

**ПЕРЕХОД МЕТАЛЛ–ДИЭЛЕКТРИК  
В КАТИОН-ЗАМЕЩЕННЫХ СОЕДИНЕНИЯХ  $Re_xMn_{1-x}S$  ( $Re = Gd, Sm, Ho$ )**О. Б. Романова<sup>1,2\*</sup>, А. М. Харьков<sup>1</sup>, М. Н. Ситников<sup>1</sup>, В. В. Кретинин<sup>1</sup><sup>1</sup>Сибирский государственный аэрокосмический университет имени академика М. Ф. Решетнева  
Российская Федерация, 660037, г. Красноярск, просп. им. газ. «Красноярский рабочий», 31<sup>2</sup>Институт физики им. Л. В. Киренского СО РАН  
Российская Федерация, 660036, г. Красноярск, Академгородок, 50/38

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

Представлены результаты исследования транспортных свойств катион-замещенных сульфидов  $Re_xMn_{1-x}S$  ( $Re = Gd, Sm, Ho$ ) с ГЦК-решеткой типа NaCl в области температур 77–1200 К. С увеличением степени катионного замещения в этих соединениях  $Re_xMn_{1-x}S$  ( $Re = Gd, Sm, Ho$ ) изменяется тип проводимости от полупроводникового до металлического при критической концентрации  $X_C$ . Концентрационный переход металл–диэлектрик в системе  $Gd_xMn_{1-x}S$  сопровождается уменьшением величины удельного электросопротивления на 12 порядков и коэффициента термоЭДС ( $\alpha$ ) на два порядка. Катионное замещение в твердых растворах  $Gd_xMn_{1-x}S$  приводит к смене дырочного типа проводимости ( $\alpha > 0$ ), свойственного моносulfиду марганца, на электронный ( $\alpha < 0$ ). Уменьшение величины  $\alpha$  с увеличением содержания гадолиния в решетке MnS указывает на то, что Gd действует как донорная примесь. Для  $Sm_{0,2}Mn_{0,8}S$  обнаружен резкий максимум сопротивления при  $T = 100$  К, который может быть вызван рассеянием электронов проводимости на спиновых флуктуациях локализованных электронов. Установлен металлический тип проводимости для  $Sm_{0,25}Mn_{0,75}S$  и механизм электрического сопротивления, который связан с рассеянием электронов на акустических фонах и с магнитным рассеянием на нескомпенсированных антиферромагнитных кластерах марганца при  $T < 180$  К. В результате замещения марганца самарием в твердом растворе  $Sm_xMn_{1-x}S$  электронная структура перестраивается, и сопротивление невозможно объяснить на основе протекания ионов самария. Общей закономерностью температурных зависимостей коэффициента термоЭДС как для системы с гадолинием, так и для системы с самарием является проявление отрицательного значения термоЭДС во всем диапазоне температур с ростом  $X$ . В системе  $Ho_xMn_{1-x}S$  переход металл–диэлектрик обнаружен для  $X_C = 0,3$  с уменьшением величины удельного электросопротивления на десять порядков. Цель данной работы – установить условия реализации перехода металл–диэлектрик в катион-замещенных системах  $Re_xMn_{1-x}S$  ( $Re = Gd, Sm, Ho$ ).

Ключевые слова: сульфиды редкоземельных элементов, проводимость, переход металл–диэлектрик, термоЭДС.

Vestnik SibGAU  
Vol. 16, No. 2, P. 478–484**METAL-INSULATOR TRANSITION  
IN THE CATION-SUBSTITUTED COMPOUNDS  $Re_xMn_{1-x}S$  ( $Re = Gd, Sm, Ho$ )**О. B. Romanova<sup>1,2\*</sup>, A. M. Kharkov<sup>1</sup>, M. N. Sitnikov<sup>1</sup>, V. V. Kretinin<sup>1</sup><sup>1</sup>Reshetnev Siberian State Aerospace University  
31, Krasnoyarsky Rabochy Av., Krasnoyarsk, 660037, Russian Federation<sup>2</sup>L. V. Kirensky Institute of Physics SB RAS  
50/38, Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russian Federation

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

This paper presents the results of a study of the transport properties of cation-substituted sulfides  $Re_xMn_{1-x}S$  ( $Re = Gd, Sm, Ho$ ) with FCC NaCl type in the temperature range 77–1200 K. With increasing degree of cation substitution in these compounds  $Re_xMn_{1-x}S$  ( $Re = Gd, Sm, Ho$ ) the conductivity type changes from the semiconductor to the «metal» at the critical concentration  $X_C$ . The concentration of metal-insulator transition in the system  $Gd_xMn_{1-x}S$  is accompanied by a decreasing in the electrical resistivity of value on 12 orders and Seebeck coefficient ( $\alpha$ ) is on two orders. The cation-substitution in the solid solutions  $Gd_xMn_{1-x}S$  leads to p-type conductivity ( $\alpha > 0$ ), as comprising to electronic ( $\alpha < 0$ ) for manganese monosulfide. Decrease of  $\alpha$  with increasing gadolinium concentration in the MnS lattice indicates that the Gd acts as a donor impurity. For  $Sm_{0,2}Mn_{0,8}S$  a maximum resistance at  $T = 100$  K attributed to the scattering of conduction electrons by spin fluctuations of localized electrons. The metallic conductivity for  $Sm_{0,25}Mn_{0,75}S$

and the mechanism of electrical resistance, which is related to the scattering of electrons by acoustic phonons and magnetic scattering by uncompensated antiferromagnetic manganese clusters at  $T < 180$  K were revealed. As a result of the substitution of manganese to samarium in solid solution  $\text{Sm}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  the electron structure is reconstructed, and the resistance cannot be explained on the basis of the percolation of samarium ions. The temperature dependence of Seebeck coefficient for systems with gadolinium and with samarium reveals the negative values of thermoelectric power in the all range of temperatures with increasing concentration ( $X$ ). The metal-insulator transition for system  $\text{Ho}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  at  $X_C = 0,3$  is observed with decreasing resistivity on ten orders. The purpose of this work is to establish conditions for the realization of the metal-insulator transition in a cation-substituted systems  $\text{Re}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  ( $\text{Re} = \text{Gd}, \text{Sm}, \text{Ho}$ ).

**Keywords:** sulfides of rare-earth elements, conductivity, transition metal-insulator, thermoelectric power.

**Введение.** В неупорядоченных системах при изменении состава, давления, температуры, магнитного поля возможна реализация перехода металл–диэлектрик (ПМД) типа Андерсона за счет изменения положения уровня Ферми  $E_F$  и порога подвижности  $E_C$  ( $E_C$  – энергия, отделяющая локализованные состояния от нелокализованных) и последующего их пересечения [1]. Как показывают результаты, полученные ранее, перспективными материалами для исследования ПМД в магнитоупорядоченных средах являются моносульфиды  $3d$ -металлов и их твердые растворы  $\text{Me}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  ( $\text{Me} = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{V}, \text{Co}$ ) [2–5]. Замещение катионов марганца редкоземельными элементами в сульфидах  $\text{MnS}$  может индуцировать ряд фазовых переходов – магнитных, электрических [6], а также переход металл–диэлектрик. С точки зрения фундаментальных исследований особого внимания заслуживают соединения, содержащие редкоземельные элементы  $\text{Re}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  ( $\text{Re} = \text{Gd}, \text{Sm}, \text{Ho}$ ), обладающие фазовыми переходами ПМД, сопровождающимися сменой типа проводимости от  $p$ - к  $n$ -типу, магнитными фазовыми превращениями, включая изменения магнитных свойств при сохранении магнитной симметрии.

Замещение марганца редкоземельным элементом в соединениях  $\text{Re}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  ( $\text{Re} = \text{Gd}, \text{Sm}, \text{Ho}$ ) приведет к сдвигу  $f$ -уровня. Здесь возможно несколько вариантов:  $f$ -уровень попадает в зону проводимости и электрон переходит с  $\text{Re}$  иона не на  $d$ -уровень редкоземельного иона, а в зону проводимости, оставаясь связанным с донором. Если концентрация подобных центров невелика, меньше критической концентрации для образования примесной зоны или порога протекания, то вещество останется полупроводником. В случае расположения  $f$ -уровня в запрещенной зоне вблизи хипотенциала, возможно появление экстремумов в температурной зависимости сопротивления при смещении хипотенциала в условиях повышения температуры. Близость  $f$ -уровня к хипотенциалу может привести к значительной величине термоЭДС.

Замещение марганца трехвалентным ионом вызовет электронное допирование и может индуцировать орбитальное упорядочение [7; 8], что приведет к расщеплению электронной плотности состояний. В зависимости от расположения уровня Ферми относительно расщепленной плотности состояний электросопротивление может меняться в несколько раз [9]. Величина орбитального момента зависит от кристаллического поля, создаваемого заряженными ионами. В результате изменения орбитального момента под действием внешнего магнитного или электрического поля деформируется кристаллическая решетка и меняется

спектр электронных возбуждений и, соответственно, транспортные характеристики [10]. Это приводит к взаимосвязи магнитных и электрических свойств.

Цель данной работы – определить условия реализации перехода металл–диэлектрик, а именно, критическую концентрацию, при которой происходит смена носителей заряда в результате электронного допирования при катионном замещении марганца гадолинием, самарием, гольмием  $\text{Re}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  ( $\text{Re} = \text{Gd}, \text{Sm}, \text{Ho}$ ).

Изучение взаимосвязи электронной, магнитной и структурной подсистем кристалла в окрестности перехода металл–диэлектрик, исследование изменения этой взаимосвязи в зависимости от внешнего воздействия и состояния кристалла открывают широкие перспективы в решении фундаментальных проблем физики твердого тела, разработке методов прогнозирования и создания материалов с заданно заданными управляемыми физико-техническими параметрами.

**Экспериментальные результаты и их обсуждение.** Твердые растворы сульфидов  $\text{Re}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  ( $\text{Re} = \text{Gd}, \text{Sm}, \text{Ho}$ ) выращены в кварцевом реакторе из расплава с использованием метода, описание которого приведено в работе [11]. Исследование температурных зависимостей намагниченности, электросопротивления и термоЭДС сульфидов твердых растворов с содержанием редкоземельных элементов  $0 \leq X \leq 0,3$  проведено в интервале температур 80–1200 К в магнитных полях до 10 кЭ.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа синтезированные образцы  $\text{Re}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  ( $\text{Re} = \text{Gd}, \text{Sm}, \text{Ho}$ ) представляют собой твердые растворы с ГЦК-решеткой типа  $\text{NaCl}$  [11–13], типичной для моносульфида марганца  $\alpha\text{-MnS}$  ( $a = 5,22$  Å) [14].

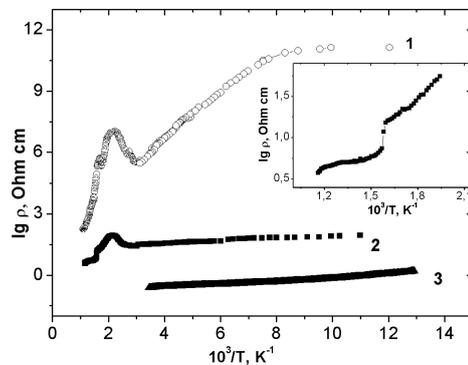


Рис. 1. Температурные зависимости удельного электросопротивления образцов  $\text{Gd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  с  $X = 0,01$  (1);  $X = 0,1$  (2) и  $X = 0,3$  (3). На вставке: температурная зависимость удельного электросопротивления для  $X = 0,1$  в области 500–900 К

Образцы  $Gd_xMn_{1-x}S$  ( $0,01 \leq X \leq 0,3$ ) являются антиферромагнитными полупроводниками [1]. В магнитоупорядоченной области ниже  $T_N$  в образце с концентрацией замещения  $X = 0,1$  наблюдается необратимое поведение намагниченности при охлаждении образца в нулевом магнитном поле ZFC и магнитном поле  $H = 0,5$  кЭ FC, что может свидетельствовать об образовании спонтанного магнитного момента. Для состава  $X = 0,01$  в этом же магнитном поле в магнитоупорядоченной области кривые ZFC и FC совпадают. Для образца  $X = 0,1$  обнаружено небольшое отклонение от закона Кюри–Вейсса в области температур от  $T_N$  до 700 К. Такое поведение удельной намагниченности характерно для веществ, содержащих кластеры с ферромагнитным упорядочением. Исследование электрических свойств и термоЭДС показали, что изменение концентрации Gd в интервале  $X = 0,01–0,3$  существенным образом оказывает влияние на проводящие и термоэлектрические свойства в интервале температур  $80 \leq T \leq 1200$  К [15; 16]. Установлено, что при замещении катионов  $Mn^{2+}$  ионами  $Gd^{2+}$  наблюдаются фазовые переходы типа металл–диэлектрик как по концентрации ( $X_C = 0,3$ ), так и по температуре ( $T_C = 450$  К). Концентрационный переход металл–диэлектрик сопровождается уменьшением величины удельного электросопротивления на 12 порядков (рис. 1) и коэффициента термоЭДС ( $\alpha$ ) на два порядка (рис. 2). При температуре 450 К на зависимостях  $\lg p(1/T)$  для  $X = 0,01; 0,1$  наблюдаются максимумы, связанные с переходом от полуметаллической к полупроводниковой проводимости. В области температур  $\sim 670$  К на зависимостях  $\lg p(1/T)$  этих составов проявляются аномалии, характерные для переходов от примесной к собственной проводимости, аналогично  $\alpha-MnS$ . (рис. 1, вставка). Величина запрещенной зоны  $E_g$ , определенная из наклона прямолинейной части зависимости  $\lg p(1/T)$ , уменьшается от 2,46 эВ для  $\alpha-MnS$  ( $X = 0$ ) до 0,64 эВ для  $Gd_xMn_{1-x}S$  ( $X = 0,1$ ). Переход от примесной к собственной проводимости в образце  $X = 0,01$  сопровождается уменьшением коэффициента термоЭДС. Кривая зависимости  $\alpha = f(T)$  в интервале температур  $670 \leq T \leq 900$  К находится в отрицательной области значений коэффициента термоЭДС (рис. 2).

Смена знака коэффициента термоЭДС на отрицательный свидетельствует о смене типа носителей заряда от  $p$ - к  $n$ -типу в указанной области температур. Таким образом, катионное замещение в твердых растворах  $Gd_xMn_{1-x}S$  ( $0,01 \leq X \leq 0,3$ ) приводит к смене дырочного типа проводимости ( $\alpha > 0$ ), свойственного моносульфиду марганца, на электронный ( $\alpha < 0$ ).

Уменьшение величины  $\alpha$  с увеличением содержания гадолиния в решетке  $MnS$  указывает на то, что Gd действует как донорная примесь. Увеличение количества электронов, связанное с ростом концентрации внедренных в решетку катионов гадолиния, приводит к состоянию сильнолегированного полупроводника, и проводимость в таких веществах полностью определяется электронами.

Концентрационный переход металл–диэлектрик наблюдается в антиферромагнитных катион-замещенных сульфидах, допированных редкоземельными

элементами с переменной валентностью  $Sm_xMn_{1-x}S$  ( $0,01 \leq X \leq 0,25$ ) [17]. Энергия локализованного  $f$ -состояния по отношению к зонным состояниям определяет структуру щели в спектре электронных возбуждений и электрические свойства соединений  $Sm_xMn_{1-x}S$ . Рост концентрации самария вызывает сдвиг уровня Ферми и изменение в электронной плотности состояний вблизи нее. Температурная зависимость сопротивления в твердых растворах  $Sm_xMn_{1-x}S$  качественно меняется с ростом концентрации. Анализируя данные рентгеноструктурного анализа, можно сказать, что катионы самария остаются близкими к трехвалентному состоянию. Температурная зависимость сопротивления в твердых растворах  $Sm_xMn_{1-x}S$  качественно меняется с ростом концентрации (рис. 3, 4).

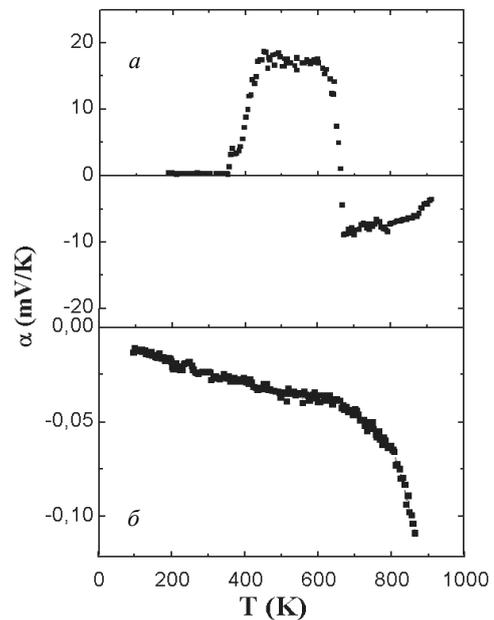


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента термоЭДС кристаллов  $Gd_xMn_{1-x}S$  составов  $X = 0,01$  (а);  $X = 0,1$  (б)

На рис. 3 и 4 представлены температурные зависимости сопротивления твердых растворов  $Sm_xMn_{1-x}S$ . Для состава с  $X = 0,1$  наблюдается небольшое изменение сопротивления в интервале  $150 \text{ К} < T < 220 \text{ К}$  с точкой перегиба при  $T = 180 \text{ К}$ . С ростом концентрации изменение сопротивления по температуре составляет 20 % для  $X = 0,15$  с минимумом при  $T = 220 \text{ К}$ . Выше концентрации протекания в температурной зависимости сопротивления в  $Sm_xMn_{1-x}S$  для концентрации замещения  $X = 0,2$  обнаружен резкий максимум сопротивления при  $T = 100 \text{ К}$  и металлический тип проводимости для состава с  $X = 0,25$  [18]. Аномалии в электросопротивлении можно объяснить электронным перескоком между  $Sm^{2+}$  и  $Sm^{3+}$  от занятого к пустому  $5d$ -уровню с энергией активации  $E_a$ . Основной вклад в энергию активации  $E_a$  дает разность в энергиях  $d$ - $f$ -взаимодействий и деформации упругой системы вблизи иона самария. Это приводит к флуктуации потенциала и диагональному беспорядку в модели Андерсона.

В собственном полупроводнике уровень Ферми находится в середине запрещенной зоны. Действительно, для переброса электрона с верхнего уровня валентной зоны на нижний уровень зоны проводимости затрачивается  $E_a$ , равная ширине запрещенной зоны  $\Delta E$ . При появлении электрона в зоне проводимости в валентной зоне обязательно возникает дырка.

Следовательно, энергия, затраченная на образование пары носителей тока, должна делиться на две равные части. Так как энергия, соответствующая половине ширины запрещенной зоны, идет на переброс электрона и такая же энергия затрачивается на образование дырки, то начало отсчета для каждого из этих процессов должно находиться в середине запрещенной зоны. Энергия Ферми в собственном полупроводнике представляет собой энергию, от которой происходит возбуждение электронов и дырок  $\rho = \rho_0 \cdot \exp(E_a / k_B T)$ .

Минимум электрического сопротивления можно также объяснить, используя однопримесную модель Андерсона, в которой учитывается расщепление  $4f$ -основного состояния мультиплета кристаллическим полем и предполагается сильное кулоновское отталкивание электронов на узле, которое ограничивает число  $f$ -электронов  $n \ll 1$  в результате перераспределения одночастичного спектрального веса в окрестности уровня Ферми.

Максимум, наблюдаемый на температурной зависимости электрического сопротивления для состава

$X = 0,2$  (рис. 3), может быть вызван рассеянием электронов проводимости на спиновых флуктуациях локализованных электронов. Так как магнитная структура неоднородна в твердых растворах  $\text{Sm}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ , то на границе раздела Mn–Sm существует слабый ферромагнетизм, который исчезает при температурах ниже температуры Нееля. Пик сопротивления обусловлен движением границы подвижности в область локализованных состояний в результате флуктуации спиновой плотности магнитных ионов. При низких температурах химический потенциал находится в непосредственной близости от границы зоны. При этих температурах сопротивление определяется точным положением химического потенциала относительно границы зоны, при более высоких температурах, когда  $E_C$  движется вверх, зависимость  $\rho(T)$  от  $T$  определяется сдвигом  $E_C$ .

Для  $\text{Sm}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{S}$  (рис. 4) установлен металлический тип проводимости, и механизм электрического сопротивления связан с рассеянием электронов на акустических фононах и с магнитным рассеянием на нескомпенсированных антиферромагнитных кластерах марганца при  $T < 180$  К. В результате замещения марганца самарием в твердом растворе  $\text{Sm}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  электронная структура перестраивается, и сопротивление невозможно объяснить на основе протекания ионов самария, так как поведение проводимости  $\text{SmS}$  качественно отличается по сравнению с  $X = 0,25$ .

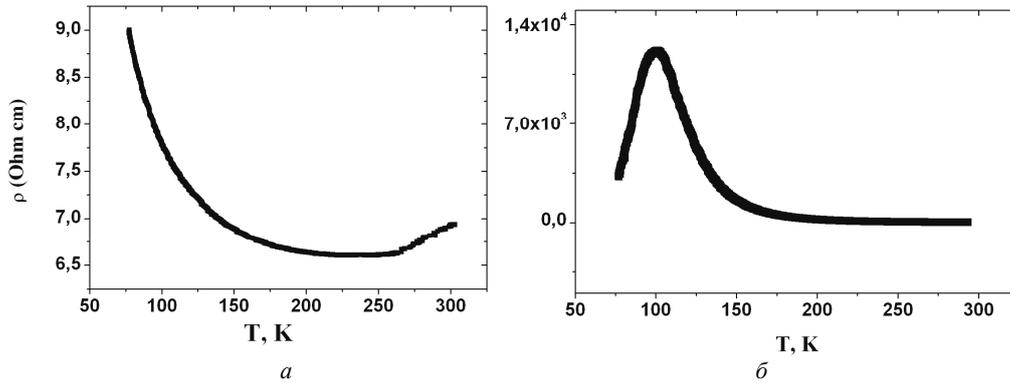


Рис. 3. Температурные зависимости удельного электросопротивления образцов системы  $\text{Sm}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  с  $X = 0,15$  (а);  $X = 0,2$  (б)

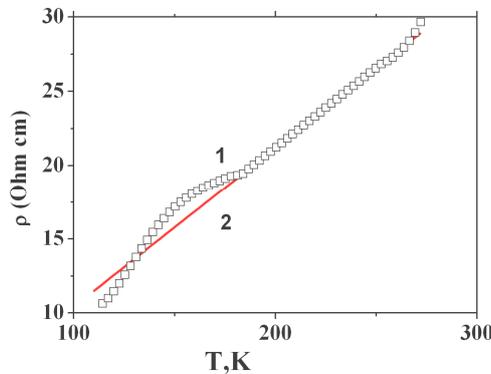


Рис. 4. Температурная зависимость удельного электросопротивления образца  $\text{Sm}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{S}$  (1) и зависимость сопротивления от температуры  $\rho(T) / \rho(\Theta) = (T/\Theta)$  (2) с учетом электрон-фононного взаимодействия

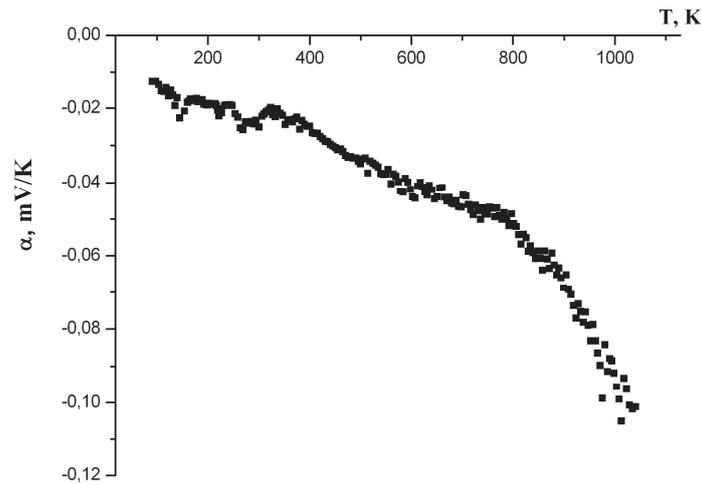


Рис. 5. Температурная зависимость коэффициента термоЭДС для образца  $\text{Sm}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{S}$

На рис. 5 представлены температурные зависимости коэффициента термоЭДС  $\alpha(T)$  для состава  $X = 0,25$  в области температур 77–1000 К. Общей закономерностью зависимостей  $\alpha(T)$  как для системы с гадолинием, так и для системы с самарием является появление перехода от электропроводности дырочного типа к электронному с увеличением концентрации ионов гадолиния и самария. Зависимость  $\alpha(T)$  образца  $\text{Sm}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{S}$  демонстрирует только электронный тип проводимости во всем температурном диапазоне измерения. Коэффициент термоЭДС во всей области температур имеет отрицательное значение ( $\alpha < 0$ ).

Относительное изменение удельного электросопротивления в зависимости от температуры наблюдается в антиферромагнитных сульфидных соединениях  $\text{Ho}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ . На рис. 6 изображено  $\rho(T)$  для трех концентраций  $X = 0,01; 0,2; 0,3$ . Температурные зависимости  $\lg \rho(10^3/T)$  для твердых растворов с  $X \leq 0,1$  указывают на полупроводниковый тип проводимости. Для малых концентраций замещения  $\text{Ho}_{0,01}\text{Mn}_{0,99}\text{S}$  по тангенсу угла наклона линейной части  $\lg \rho(1/T)$  определена энергия активации, которая изменяется с ростом температуры  $\Delta E = 0,25$  эВ до  $\Delta E = 1,4$  эВ. Следует отметить, что в небольшом температурном диапазоне  $300 \text{ K} < T < 600 \text{ K}$  удельное электросопротивление не зависит от температуры. Такое поведение  $\rho(T)$  типично для примесных полупроводников с истощением концентрации носителей тока на примесных уровнях. С увеличением концентрации замещения энергия активации увеличивается и составляет  $\Delta E = 0,3$  эВ в интервале температур  $150 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$  для  $X = 0,1$ . Следующей особенностью является то, что при небольших концентрациях замещения ионов марганца ионами редкоземельных металлов наблюдается увеличение электросопротивления по сравнению с электросопротивлением исходного образца моносульфида марганца. При дальнейшем увеличении концентрации катионов замещения ( $X$ ) наблюдается резкое уменьшение электросопротивления. Подобное явление наблюдалось и при замещении марганца в  $\text{MnS}$  ионами кобальта [19]. Для составов с  $X = 0,3$  найдена метал-

лическая проводимость. С ростом концентрации ионов гольмия величина удельного электросопротивления уменьшается для состава с  $X = 0,3$  на десять порядков. При этом для этого состава резко уменьшается парамагнитная температура Кюри в результате конкуренции обменных взаимодействий в твердом растворе  $\text{Ho}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  (от  $-450 \text{ K}$  для  $X = 0$  до  $-50 \text{ K}$  для  $X = 0,3$ ). Эффективный магнитный момент уменьшается в интервале  $0 < X \leq 0,1$ . Выше концентрации  $X = 0,1$  наблюдается его заметный рост [13]. Микроскопический механизм уменьшения обмена и магнитного момента связан с изменением электронной структуры ионов марганца, взаимодействующих с ионами гольмия.

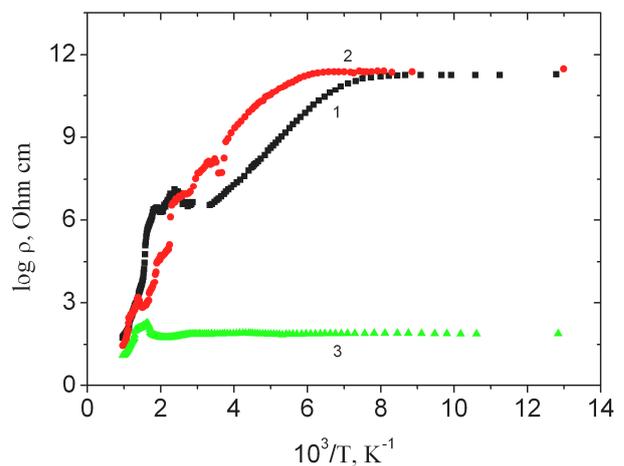


Рис. 6. Температурные зависимости удельного электросопротивления образцов системы  $\text{Ho}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  с  $X = 0,01$  (1);  $X = 0,2$  (2);  $X = 0,3$  (3)

Ферромагнитное обменное взаимодействие между ионами марганца и гольмия приводит к росту магнитной восприимчивости с понижением температуры [13]. Для больших концентраций гольмия с  $X = 0,3$  твердые растворы системы  $\text{Ho}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  уже можно отнести к вырожденным полупроводникам, у которых

удельное электросопротивление не зависит от температуры и величина сопротивления имеет промежуточное значение между полупроводником и металлом.

**Заключение.** Таким образом, представленные результаты доказывают, что катионное замещение в твердых растворах  $\text{Re}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  редкоземельными элементами гадолиния, самария и гольмия приводит к реализации электронного перехода металл–диэлектрик как по концентрации, так и по температуре.

При этом в системе  $\text{Gd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  ( $0,01 \leq X \leq 0,3$ ) происходит смена проводимости дырочного типа, где коэффициент Зеебека имеет положительные значения ( $\alpha > 0$ ), собственного моносульфида марганца, на электронный ( $\alpha < 0$ ). Уменьшение величины  $\alpha$  с увеличением содержания гадолиния в решетке  $\text{MnS}$  указывает на то, что  $\text{Gd}$  действует как донорная примесь, а увеличение количества электронов, связанное с ростом концентрации внедренных в решетку катионов гадолиния, приводит к состоянию сильнолегированного полупроводника, и проводимость в таких веществах полностью определяется электронами.

Твердый раствор  $\text{Sm}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ , содержащий ионы самария с переменной валентностью, выше концентрации протекания в температурной зависимости сопротивления для  $X = 0,2$  обнаруживает резкий максимум сопротивления при  $T = 100$  К и металлический тип проводимости для состава с  $X_C = 0,25$ . Аномалии, наблюдаемые на температурной зависимости удельного электросопротивления, можно объяснить электронным перескоком между  $\text{Sm}^{2+}$  и  $\text{Sm}^{3+}$  от занятого к пустому  $5d$ -уровню с энергией активации  $E_a$ . Основной вклад в энергию активации  $E_a$  дает разность в энергиях  $d$ - $f$ -взаимодействий и деформации упругой системы вблизи иона самария. Это приводит к флуктуации потенциала и диагональному беспорядку в модели Андерсона. Концентрационный переход металл–диэлектрик, наблюдающийся для  $X_C = 0,25$ , сопровождается изменением типа проводимости от дырочного типа проводимости ( $\alpha > 0$ ) на электронный ( $\alpha < 0$ ).

Для системы  $\text{Ho}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  критической концентрацией, при которой реализуется переход металл–диэлектрик, является  $X_C = 0,3$ . Твердые растворы  $\text{Ho}_{0,3}\text{Mn}_{0,7}\text{S}$  можно отнести к вырожденным полупроводникам. Наблюдается корреляция электрических и магнитных свойств.

Изучая такие соединения с сильной взаимосвязью между магнитными и электрическими свойствами при изменении состава и внешних воздействий (электрические и магнитные поля, температура и давление), можно проследить закономерность изменения типа проводимости и магнитного порядка, прогнозировать и создавать новые материалы с заданными физико-техническими параметрами для разработки полупроводниковых устройств спиновой электроники.

**Благодарности.** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 15-42-04099 р\_сибир\_а и государственного задания № 114090470016.

**Acknowledgements.** This work was supported by RFBR № 15-42-04099 r\_sibir\_a and State task № 114090470016.

## Библиографические ссылки

1. Мотт Н., Девис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М., 1982. Т. 1. 368 с.
2. The interrelation of magnetic and dielectric properties of  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  solid solutions / S. S. Aplesnin [et al.] // J. Phys.: Condens. Matt. 2010. Vol. 22. P. 226006–226015.
3. The magnetoelastic effect in  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  solid solutions / S. S. Aplesnin [et al.] // Solid State Comm. 2010. Vol. 150. P. 564–567.
4. Рябинкина Л. И., Романова О. Б., Аплеснин С. С. Сульфидные соединения  $\text{Me}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  ( $\text{Me} = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{V}, \text{Co}$ ): технология, транспортные свойства и магнитное упорядочение // Известия РАН. Серия физическая. 2008. Т. 72. С. 1115–1117.
5. Спин-стекольные эффекты в твердых растворах  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  / С. С. Аплеснин [и др.] // Известия РАН. Серия физическая. 2009. Т. 73. С. 1021–1023.
6. Исследование транспортных свойств катион-замещенных твердых растворов  $\text{Yb}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  / С. С. Аплеснин [и др.] // ФТТ. 2015. Т. 57. С. 872–876.
7. Аплеснин С. С., Москвин А. И. Влияние сильных электронных корреляций и взаимодействия электронов с решеткой на орбитальное упорядочение электронов // ЖЭТФ. 2010. Т. 92, № 4. С. 254–259.
8. Аплеснин С. С., Пискунова Н. И. Спиновые и зарядовые корреляции электронов в димере с вырожденными орбиталями и заполнением электронов  $n = 1,5$  // Вестник СибГАУ. 2012. № 2(42). С. 8–10.
9. Диэлектрические и электрические свойства полиморфного пиростаната висмута  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  / Л. В. Удод [и др.] // ФТТ. 2014. Т. 56. С. 1267–1271.
10. Взаимосвязь магнитных и электрических свойств халькогенидов  $\text{MnSe}_{1-x}\text{Te}_x$  / С. С. Аплеснин [и др.] // Известия РАН. Серия физическая. 2010. Т. 74. С. 741–743.
11. Магнитные и электрические свойства катион-замещенных сульфидов  $\text{Me}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  ( $\text{Me} = \text{Co}, \text{Gd}$ ) / С. С. Аплеснин [и др.] // ФТТ. 2009. Т. 51. С. 661–664.
12. Nonuniform Magnetic States and Electrical Properties of Solid Solutions / S. S. Aplesnin [et al.] // IEEE Transactions on magnetics. 2011. Vol. 47. P. 4413–4416.
13. Spin reduction in the  $\text{Ho}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  solid solution / S. S. Aplesnin [et al.] // JMMM. 2013. Vol. 347. P. 10–13.
14. Metal insulator transition and magnetic properties indisorered systems of solid solutions  $\text{Me}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  / G. A. Petrakovskii [et al.] // JMMM. 1995. Т. 140. С. 147–148.
15. Magnetic properties and the metal-insulator transition in  $\text{Gd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  solid solutions / О. В. Романова [et al.] // Solid State Comm. 2010. Vol. 150. P. 602–604.
16. Аплеснин С. С., Ситников М. Н. Магнитотранспортные эффекты в парамагнитном состоянии в  $\text{Gd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  // ЖЭТФ. 2014. Т. 100. С. 104–110.
17. Metal-semiconductor transition in  $\text{Sm}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  solid solutions / S. S. Aplesnin [et al.] // Phys. Status Solidi B. 2012. Vol. 249. P. 812–817.
18. Electrical resistance of  $\text{Sm}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{S}$  spin glass / S. S. Aplesnin [et al.] // Solid State Phenomena, 2012. Vol. 190. P. 105–108.

19. Транспортные свойства и ферромагнетизм сульфидов  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  / С. С. Аплеснин [и др.] // ЖЭТФ. 2008. Т. 133. С. 875–883.

### References

1. Mott N., Devis E. *Elektronnye protsessy v nekristallicheskih veshchestvakh* [Electronic processes in non-crystalline materials]. 1982, Vol. 1, 368 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  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  solid solutions. *J.Phys.: Condens. Matter*, 2010, Vol. 22, P. 226006–226015.

3. Aplesnin S. S., Ryabinkina L. I., Romanova O. B., Kharkov A. M., Gorev M. V., Balaev A. D., Eremin E. V., Bovina A. F. The magnetoelastic effect in  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  solid solutions. *Solid State Comm.*, 2010, Vol. 150, P. 564–567.

4. Ryabinkina L. I., Romanova O. B., Aplesnin S. S. [Sulfide compounds  $\text{Me}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  (Me = Cr, Fe, V, Co): the technology, the transport properties and magnetic ordering]. *Izvestiya RAN. Seriya fizicheskaya*, 2008, Vol. 72, P. 1115–1117 (In Russ.).

5. Aplesnin S. S., Ryabinkina L. I., Romanova O. B., Bandurina O. N., Gorev M. V., Balaev A. D., Eremin E. V. [Spin-glass effects in solid solutions  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ]. *Izvestiya RAN. Seriya fizicheskaya*, 2009, Vol. 73, P. 1021–1023 (In Russ.).

6. Aplesnin S. S., Romanova O. B., Kharkov A. M., Galyas A. I. [Study the transport properties of cation-substituted solid solutions  $\text{Yb}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ]. *FTT*, 2015, Vol. 57, P. 872–876 (In Russ.).

7. Aplesnin S. S., Moskvina A. I. [The influence of strong electron correlations and interactions of electrons with the lattice on the electron orbital ordering]. *ZhETF*, 2010, Vol. 92, No. 4, P. 254–259 (In Russ.).

8. Aplesnin S. S., Piskunova N. I. [Spin and charge of electron correlation in the dimer with degenerate orbitals and electrons filling  $n = 1,5$ ]. *Vestnik SibGAU*, 2012, No. 2(42), P. 8–10 (In Russ.).

9. Udod L. V., Aplesnin S. S., Sitnikov M. N., Molochev M. S. [Dielectric and electrical properties of polymorphic pirostanata bismuth  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ]. *FTT*, 2014, Vol. 56, P. 1267–1271 (In Russ.).

10. Aplesnin S. S., Bandurina O. N., Ryabinkina L. I., Romanova O. B., Eremin E. V., Gorev M. V., Vorotynov A. M., Balaev D. A., Vasilev A. D., Galyas A. I., Demidenko O. F., Makovetskiy G. I. [The relationship of

the magnetic and electrical properties of chalcogenides  $\text{MoSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ]. *Izvestiya RAN. Seriya fizicheskaya*, 2010, Vol. 74, P. 741–743 (In Russ.).

11. Aplesnin S. S., Ryabinkina L. I., Romanova O. B., Sokolov V. V., Pichugin A. Yu., Galyas A. I., Demidenko O. F., Makovetskiy G. I., Yanushkevich K. I. [Magnetic and electric properties of the cation-substituted sulfides  $\text{Me}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  (Me = Co, Gd)]. *FTT*, 2009, Vol. 51, P. 661–664 (In Russ.).

12. Aplesnin S. S., Kharkov A. M., Eremin E. V., Romanova O. B., Balaev D. A., Sokolov V. V., Pichugin A. Yu. Nonuniform Magnetic States and Electrical Properties of Solid Solutions. *IEEE Transactions on magnetics*, 2011, Vol. 47, P. 4413–4416.

13. Aplesnin S. S., Kharkov A. M., Sitnikov M. N., Sokolov V. V. Spin reduction in the  $\text{Ho}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  solid solution. *JMMM*, 2013, Vol. 347, P. 10–13.

14. Petrakovskii G. A., Loseva G. V., Ryabinkina L. I., Aplesnin S. S. Metal insulator transition and magnetic properties indordered systems of solid solutions  $\text{Me}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ . *JMMM*, 1995, Vol. 140, P. 147–148.

15. Romanova O. B., Ryabinkina L. I., Sokolov V. V., Pichugin A. Yu., Velikanov D. A., Balaev D. A., Galyas A. I., Demidenko O. F., Makovetskiy G. I., Yanushkevich K. I. Magnetic properties and the metal-insulator transition in  $\text{Gd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  solid solutions. *Solid State Comm.*, 2010, Vol. 150, P. 602–604.

16. Aplesnin S. S., Sitnikov M. N. [Magnetotransport effects in the ferromagnetic state in  $\text{Gd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ]. *ZhETF*, 2014, Vol. 100, P. 104–110 (In Russ.).

17. Aplesnin S. S., Romanova O. B., Kharkov A. M., Balaev D. A., Gorev M. V., Vorotynov A. M., Sokolov V. V., Pichugin A. Yu. Metal-semiconductor transition in  $\text{Sm}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  solid solutions. *Phys. Status Solidi B*, 2012, Vol. 249, P. 812–817.

18. Aplesnin S. S., Kharkov A. M., Eremin E. V., Sokolov V. V. Electrical resistance of  $\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{S}$  spin glass. *Solid State Phenomena*, 2012, Vol. 190, P. 105–108.

19. Aplesnin S. S., Ryabinkina L. I., Romanova O. B., Velikanov D. A., Balaev A. D., Balaev D. A., Yanushkevich K. I., Galyas A. I., Demidenko O. F., Bandurina O. N. [Transport properties of ferromagnetism and sulfides  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ]. *ZhETF*, 2008, Vol. 133, P. 875–883 (In Russ.).