

ВЛИЯНИЕ АНИОННОГО ЗАМЕЩЕНИЯ НА МАГНИТОРЕЗИСТИВНЫЕ СВОЙСТВА ХАЛЬКОГЕНИДОВ МАРГАНЦА

А. М. Харьков, М. Н. Ситников, А. Н. Масюгин

Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева
Российская Федерация, 660037, г. Красноярск, просп. им. газ. «Красноярский рабочий», 31
E-mail: khark.anton@mail.ru

Описаны материалы на основе твердых растворов $Gd_xMn_{1-x}S$ и $Gd_xMn_{1-x}Se$ с концентрацией $x = 0,2$, которые в перспективе могут использоваться в качестве сенсоров, датчиков, устройств записи-считывания информации. Проведены исследования магниторезистивных свойств твердых растворов $Gd_{0,2}Mn_{0,8}S$ и $Gd_{0,2}Mn_{0,8}Se$ в нулевом и магнитном поле 13 кЭ в интервале температур 80–500 К.

В сульфиде марганца $Gd_xMn_{1-x}S$ наблюдается смена знака магнитосопротивления с положительного на отрицательный и его максимум в области перехода в магнитоупорядоченное состояние. Найден минимум при $T = 325$ К, в магнитном поле сопротивление также возрастает, а минимум в его температурной зависимости смещается в сторону высоких температур до $T = 380$ К. Магнитосопротивление меняет знак с ростом температуры с положительного на отрицательный при $T = 320$ К и исчезает при $T = 475$ К.

В сульфиде марганца $Gd_xMn_{1-x}Se$ наблюдается отрицательное магнитосопротивление ниже комнатных температур и гистерезис вольт-амперных характеристик. В магнитном поле гистерезис уменьшается. Установлена смена знака магнитосопротивления с ростом температуры. Магнитосопротивление $\delta = (\rho(H) - \rho(0)) / \rho(0)$ в $Gd_xMn_{1-x}Se$ с концентрацией замещения $x = 0,2$ меняет знак с ростом температуры при $T = 320$ К. При этой температуре наблюдается широкий гистерезис вольт-амперной характеристики.

Синтез новых халькогенидных соединений при катионном замещении марганца гадолинием в системах MnS и $MnSe$ позволит выяснить влияние анионной системы в результате исследования его магниторезистивных свойств с концентрацией в области протекания ионов гадолиния по решетке $x = 0,2$.

Экспериментальные данные объясняются в модели орбитального упорядочения и спин-орбитального взаимодействия.

Ключевые слова: твердые растворы, электросопротивление, магнитосопротивление, вольт-амперные характеристики, магниторезистивный эффект.

Siberian Journal of Science and Technology. 2017, Vol. 18, No. 2, P. 433–440

INFLUENCE OF ANIONIC SUBSTITUTION ON THE MAGNETIC-RESISTANCE PROPERTIES OF THE MANGANESE CHALKOGENIDES

A. M. Kharkov, M. N. Sitnikov, A. N. Masyugin

Reshetnev Siberian State University of Science and Technology
31, Krasnoyarsky Rabochy Av., Krasnoyarsk, 660037, Russian Federation
E-mail: khark.anton@mail.ru

The paper describes the materials on the basis of solid solutions $Gd_xMn_{1-x}S$ and $Gd_xMn_{1-x}Se$ with concentration $x = 0.2$, which could potentially be used as sensors, sensor devices, read-write information. The magnetoresistive properties of $Gd_{0,2}Mn_{0,8}S$ and $Gd_{0,2}Mn_{0,8}Se$ solid solutions in a zero and magnetic field of 13 kOe in the temperature range 80–500 K were studied.

In manganese sulphides $Gd_xMn_{1-x}S$, the sign of the magnetoresistance changes from positive to negative and its maximum in the region of transition to the magnetically ordered state. The minimum is found at $T = 325$ K, and in the magnetic field the resistance also increases, and the minimum in its temperature dependence shifts toward high temperatures to $T = 380$ K. The magnetoresistance changes sign with increasing temperature from positive to negative at $T = 320$ K and disappears at $T = 475$ K.

In manganese sulfides $Gd_xMn_{1-x}Se$, a negative magnetoresistance is observed below room temperature and a hysteresis of the current-voltage characteristics. In a magnetic field the hysteresis decreases. The change of the sign magnetoresistance with increasing temperature is established. The magnetoresistance $\delta = (\rho(H) - \rho(0)) / \rho(0)$ in $Gd_xMn_{1-x}Se$ with replacement concentration $x = 0.2$ changes sign with increasing temperature at $T = 320$ K. At this temperature, a wide hysteresis of the current-voltage characteristic is observed.

The synthesis of new chalcogenide compounds in the cationic substitution of manganese by gadolinium in the MnS and MnSe systems will make it possible to clarify the effect of the anion system, as a result of studying its magnetoresistive properties with a concentration in the gadolinium ion flux region along the $x = 0.2$ lattice.

The experimental data are explained in the model of the orbital ordering and spin-orbit interaction.

Keywords: solid solutions, electrical resistivity, magnetoresistance, current-voltage characteristics, magnetoresistive effect.

Введение. В качестве перспективных материалов для элементной базы микроэлектроники и спинтроники могут быть использованы твердые растворы на основе сульфидов и селенидов марганца, замещенных редкоземельными элементами из группы лантаноидов, таких как гадолий (Gd). В результате это приведет к повышению эксплуатационных характеристик изделий и расширению спектра их функционального назначения в аэрокосмической отрасли.

Материалы на основе твердых растворов $Gd_xMn_{1-x}S$ и $Gd_xMn_{1-x}Se$ ($x = 0,2$) в перспективе могут использоваться в качестве сенсоров, датчиков, устройств записывания информации [1].

Принцип работы спинтронных устройств основан на эффекте магнитосопротивления. Халькогениды переходных металлов и их твердые растворы оказались хорошими модельными объектами для изучения этого эффекта. Исследования моносulfида марганца и синтезированных на его основе твердых растворов с катионом замещением $3d$ -элементами (Fe, Cr, Co и т. д.) [2] и $4f$ -элементами (Gd, Yb, Sm и т. д.) [3] обнаружили эффект магнитосопротивления и переход «металл–диэлектрик» при изменении концентрации замещения, магнитного поля и температуры.

Магнитосопротивление твердых растворов $Gd_xMn_{1-x}S$ и $Gd_xMn_{1-x}Se$ ($x = 0,2$) в парамагнитной области может быть обусловлено наличием вырожденных орбитальных состояний электрона и сильных электронных корреляций. В зависимости от степени заполнения орбиталей могут индуцироваться различные типы орбитальных состояний электронов, включая несоизмерные состояния. Орбитальный порядок может сопровождаться искажением решетки, ян-теллеровским искажением, вызванными связью между электронами и решеткой [4].

На основе спин-зависимого электронного транспорта создаются устройства в спинтронике. Магнитное поле действует на магнитное состояние многослойной наноструктуры и управляет током в результате магниторезистивного эффекта. Особое внимание исследователей уделяется манганитам [5] в связи с возможностью образования в них разного типа неоднородных зарядовых и спиновых состояний, таких как решеточные и магнитные поляроны, капельные и страйповые структуры и т. д. Аналогичные явления характерны для многих сильно коррелированных систем. Фазовое расслоение, возникающее при легировании, может привести к аномалиям кинетических свойств в результате изменения вокруг такой области локального электронного окружения отдельными носителями заряда. При этом подобным областям выгодно находиться как можно дальше друг от друга для минимизации кулоновской энергии [6].

Магнитосопротивление в парамагнитной области может быть обусловлено существованием вырожденных орбитальных состояний электрона и сильных электронных корреляций. Особенно вблизи полного заполнения орбитальное вырождение может индуцировать дальний орбитальный порядок, для которого вероятность найти электрон на одной из орбиталей зависит от типа решетки и орбитали. Орбитальный порядок может сопровождаться искажением решетки, ян-теллеровским искажением, вызванным взаимодействием между электронами и решеткой. Вместе с тем орбитально упорядоченное состояние может быть энергетически выгодным и без искажения решетки [4].

При высоком уровне допирования может возникнуть орбитально неупорядоченное состояние, которое энергетически выгодно по сравнению с антиферроорбитальным упорядочением из-за понижения кинетической энергии. Аналогично неупорядоченным спиновым системам, когда в парамагнитной области существуют ферромагнитные поляроны в области высоких температур, вклад в кинетические свойства таких систем дают орбитальные поляроны. Форма орбитальных поляронов зависит от конфигурации электронных орбиталей. Они могут принимать форму диска или цепочки в зависимости от соотношения обменного взаимодействия между псевдоорбитальными моментами и интегралами перескока [7]. В магнитном поле при учете фазы электрона энергия орбитального полярона в форме диска будет иметь меньшее значение, чем в случае цепочки. При наличии орбитального магнитного момента, например у электронов в t_{2g} -состояниях, орбитальные поляроны обладают магнитным моментом. В этом случае энергия орбитального полярона зависит от направления и величины внешнего магнитного поля. В результате возможен магниторезистивный эффект в отсутствие статических деформаций решетки.

В сульфиде марганца (MnS) орбитальное вырождение может возникнуть при электронном допировании в результате замещения двухвалентного иона марганца трехвалентными редкоземельными $4f$ -элементами, например ионами гадолия в металлическом соединении GdS [8] с кристаллической и магнитной структурами, аналогичными MnS. Из-за сильных электронных корреляций в MnS существует щель с энергией 2,5 эВ. Взаимодействие электронов в $5d$ -зоне с $4f$ -электронами при определенных параметрах уменьшает кинетическую энергию электрона и способствует формированию орбитального упорядочения на ионах гадолия в t_{2g} -подсистеме. Внутриаомное и междуатомное спин-орбитальное взаимодействие, которое может усиливаться электрон-фононным взаимодействием, индуцирует расщепление спектра электронных возбуждений по спину.

В сульфидах марганца $Gd_xMn_{1-x}S$ найдена смена знака магнитосопротивления с положительного на отрицательный и его максимум в области перехода в магнитоупорядоченное состояние для двух составов вблизи концентрации протекания $x_c = 0,16$. Установлен рост диэлектрической проницаемости, а также магнитоёмкостный эффект. В селениде марганца при анионном замещении обнаружено отрицательное магнитосопротивление выше температуры Нееля до комнатных температур. В связи с этим синтез нового халькогенидного соединения при катионном замещении марганца гадолинием в системе $MnSe$ позволит выяснить влияние анионной системы в результате исследования его магниторезистивных свойств с концентрацией в области протекания ионов гадолиния по решетке $x = 0,2$ [9].

Исходный моноселенид марганца является антиферромагнитным полупроводником p -типа, имеет структуру ГЦК-решетки с кубической элементарной ячейкой. Результаты комплексных исследований электрических и оптических свойств показали, что для $MnSe$ ширина запрещенной зоны может иметь величину $E_g = 2,3$ эВ. При охлаждении и нагревании $MnSe$ в температурном поведении сопротивления наблюдается гистерезис в температурном интервале $125\text{ K} < T < 260\text{ K}$, обусловленный сосуществованием кубической и гексагональной модификаций. Температура магнитного фазового перехода, определенная по данным нейтронографических исследований, для $MnSe$ в кубической модификации равна $T_N = 135\text{ K}$, а в гексагональной фазе $NiAs$ она совпадает с температурой структурного перехода $T_c = 272\text{ K}$. В $MnSe$ сопротивление падает с ростом внешнего магнитного поля [10].

Селенид гадолиния – перспективный и широкоприменяемый материал в производстве радиоизотопных источников энергии. Соединение $GdSe$ обнаруживает металлический тип проводимости, при низких температурах (50 K) переходит в магнитоупорядоченное состояние антиферромагнитного типа [11], кристаллизуется в кубической структуре типа $NaCl$ с па-

раметром элементарной ячейки $0,5775\text{ нм}$. Замещение катионов марганца ионами редкоземельных элементов приводит к электронному допированию и образованию дополнительных обменных ферромагнитных взаимодействий между ионами марганца в результате кинетического s - d -взаимодействия. Ожидаются изменения магнитной структуры и усиление ферромагнитных свойств, изменение типа проводимости, носителей тока и обнаружение магниторезистивного эффекта.

Цель данной работы – выяснить влияние анионного замещения на магниторезистивные свойства халькогенидов марганца $Gd_xMn_{1-x}S$ и $Gd_xMn_{1-x}Se$ ($x = 0,2$).

Экспериментальные результаты и их обсуждение для $Gd_{0,2}Mn_{0,8}S$. Синтез твердых растворов $Gd_xMn_{1-x}S$ и их рентгеноструктурный анализ подробно описаны в работе [12]. Путем магнитных и калориметрических измерений [13] установлено уменьшение температуры магнитного фазового перехода от $T = 150\text{ K}$ до $T(x = 0,2) = 120\text{ K}$ и определена критическая концентрация, при которой исчезает дальний магнитный порядок и образуется спиновое стекло ($x_c = 0,23$). Измерение сопротивления было проведено четырехзондовым методом в магнитном поле $H = 8\text{ кЭ}$, направленном перпендикулярно направлению тока, для состава с $x = 0,2$ в области температур $100\text{ K} < T < 550\text{ K}$.

Если в интервале температур $100\text{ K} < T < 500\text{ K}$ концентрация ионов гадолиния превышает концентрацию протекания $x_c = 0,16$, в твердом растворе $Gd_xMn_{1-x}S$ сопротивление меняется в пределах одного порядка и имеет минимум при $T = 325\text{ K}$ (рис. 1). В магнитном поле сопротивление также возрастает, а минимум в его температурной зависимости смещается в сторону высоких температур до $T = 380\text{ K}$. Магнитосопротивление, приведенное на рис. 1, б, меняет знак с ростом температуры с положительного на отрицательный при $T = 320\text{ K}$ и исчезает при $T = 475\text{ K}$. Аномалия в температурной зависимости магнитосопротивления наблюдается вблизи концентрации протекания при $T \sim 210\text{ K}$.

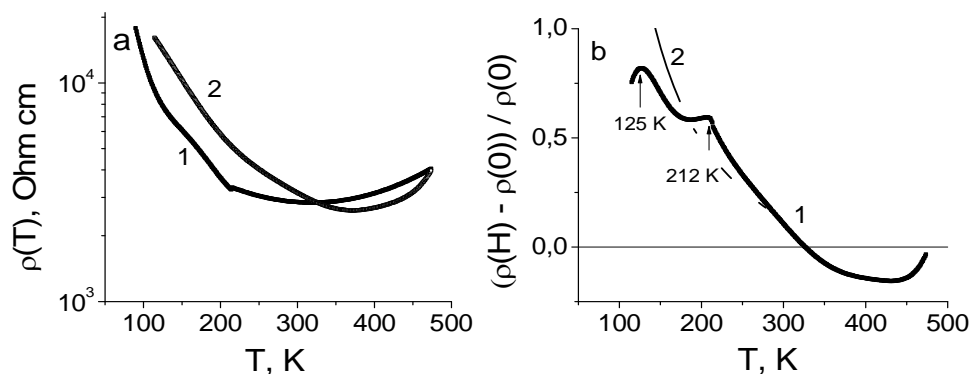


Рис. 1. Удельное электросопротивление $Gd_{0,2}Mn_{0,8}S$ (а): 1 – без магнитного поля; 2 – в поле $H = 8\text{ кЭ}$. Температурные зависимости сопротивления $(\rho(H) - \rho(0)) / \rho(0)$ в магнитном поле (б): 1 – эксперимент; 2 – теоретические расчеты функции (1) с параметрами $T_c = 500\text{ K}$, $T_{c,Mn} = 420\text{ K}$, $T_{c,Gd} = 320\text{ K}$

Fig. 1. (a) – Electrical resistivity $Gd_{0,2}Mn_{0,8}S$ without geomagnetic field (1) and in the field $H = 8\text{ кЭ}$ (2). (b) – temperature dependence of resistance $(\rho(H) - \rho(0)) / \rho(0)$ in the geomagnetic field: (1) – experimental procedure, (2) – theoretical evaluation of functional relation (1) with parameters $T_c = 500\text{ K}$, $T_{c,Mn} = 420\text{ K}$, $T_{c,Gd} = 320\text{ K}$

Ниже 250 К решетка начинает сжиматься, и сопротивление увеличивается. Возможно, это связано со структурными искажениями кристаллической решетки. Максимум магнитосопротивления наблюдается в области перехода в магнитоупорядоченное состояние и асимптотически исчезает при понижении температуры. Одна из возможных причин этого максимума связана с фазовым расслоением и образованием ферронов в антиферромагнитной матрице, что объясняет рост магнитной восприимчивости при понижении температуры. Магнитосопротивление обнаруживается также и на вольт-амперных характеристиках, измеренных при комнатной температуре без поля и в магнитном поле $H = 8$ кЭ (рис. 2). С ростом тока магнитосопротивление проходит через максимум и при токе в 1 мА и электрическом напряжении около 1 В резко уменьшается.

Для объяснения экспериментальных результатов предположим, что электрон с иона гадолиния туннелирует в $3d$ -зону ближайших ионов марганца и на ионах марганца и гадолиния возникает орбитальное упорядочение. Спин-орбитальное взаимодействие в марганцевой подсистеме обусловлено электронным допированием и снятием вырождения в t_{2g} -подзоне за счет внутриатомного взаимодействия. Изменение симметрии электронной плотности на катионе модифицирует фононные моды колебаний октаэдра, расщепление которых вблизи границы зоны Бриллюэна приводит к изменению величин диэлектрической проницаемости и к поляризации областей в окрестности интерфейса ионов Mn–Gd.

При $x = 0,2$ ионы гадолиния протекают по решетке. В этом случае можно выделить две подсистемы марганца и гадолиния, которые в области интерфейса Mn–Gd имеют поляризационные заряды с векторами поляризаций P_1, P_2 , связанными между собой через орбитальные степени свободы электрона, $M_L[P_1, P_2]$. В результате существуют две вырожденные спирали с правым и левым вращением с направлениями орбитального момента, отличающимися по знаку. Магнит-

ное поле снимает вырождение по направлению вектора поляризации ($M_L[P_1, P_2]$ и $-M_L[P_2, P_1]$) и увеличивает результирующее электрическое поле в образце. В итоге дно зоны проводимости смещается относительно химпотенциала. Таким образом, изменение сопротивления в магнитном поле можно записать в виде

$$\frac{\rho(H) - \rho(0)}{\rho(0)} = \exp\left(\frac{M_L[P_1, P_2] \Delta E}{M_{0L} P_0^2 k_B T}\right) - 1 = \exp\left[\left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{0,3} PP \frac{\Delta E}{k_B T}\right] - 1, \quad (1)$$

$$PP = (1 - T/T_{c,Mn})^{0,3},$$

где M_L – орбитальная намагнитченность; P_0 – вектор поляризации; $T_{c,Mn}, T_{c,Gd}$ – критические температуры исчезновения поляризации в марганцевой и гадолиниевой подсистемах; T_c – критическая температура образования орбитального порядка. Экспериментальные данные по магнитосопротивлению, приведенные на рис. 1, удовлетворительно описываются уравнением (1) со следующими параметрами: $T_c = 500$ К, $T_{c,Mn} = 420$ К, $T_{c,Gd} = 320$ К, $\Delta E = 13$ мэВ.

В рамках данной модели также можно описать зависимость магнитосопротивления от напряженности электрического поля, которое стремится повернуть векторы поляризации по полю, а эффективное взаимодействие с орбитальным моментом этому противодействует. В больших полях направления векторов поляризаций совпадают, и связь магнитной и электрической подсистем исчезает. Это можно проиллюстрировать на простой модели с энергией $AM_L[P_1, P_2] + E(P_1 + P_2)$. Для ортогональной конфигурации полей ($H \perp E$) выражение $AM_L(P_{1x}P_{2y} - P_{1y}P_{2x}) + E(P_{1y} + P_{2y})$ имеет минимум при

$$\sin \varphi = -\frac{E}{4M_L P_0 A} + \sqrt{\frac{E^2}{16M_L^2 P_0^2 A^2} + 1}. \quad (2)$$

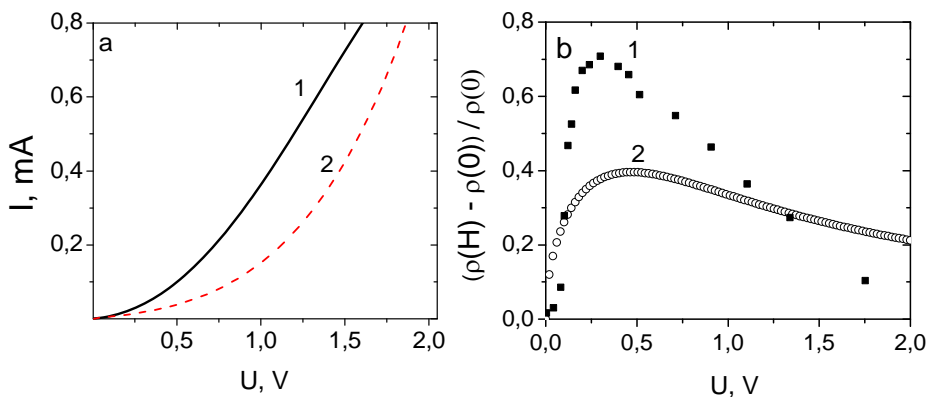


Рис. 2. Зависимость тока от напряжения в магнитных полях $H = 8$ кЭ (1) и $H = 0$ (2) (а); экспериментальная зависимость электросопротивления в магнитном поле $H = 8$ кЭ от электрического напряжения при комнатной температуре для $x = 0,2$ (1) и теоретические расчеты по формуле (2) с параметрами $m_L = 0,06$ А/м, $P_0 = 0,02$ Кл/м², $A = 1000$ м³/(Кл·А) (2) (б)

Fig.2. (a) – Current dependence from voltage pattern in the geomagnetic fields H; (b) – Experimental dependence of electrical resistance in the geomagnetic field $H = 8$ кЭ from electrical voltage at room temperature for $x = 0.2$ (1) and theoretical predictions by formula (2) with parametric variables $m_L = 0.06$ А/м, $P_0 = 0.02$ Кл/м², $A = 1000$ м³/(Кл·А) (2)

Зависимость магнитосопротивления от напряженности электрического поля определяется углом φ :

$$\frac{(\rho(H) - \rho(0))}{\rho(0)} = \exp\left(\sin \varphi \sqrt{1 - \sin^2 \varphi} \frac{\Delta E}{k_B T}\right). \quad (3)$$

В формуле (2) A – параметр взаимодействия между орбитальным моментом и вектором поляризации, $E = U/d$ – напряженность электрического поля. Скос подрешеток векторов поляризации уменьшается с ростом электрического поля. При угле $\pi/2$ магнитосопротивление достигает максимума. При дальнейшем повороте векторов по электрическому полю связь между орбитальным моментом и электрическим диполем уменьшается. Соответственно, падает и магнитосопротивление. Теоретически вычисленная полевая зависимость магнитосопротивления, приведенная на рис. 2, качественно согласуется с экспериментальной.

Экспериментальные результаты и их обсуждение для $Gd_{0,2}Mn_{0,8}Se$. Твердые растворы $Gd_xMn_{1-x}Se$ ($x = 0,2$) получены методом твердофазной реакции, описанной в работе [14], из порошков исходных соединений в вакуумированных кварцевых ампулах в однозонной печи сопротивления.

Определение фазового состава и кристаллической структуры образцов $Gd_xMn_{1-x}Se$ проведено при 300 К на рентгеновской установке ДРОН-3 с использованием CuK_α -излучения. Данные рентгеноструктурного анализа показали, что синтезированные соединения обладают гранецентрированной кубической (ГЦК) структурой типа NaCl, типичной для монселенида марганца. С увеличением степени катионного замещения (x) параметр элементарной ячейки a увеличивается от $a = 0,544$ нм для MnSe до $a = 0,552$ нм для $Gd_{0,2}Mn_{0,8}Se$ в соответствии с возрастанием ионного радиуса замещающего элемента ($r = 0,83$ Å для Mn,

$r = 0,94$ Å для Gd). Исследуемые соединения с концентрацией замещения $x = 0,2$ являются антиферромагнетиками с температурой Нееля (T_N) = 80 К и парамагнитной температурой Θ , имеющей отрицательное значение и убывающей по абсолютной величине относительно исходного соединения (–350 К для $x = 0$ до –86 К для $x = 0,2$), что свидетельствует об увеличении ферромагнитных корреляций с ростом концентрации гадолиния [14]. Усиление ферромагнитных корреляций подтверждается изменениями в поведении удельного электросопротивления и магнитосопротивления.

Измерение удельного электросопротивления было проведено четырехзондовым методом в нулевом и магнитном поле 13 кЭ, направленном перпендикулярно току. Результаты электрических измерений представлены на рис. 3. Поведение температурной зависимости удельного электросопротивления для образца $Gd_{0,2}Mn_{0,8}Se$ указывает на полупроводниковый характер проводимости, аналогично MnSe [10]. По наклону прямолинейной части зависимости $\log(\rho(T))$ определена ширина запрещенной зоны ΔE , которая составляет ~0,3 эВ и в магнитном поле не меняется. Сопротивление образца уменьшается по сравнению с электросопротивлением монселенида марганца, также как и в MnS ионами гадолиния. Следует отметить, что при $T < 250$ К удельное электросопротивление практически не зависит от температуры. При дальнейшем увеличении температуры наблюдается экспоненциальное уменьшение сопротивления. Магнитосопротивление $\delta = (\rho(H) - \rho(0)) / \rho(0)$ в $Gd_xMn_{1-x}Se$ с концентрацией замещения $x = 0,2$ меняет знак с ростом температуры при $T = 320$ К. При этой температуре наблюдается широкий гистерезис вольт-амперной характеристики.

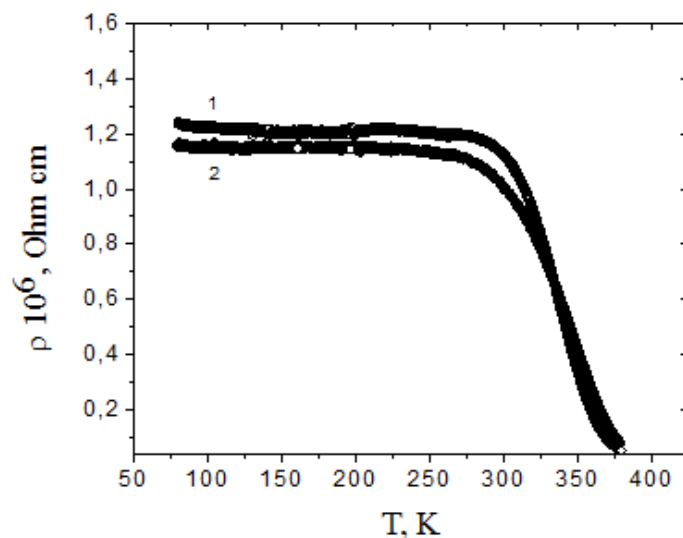


Рис. 3. Температурные зависимости электросопротивления в нулевом магнитном поле (1) и поле 13 кЭ (2) системы $Gd_xMn_{1-x}Se$ с $x = 0,2$

Fig. 3. Temperature dependence of electrical resistivity in zero geomagnetic field (1) and in field 13 кЭ (2) of the system $Gd_xMn_{1-x}Se$ с $x = 0.2$

Наличие отрицательного магнитосопротивления подтверждается вольт-амперными характеристиками (ВАХ) (рис. 4) поликристаллического образца $Gd_{0.2}Mn_{0.8}Se$ в магнитных полях $H = 0$ и $H = 13$ кЭ. В магнитном поле гистерезис уменьшается. Замещение двухвалентного иона марганца трехвалентным ионом гадолиния приводит к перераспределению электронной плотности между t_{2g} -состояниями Mn^{2+} и Gd^{3+} и e_g -состояниями. В результате сильных электронных корреляций на ближайших ионах марганца и на ионах гадолиния возникает орбитальное упорядочение. Ионы гадолиния протекают по решетке и имеют орбитальное упорядочение ферромагнитного типа, которое разбивается на домены. На интерфейсе Mn–Gd существует сильное спин-орбитальное взаимодействие типа Рашбы [15]. В гадолиниевой подсистеме орбитальный магнитный момент ($\langle L^z \rangle$) на ионе поляризует электроны проводимости по спину, что приводит к расщеплению спектра электронных возбуждений на интерфейсе на величину $2\lambda \langle L^z \rangle \sigma$, где λ – параметр спин-орбитального взаимодействия $5d$ -электронов, σ – спин электрона проводимости. В магнитном поле домены с ориентацией орбитального момента против поля исчезают, и плотность доменов с угловыми моментами по полю растет. Это приводит к усилению тока проводимости $U_{\delta_{max}} = 40$ В, $U(dI/dU = \max) = 50$ В для $T = 80$ К. Внешнее электрическое поле за счет кулоновского взаимодействия приводит к изменению импульса электрона, повороту вектора магнитного

момента и к слиянию доменов. Этим процессом обусловлен гистерезис ВАХ.

Магнитосопротивление $\delta = (\rho(H) - \rho(0)) / \rho(0)$ зависит от внешнего электрического поля, и наблюдается максимум по абсолютной величине до 200 К. Для некоторых температур $\delta(H)$ представлено на рис. 5. Значения напряжений, при которых магнитосопротивление и производная dI/dU достигают максимумов, близки по значению. Так, $U_{\delta_{max}} = 40$ В, $U(dI/dU = \max) = 50$ В для $T = 80$ К, $U_{\delta_{max}} = 88$ В, $U(dI/dU = \max) = 74$ В для $T = 160$ К, $U_{\delta_{max}} = 184$ В, $U(dI/dU = \max) = 184$ В для $T = 200$ К. Максимальные значения достигаются при изменении доменной структуры. В магнитоупорядоченной области уменьшение сопротивления в магнитном поле достигает 30–40 %. Это связано с образованием ферромагнитных областей (ферронов) в антиферромагнитной матрице. В магнитном поле размер феррона увеличивается, ширина потенциального барьера между ферронами уменьшается и подвижность носителей тока растет.

Смена знака магнитосопротивления вызвана снятием вырождения по направлению импульса электрона и его спина, т. е. величина расщепления в электронном спектре возбуждений по спину в модели Рашбы порядка тепловой энергии kT . Рост сопротивления в магнитном поле связан с уменьшением подвижности носителей тока в подсистеме ионов гадолиния в результате орбитального упорядочения электронов [4].

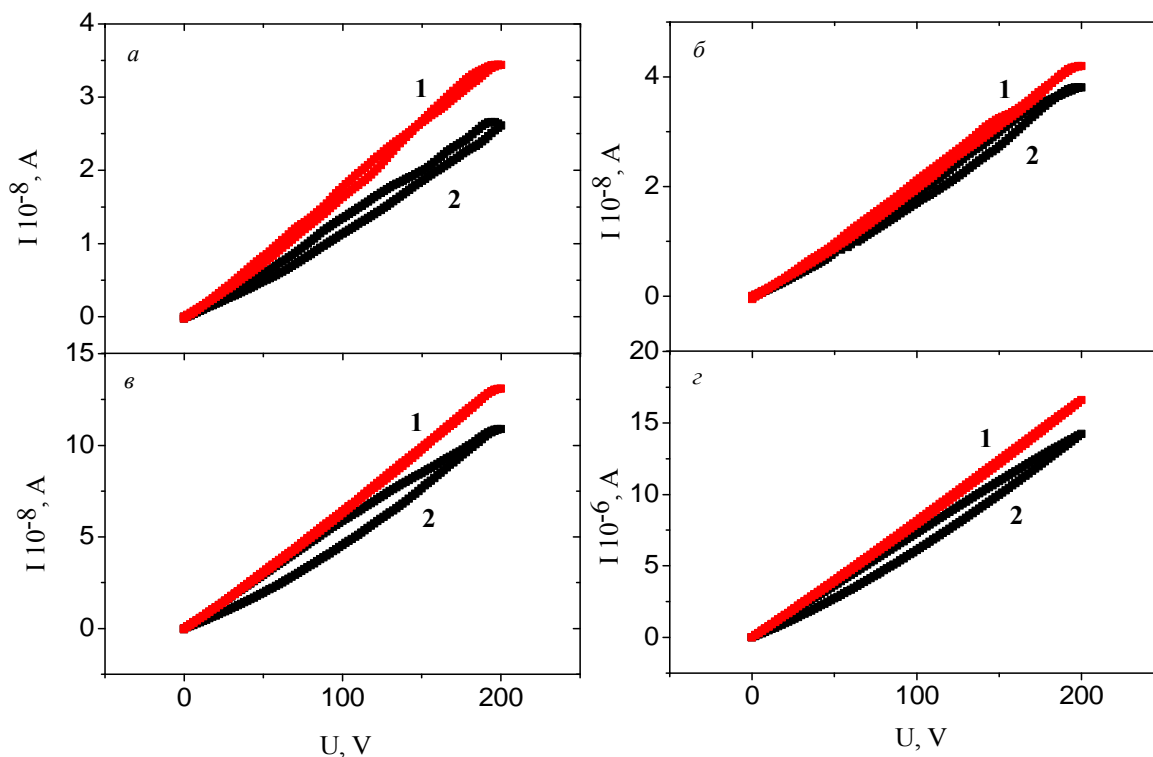


Рис. 4. Вольт-амперные характеристики, измеренные в магнитном поле $H = 13$ кЭ (1) и нулевом поле $H = 0$ (2) образца $Gd_{0.2}Mn_{0.8}Se$ при $T = 80$ К (а), 160 К (б), 200 К (в), 280 К (г)

Fig. 4. Volt-ampere characteristics measured in geomagnetic field $H = 13$ кЭ (1) and zero geomagnetic field $H = 0$ (2) of the sample $Gd_{0.2}Mn_{0.8}Se$ under $T = 80$ К (a), 160 К (b), 200 К (c), 280 К (d)

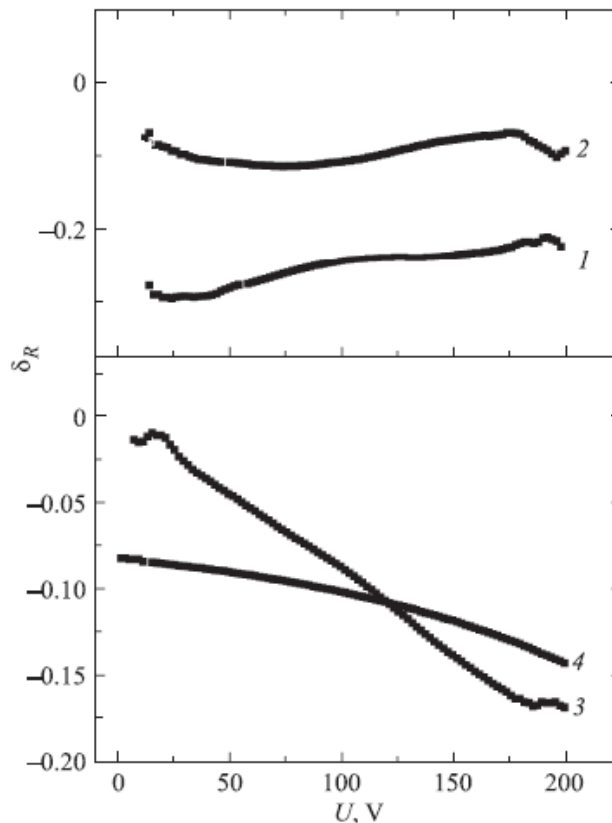


Рис. 5. Зависимость магнитосопротивления от напряжения, измеренная при $T = 80$ К (1), $T = 160$ К (2), $T = 200$ К (3), $T = 280$ К (4) для образца $Gd_{0.2}Mn_{0.8}Se$

Fig. 5. Magnetoresistance dependence from voltage pattern measured under $T = 80$ К (1), $T = 160$ К (2), $T = 200$ К (3), $T = 280$ К (4) for the sample $Gd_{0.2}Mn_{0.8}Se$

Заключение. В настоящей работе в твердых растворах $Gd_xMn_{1-x}S$ для состава с $x = 0,2$ найдено магнитосопротивление при температурах, в несколько раз превышающих температуру перехода в магнитоупорядоченное состояние. Также обнаружен полупроводниковый тип проводимости с небольшим минимумом в области высоких температур. Рост сопротивления и увеличение энергии активации в магнитном поле обусловлены увеличением в нем корреляций орбитальных магнитных моментов. Взаимодействие орбитально упорядоченных электронов с модами колебаний октаэдров приводит к электрической поляризации и к зависимости магнитосопротивления от внешнего электрического поля. Из вольт-амперной характеристики найден максимум магнитосопротивления как по току, так и по напряжению.

В твердых растворах $Gd_xMn_{1-x}Se$ с $x = 0,2$ на основе селенида марганца обнаружено уменьшение сопротивления в магнитном поле ниже $T = 320$ К. При высоких температурах сопротивление растет в магнитном поле. Экспериментальные данные объясняются образованием орбитального упорядочения и спин-орбитальным взаимодействием в модели Рашбы на интерфейсе ионов гадолиния и марганца. Обнаружен гистерезис в вольт-амперной характеристике, причиной которого является наличие орбитальных магнитных доменов и зависимость импульса электрона от спиновой поляризации.

Библиографические ссылки

1. Аплеснин С. С. Основы спинтроники. СПб.: Лань, 2010. 283 с.
2. The interrelation of magnetic and dielectric properties of $Co_xMn_{1-x}S$ solid solutions / S. S. Aplesnin [et al.] // J. Phys.: Condens. Matter. 2010. Vol. 22. P. 226006.
3. Metal-semiconductor transition in $Sm_xMn_{1-x}S$ solid solutions / S. S. Aplesnin [et al.] // J. Phys. Status Solidi (b). 2012. Vol. 249. P. 812.
4. Peters R., Kawakami N. Orbital order, metal-insulator transition, and magnetoresistance effect in the two-orbital Hubbard model // Phys. Rev. B. 2011. Vol. 83. P. 125110.
5. Волков Н. В. Спинтроника: магнитные туннельные структуры на основе манганитов // УФН. 2012. Vol. 182. P. 263.
6. Resistivity and $1/f$ noise in non-metallic phase separated manganites / A. L. Rakhmanov [et al.] // Phys. Rev. B. 2001. Vol. 63. P. 174424.
7. Doped orbitally ordered systems: Possible mechanism for phase separation / K. I. Kugel [et al.] // Phys. Rev. B. 2008. Vol. 78. P. 155113.
8. Gadolinium doped europium sulfide / S. Kar [et al.] // Am. Chem. Soc. 2010. Vol. 132. P. 13960.
9. Аплеснин С. С., Ситников М. Н. Магнито-транспортные эффекты в парамагнитном состоянии в $Gd_xMn_{1-x}S$ // ЖЭТФ. 2014. Т. 100. С. 104–110.

10. Магниторезистивные свойства твердых растворов $MnSe_{1-x}Te_x$ / С. С. Аплеснин [и др.] // ФТТ. 2007. Vol. 49. P. 1984.

11. Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов / А. В. Голубков [и др.]. Л.: Наука, 1973. 304 с.

12. Magnetic Properties and the Metal-insulator transition in $Gd_xMn_{1-x}S$ solid solutions / O. B. Romanova [et al.] // Sol. State Comm. 2010. Vol. 150. P. 602.

13. Magnetic and thermophysical properties of $Gd_xMn_{1-x}S$ solid solutions / S. S. Aplesnin [et al.] // J. Phys.: Cond. Matt. 2013. Vol. 25. P. 025802.

14. Crystal Structure and Magnetic Properties of $Mn_{1-x}Gd_xSe$ Solid Solutions / S. S. Aplesnin [et al.] // Acta physica polonica A. 2015. Vol. 127. P. 371.

15. Рашба Э. И. Свойства полупроводников с петлей экстремумов // ФТТ. 1960. Vol. 2. P. 1224.

References

1. Aplesnin S. S. *Osnovy spintroniki* [Basics of spintronics]. St. Petersburg, Lan' Publ., 2010, 283 p.

2. Aplesnin S. S., Bandurina O. N., Romanova O. B., Ryabinkina L. I., Balaev A. D., Eremin E. V. The interrelation of magnetic and dielectric properties of $Co_xMn_{1-x}S$ solid solutions. *J. Phys.: Condens. Matter*. 2010, Vol. 22, P. 226006.

3. Aplesnin S. S., Romanova O. B., Kharkov A. M., Balaev D. A., Gorev M. V., Vorotinov A. M., Sokolov V. V., Pichugin A. Yu. Metal-semiconductor transition in $Sm_xMn_{1-x}S$ solid solutions. *J. Phys. Status Solidi (b)*. 2012, Vol. 249, P. 812.

4. Peters R., Kawakami N. Orbital order, metal-insulator transition, and magnetoresistance effect in the two-orbital Hubbard model. *Phys. Rev. B*. 2011, Vol. 83, P. 125110.

5. Volkov N. V. [Spintronics: magnetic tunnel structures based on manganites]. *UFN*, 2012, Vol. 182, P. 263 (In Russ).

6. Rakhmanov A. L., Kugel K. I., Blanter Ya. M., Kagan M. Yu. Resistivity and $1/f$ noise in non-metallic phase separated manganites. *Phys. Rev. B*. 2001, Vol. 63, P. 174424.

7. Kugel K. I., Rakhmanov A. L., Sboychakov A. O., Khomskii D. I. Doped orbitally ordered systems: Possible mechanism for phase separation. *Phys. Rev. B*. 2008, Vol. 78, P. 155113.

8. Kar S., Boncher W. L., Olszewski D., Dollahon N., Ash R. Stoll S. Gadolinium doped europium sulfide. *Am. Chem. Soc.* 2010, Vol. 132, P. 13960.

9. Aplesnin S. S., Sitnikov M. N. [Magnetotransport effects in the ferromagnetic state in $Gd_xMn_{1-x}S$]. *ZhETF*. 2014, Vol. 100, P. 104–110 (In Russ.).

10. Aplesnin S. S., Ryabinkina L. I., Romanova O. B., Balaev A. D., Demidenko O. F., Yanushkevich K. I., Miroshnichenko [Magnetoresistance properties of solid solutions $MnSe_{1-x}Te_x$]. *FTT*. 2007, Vol. 49, P. 1984 (In Russ.).

11. Golubkov A. V., Goncharova E. V., Zhuze V. P., Loginov G. M., Sergeeva V. M., Smirnov I. A. [Physical properties of rare earth chalcogenides]. Leningrad, Nauka Publ., 1973, 304 p. (In Russ.).

12. Romanova O. B., Ryabinkina L. I., Sokolov V. V., Pichugin A. Yu., Velikanov D. A., Balaev D. A., Galyas A. I., Demidenko O. F., Makovetskii G. I., Yanushkevich K. I. Magnetic Properties and the Metal-insulator transition in $Gd_xMn_{1-x}S$ solid solutions. *Sol. State Comm.* 2010, Vol. 150, P. 602.

13. Aplesnin S. S., Romanova O. B., Gorev M. V., Velikanov D. A., Gamzatov A. G., Aliev A. M. Magnetic and thermophysical properties of $Gd_xMn_{1-x}S$ solid solutions. *J. Phys.: Cond. Matt.* 2013, Vol. 25, P. 025802.

14. Aplesnin S. S., Galyas A. I., Demidenko O. F., Makovetskii G. I., Panasevich A., Yanushkevich K. I. Crystal Structure and Magnetic Properties of $Mn_{1-x}Gd_xSe$ Solid Solutions. *Acta physica polonica A*. 2015, Vol. 127, P. 371.

15. Rashba E. I. [Properties of semiconductors with a loop of extremums]. *FTT*. 1960, Vol. 2, P. 1224 (In Russ.).