fields with induction of up to 2.1 T are studied the characteristics of magnetoresistive properties and Hall effect of $\text{Mn}_{0,55}\text{V}_{0,45}\text{S}$ solid solution. It was found that the $\text{Mn}_{0,55}\text{V}_{0,45}\text{S}$ composition is a semiconductor with high p -type carrier concentration and low values of their mobility; a magnetoresistive effect is observed; solid solution has a noncollinear antiferromagnetic structure at temperatures ranges $T < T_N = 130$ K; in the vicinity of the temperature $T = 180$ K in $\text{Mn}_{0,55}\text{V}_{0,45}\text{S}$ there is a phase transition of semiconductor-semimetal type due to delocalization of charge carriers and the formation of micro areas with ferromagnetic ordering in an antiferromagnetic matrix. Magnetoresistive effect in this case, most likely is due to the magnetic inhomogeneity and can be interpreted in the framework of the electronic and magnetic phase separation consistent with the theory of current flow in heavily doped semiconductors.