

На правах рукописи

Харьков

Харьков Антон Михайлович

**ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ
СУЛЬФИДОВ МАРГАНЦА С РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ
 $\text{Re}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ (Re = Sm, Yb)**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Барнаул – 2014

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО «Сибирский государственный аэрокосмический университет им. академика М.Ф. Решетнева»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор ФГБОУ ВПО «Сибирский государственный аэрокосмический университет имени академика М.Ф. Решетнева» Аплеснин Сергей Степанович.

Официальные оппоненты: Вальков Валерий Владимирович, доктор физико-математических наук, профессор ФГБУН «Институт физики им. Л.В. Киренского» СО РАН, заведующий лабораторией теоретической физики.

Рудер Давыд Давыдович, кандидат физико-математических наук, доцент «Алтайский государственный университет».

Ведущая организация: ФГАОУ ВПО «Сибирский Федеральный Университет» (г. Красноярск).

Защита состоится «__» июня 2014 г. в ____ часов на заседании диссертационного совета Д 212.004.04 при Алтайском государственном техническом университете им. И.И. Ползунова по адресу: 656038, г. Барнаул, пр. Ленина, 46.

e-mail: veronika_65@mail.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке и на сайте Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

Автореферат разослан «__» _____ 2014 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат физико-математических наук,
доцент



Романенко В.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Поиск и исследование новых веществ, проявляющих свойства мультиферроиков и сильную взаимосвязь между магнитной, электронной и упругой подсистемами, проявляющихся в виде магнитоэлектрических и магниторезистивных эффектов в области комнатных температур, представляет интерес, как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения. Это позволит создавать эффективные сенсоры и элементную базу в микроэлектронике, в частности в спинтронике, 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. К таким веществам относятся неупорядоченные системы, в которых наблюдаются переходы металл-диэлектрик (ПМД) и эффекты колоссального магнитосопротивления и магнитоемкости.

Перспективными материалами для решения этих задач служат магнитные полупроводники на основе сульфида марганца $\text{Re}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($\text{Re} = \text{Sm}, \text{Yb}$) замещенные 4f- элементами с переменной валентностью. Двухвалентные ионы Yb^{2+} имеют заполненную оболочку $4f^{14}$, а Yb^{2+} ($4f^{13}$) – одну дырку в f-оболочке. В этом случае существенно как кулоновское взаимодействие, так и обменные взаимодействия электронов при f-d гибридизации. Замещение ионов марганца ионами Yb может привести к зарядовым флуктуациям, сопровождающимся изменением ионного радиуса и к сильному электрон-фононному взаимодействию. В Sm существенны многоэлектронные конфигурации $4f^5$ и $4f^6$, для которых межэлектронные корреляции, спин-орбитальное взаимодействие может привести к андерсоновской локализации или к образованию волны плотности валентности. Энергии редкоземельных ионов могут быть расположены как вблизи валентной зоны, так и зоны проводимости сульфида марганца, что также отразится на магнитных и кинетических свойствах. Характерные времена флуктуации валентности совпадают с характерными фононными временами. В сульфиде марганца носителями тока являются поляроны, поэтому в твердых растворах возможно ожидать существенного взаимодействия между электронами на ионах марганца и редкоземельного элемента через решеточные степени свободы.

Электроны в узкой 4f подзоне при d-f гибридизации обладают сильным спин-орбитальным взаимодействием, величина которого также будет зависеть от зарядового состояния иона с переменной валентностью. В результате, в отсутствие спинового порядка гигантский магниторезистивный эффект может быть обусловлен орбитальным упорядочением электронов на t_{2g} орбиталях, либо сильным спин-орбитальным взаимодействием, что связано с изменением подвижности электронов в магнитном поле в парафазе. Магнитоэлектрическое взаимодействие

может быть обусловлено смещением аниона на интерфейсе Mn-Re при орбитальном упорядочении, либо Ян-Теллеровской модой редкоземельного иона с одним электроном в 5d-оболочке или неоднородным распределением электронов вблизи границы раздела Mn-Re связанного с флуктуацией валентности и соответственно с вариациями магнитного момента.

Поэтому актуально определение относительной роли этих эффектов, механизмов их взаимосвязи и создание методологии целенаправленного синтеза материалов с заданными свойствами.

Предметом исследования являются закономерности изменения магнитного момента, электросопротивления и установление эффектов магнитосопротивления и магнитоемкости в твердых растворах $Re_xMn_{1-x}S$ ($Re = Sm, Yb$), $x < 0.3$ в зависимости от температуры и состава материала.

Объектом исследования являются поликристаллы твердых растворов $Sm_xMn_{1-x}S$ с концентрациями самария $x = 0.01, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25$ и $Yb_xMn_{1-x}S$ с концентрациями редкоземельного иона иттербия $x = 0.05, 0.1, 0.15$ и 0.2 , выращенные из расплава с использованием индукционного нагрева и контролируемым снижением мощности на многовитковом индукторе.

Цель работы: установить магнитное состояние и переход металл-диэлектрик в сульфидах марганца при замещении марганца ионами с переменной валентностью и изучить явление магнитоависимого электронного транспорта и магнитоемкости в твердых растворах $Yb_xMn_{1-x}S$.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Исследовать поведение магнитного момента и восприимчивости в слабых и сильных магнитных полях в широком температурном диапазоне. Определить зависимости намагниченности от магнитного поля в полях до 9 Тл, магнитной восприимчивости в области частот 1 кГц – 100 кГц в интервале температур (4 – 300) К;
2. Исследовать транспортные, термоэлектрические свойства $Re_xMn_{1-x}S$ ($0 \leq x \leq 0.3$) и магнитотранспортные свойства твердых растворов $Yb_xMn_{1-x}S$ в диапазоне температур от 80 К до 1000 К.
3. Исследовать комплексную диэлектрическую проницаемость $Yb_xMn_{1-x}S$ ($0 \leq x \leq 0.3$) в зависимости от температуры, магнитного поля и частоты переменного электрического поля. Установить температурные и концентрационные области с гигантским магнитоемкостным эффектом.

Методы исследования:

1. Измерение магнитной восприимчивости и определение парамагнитной температуры Кюри и Нееля, магнитного момента иона в твердых растворах $Re_xMn_{1-x}S$ в зависимости

от температуры и состава. Измерение частотной зависимости магнитной восприимчивости для определения механизма релаксации магнитного момента.

2. Анализ полученных результатов в приближении молекулярного поля, моделирование температурного поведения магнитной восприимчивости и намагниченности в модели с конкурирующими обменными взаимодействиями.
3. Измерение электросопротивления и термоэдс твердых растворов $\text{Re}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ от температуры и магнитного поля. Моделирование экспериментальных данных в рамках модели примесного полупроводника с донорным уровнем.
4. Измерение электроемкости и тангенса угла потерь в твердых растворах $\text{Re}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ от температуры, частоты и магнитного поля.

Научная новизна работы:

1. В установлении нового магнитного состояния и механизма релаксации магнитного момента в твердом растворе $\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{S}$ и в определении вкладов в электрическое сопротивление от магнитной и упругой подсистем при изменении концентрации самария в $\text{Sm}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$.
2. В определении закономерности изменения валентности (электронной структуры) редкоземельного иона иттербия в зависимости от состава в сульфидах $\text{Yb}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$, смены знака носителей тока, как по концентрации, так и по температуре.
3. В обнаружении смены знака магнитосопротивления с отрицательного на положительный с ростом температуры и гигантского магниторезистивного эффекта в парамагнитной области при температурах выше комнатных.
4. В установлении закономерности изменения диэлектрической проницаемости в магнитном поле от частоты в широкой области температур 80 К – 500 К.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Спин-стекольное состояние в твердом растворе $\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{S}$ в области низких температур при $T < 40$ К. Механизм релаксации магнитного момента в твердом растворе $\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{S}$.
2. Переход металл-диэлектрик в твердых растворах при концентрации $x = 0.25$ в $\text{Sm}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$, изменение механизма электрического сопротивления от магнитного на локализованных спинах к рассеянию на акустических фононах.
3. Концентрационная зависимость магнитного момента и валентного состояния ионов иттербия в твердых растворах $\text{Yb}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ при концентрации $x > 0.1$.
4. Температурные и концентрационные зависимости энергии активации перехода электронов с примесного уровня в зону проводимости и типа носителей в твердых

растворах $\text{Yb}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ для $x \leq 0.1$. Электроны проводимости в модели примесного полупроводника с 4f- донорным уровнем и с учетом сдвига дна зоны проводимости.

5. Електроемкость и электросопротивление твердого раствора $\text{Yb}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ в магнитном поле в области низких и высоких (выше комнатных) температур и критическая температура, при которой проводимость не зависит от внешнего магнитного поля.

Научная значимость работы:

Научную ценность составляет изменение валентности редкоземельных ионов в зависимости от концентрации, что приводит к магнитным и электрическим переходам в твердых растворах $\text{Re}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$. Исследованы механизмы релаксации магнитного момента и выяснены взаимодействия электронов проводимости с магнитной и упругой подсистемами. Обнаружено влияние магнитного поля на транспортные и диэлектрические характеристики выше температуры магнитного упорядочения, включая комнатные.

Практическая значимость работы:

Связана с обнаружением магниторезистивного и магнитоемкостного эффектов в твердых растворах $\text{Yb}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$, которые в перспективе могут использоваться в качестве сенсоров, датчиков, устройств записи-считывания информации. Изменение диэлектрической проницаемости в магнитном поле может найти применение при изготовлении СВЧ приборов. Магнитозависимые эффекты при комнатных температурах и в заданных частотных диапазонах перспективны для использования в устройствах спинтроники.

Достоверность результатов подтверждается согласием экспериментальных результатов, полученных при исследовании магнитных, электрических и структурных свойств различными методами и качественным согласием с теоретическими расчетами транспортных и магнитных характеристик твердых растворов $\text{Re}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($\text{Re} = \text{Sm}, \text{Yb}$).

Личный вклад автора заключается в проведении измерений транспортных свойств и диэлектрической проницаемости, обработке и интерпретации полученных результатов, подготовке их к публикации, участии в написании статей и докладов.

Апробация работы. Основные результаты исследований по теме диссертации были представлены и обсуждались на следующих симпозиумах, конференциях и совещаниях: VI Euro-Asian Symposium «Trends in Magnetism»: Nanospintronics Eastmag, 2010; Байкальская международная конференция «Магнитные материалы. Новые технологии». – Иркутск, 2010, 2012; Международная научная конференция «Решетневские чтения». – Красноярск, 2009, 2010, 2011, 2012; Всероссийская научно-практическая конференция творческой молодежи «Актуальные проблемы авиации и космонавтики». – Красноярск, 2009, 2010, 2011; Межвузовская региональная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых физиков «НКСФ». – Красноярск, 2009, 2010; IEEE Международная Сибирская Конференция по

управлению и связи «SIBCON-2011»; Moscow International Symposium on Magnetism «MISM». – Москва, 2011», INTERMAG ASIA International Magnetics Conference. – Taipei, Taiwan, 2011; Международная конференция «Новое в магнетизме и магнитных материалах». – Астрахань, 2012, Euro-Asian Symposium «Trends in Magnetism»: Eastmag. – Владивосток, 2013.

Работа поддержана грантами: РФФИ – Тайвань. № 09-02-92001-ННС_а., РФФИ – Сибирь. № 11-02-98018-р_сибирь_а. РФФИ. № 12-02-00125-а., КГАУ, 2012. Красноярский краевой фонд поддержки научной и научно-технической деятельности «Многофункциональные материалы $Re_xMn_{1-x}S$ ($Re = Sm, Yb$) для элементной базы в электронных устройствах. № 06 / 12 от 04.09.2012».

Публикации. По теме диссертации опубликовано 25 работ, из них 3 в российских и 5 в международных журналах по списку ВАК 8 статей. Список публикаций приведен в конце автореферата.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав основного текста, заключения. Объем диссертации составляет 124 страницы, включает 84 рисунка и библиографический список из 190 наименований.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цели исследования, показана научная новизна и практическая значимость результатов работы, представлена степень апробации, количество публикаций и структура диссертации.

Первая глава является обзорной. В ней анализируются магнитные, электрические, структурные и диэлектрические свойства сульфидов самария и иттербия от температуры и давления. Приводится электронная структура монохалькогенидов Sm и Yb, вычисленная из первых принципов в разных приближениях. Обсуждается применение теории локализации носителей тока в модели Андерсона, в которой взаимодействие носителей тока с ближним порядком приводит к максимуму сопротивления. Особое внимание уделено рассмотрению механизмов магнитосопротивления и магнетоемкости, включая парамагнитную область, формирования взаимосвязи различных физических свойств, в особенности магнитных и электрических.

Рассмотрены методы исследования электрических и диэлектрических свойств $Re_xMn_{1-x}S$ ($Re = Sm, Yb$). Измерения удельного электросопротивления были проведены четырехзондовым методом на постоянном токе в интервале температур 77 К – 1000 К в нулевом магнитном поле и в поле 8 кЭ. Измерения диэлектрических свойств в данной работе проведены на прецизионном измерителе иммитанса – LCR-819-RLC. Точность измерений составляет 0,1 %. В этой работе измерения проведены на частотах 1 кГц, 10 кГц, 100 кГц в интервале температур 80 К – 450 К в нулевом магнитном поле и в поле 8 кЭ. Статические магнитные измерения выполнены на

вибрационном магнитометре и РРМС установке, в том числе магнитная восприимчивость на частотах 100 Гц, 1 кГц, 10 кГц.

Вторая глава посвящена изучению статических и динамических магнитных свойств твердых растворов $\text{Sm}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$. Синтезированные образцы $\text{Sm}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ имеют гранецентрированную кубическую решетку (ГЦК) типа NaCl. Магнитная восприимчивость для составов с $x = 0.1; 0.2; 0.25$ увеличивается при понижении температуры в магнитоупорядоченной области в результате Ван-Флековского вклада от ионов самария и неколлинеарной магнитной структуры ионов марганца на поверхности кластеров самария Mn-Sm. Из восприимчивости определен Ван-Флековский вклад и установлено двухвалентное состояние ионов самария.

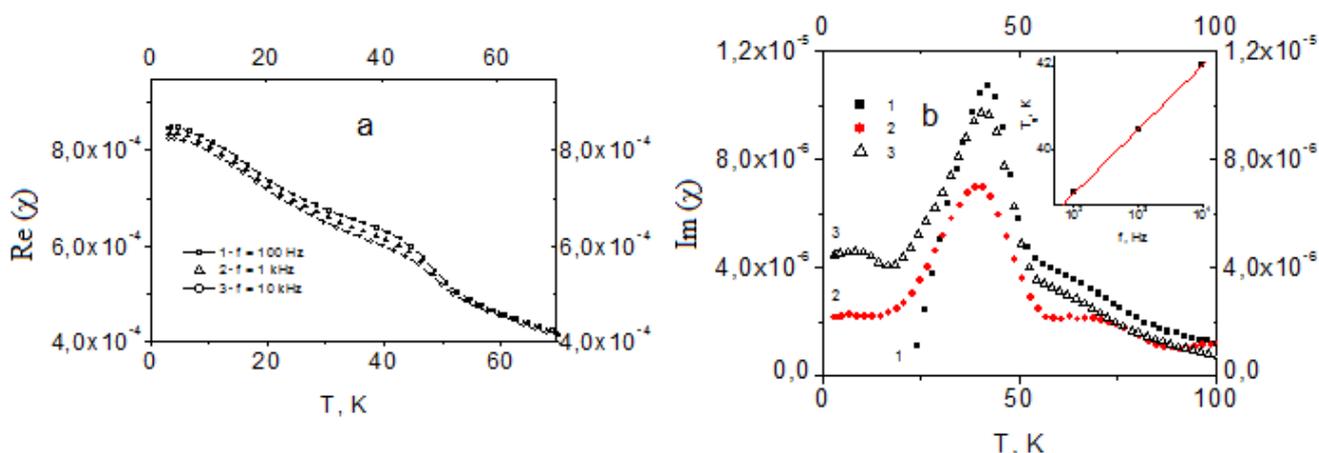


Рисунок 1. Действительные $\text{Re}(\chi)$ (a) и мнимые $\text{Im}(\chi)$ (b) части магнитной восприимчивости $\text{Sm}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ с $x = 0.25$ во внешнем поле $H = 0$ для частот $f = 100$ Гц (1), 1 кГц (2), 10 кГц (3) от температуры. Вставка: температура заморзания спинов T_g в зависимости от частоты.

Из частотной зависимости действительной части магнитной восприимчивости образца $\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{S}$, представленного на рис. 1, найдено уменьшение величины $\text{Re}(\chi)$ с ростом частоты ниже некоторой критической температуры T_g которая зависит от частоты. Температура T_g определенная из производной действительной части восприимчивости $d\text{Re}(\chi) / dT$ – увеличивается на три градуса с ростом частоты от $f = 100$ Гц до 10 кГц. Температурная зависимость мнимой части $\text{Im}(\chi)$ обнаруживает максимум при T_g , который сдвигается в сторону высоких частот и хорошо описывается линейной логарифмической зависимостью $T_g = 36 + 1.5 \ln f$ от частоты, изображенной на вставке рис. 1.

Из комплексной магнитной восприимчивости установлен механизм диссипации энергии магнитных колебаний, индуцированных внешним переменным магнитным полем с амплитудой $h = 10$ Э. Низкочастотная релаксация магнитного момента в области 0,1 кГц – 100 кГц частот описывается продольным временем релаксации τ (Т) за счет обменного взаимодействия спинов электронов проводимости с локализованными спинами электронов и время релаксации обратно пропорционально температуре [1]:

$$1 / \tau = \pi / h (I_{sd}N(E_F))^2 k_B T \approx 10^{10} / ((I_{sd}N(E_F))^2 T) \quad (1.1)$$

здесь $N(E_F)$ – электронная плотность состояний на уровне Ферми. Мнимая часть $\text{Im}(\chi)$ пропорциональна времени релаксации $\text{Im}(\chi) \sim \tau$ и хорошо описывается линейной функцией $\text{Im}(\chi(T)) = 60 \text{Im}(\chi(T_g)) / T$ от обратной температуры в твердом растворе $\text{Sm}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ с $x = 0.25$. Экспериментальные данные и подгоночная функция представлены на вставке рис. 2.

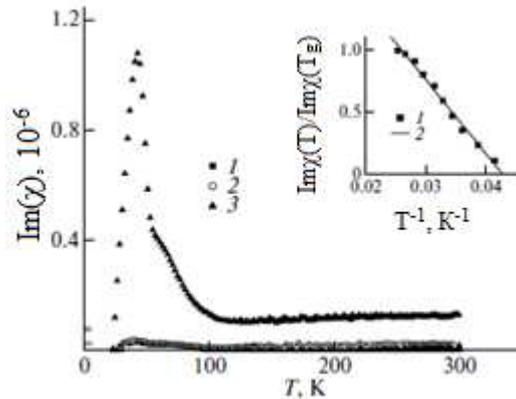


Рисунок 2. Мнимая часть магнитной восприимчивости $\text{Im}(\chi)$ для соединения $\text{Sm}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ во внешнем поле $H = 0$ Тл на частоте $f = 10$ кГц для составов с $x = 0.1$ (1), 0.2 (2), 0.25 (3) от температуры. Вставка: магнитная восприимчивость для соединения $\text{Sm}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ с $x = 0.25$ нормированная на величину $\text{Im}(\chi(T_g))$, измеренную при температуре T_g от обратной температуры (1). Подгоночная функция имеет вид: $\text{Im}(\chi(T)) = 60 \text{Im}(\chi(T_g)) / T$ (2).

Это указывает, что взаимодействие локализованных и делокализованных спинов электронов обуславливает релаксацию магнитного момента при низких температурах.

Поведение намагниченности во внешнем магнитном поле подтверждает образование неоднородной магнитной структуры, состоящей из областей с ферромагнитным упорядочением спинов. Зависимость $M(H)$, измеренная в двух предельных случаях для $T < T_g$ и $T > T_g$, является линейной функцией для составов с $x = 0.1$ и $x = 0.2$ и соответствуют для поликристаллических – слабо анизотропных антиферромагнетиков. Нелинейная зависимость намагниченности от поля наблюдается для $\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{S}$ при $H < 4$ Тл, которая становится линейной при высоких полях. При уменьшении магнитного поля обнаружен остаточный магнитный момент $M(H = 0) = 0.22$ emu/g.

Структурные переходы и наличие трехвалентных ионов самария может быть определено из ЭПР измерений, так как основное состояние Sm^{3+} является дублетом Γ_7 . Согласно ЭПР измерениям выполненных для состава с $x = 0.2$ обнаружен один резонанс в области температур $150 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$. Величина g -фактора не зависит от температуры в парамагнитном состоянии и хорошо согласуется с g -фактором MnS [2], что подтверждает стабильность кубической решетки, отсутствие искажений в решетке в твердом растворе $\text{Sm}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$. Из ЭПР не удалось определить ионы Sm^{3+} в $\text{Sm}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ системы. Таким образом, мы можем ассоциировать магнитные упорядочения со спинами ионов марганца.

Механизм релаксации магнитного момента в гигагерцовой области установлен из температурной зависимости ширины линии. Ширина линии ЭПР хорошо описывается степенной зависимостью:

$$dH = A / (T - T_N)^\alpha \quad (1.2)$$

с параметрами $A = 8000$, $\alpha = 0.44$. Из экспериментальных данных сделан вывод, что спиновая релаксация в $\text{Sm}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ в области температур $160 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ возникает в результате спин-спинового взаимодействия.

Экспериментальные данные по магнитным свойствам описываются в модели с конкурирующими антиферромагнитным и ферромагнитным взаимодействием на поверхности кластеров самария. При случайном распределении самария в решетке, обменные взаимодействия между ионами марганца на поверхности границы кластеров самария (Mn-Sm) становятся ферромагнитными. В результате конкуренции ферро- и антиферромагнитных взаимодействий, образуется неколлинеарная локальная магнитная структура при некоторых концентрациях самария, что приводит к росту восприимчивости при низких температурах. В области протекания ионов самария по решетке образуются домены со скошенным антиферромагнитным упорядочением и с замороженными поперечными компонентами спинов, что вызывает максимум релаксации магнитного момента при $T = 40 \text{ K}$. Быстрый рост намагниченности в поле $H < 4 \text{ Тл}$ связан с поворотом слабого магнитного момента скошенного антиферромагнетика и линейная зависимость $M(H)$ в высоких полях возникает в результате конкуренции между антиферромагнитным и Зеемановским взаимодействием.

В третье главе представлены данные по электрическим свойствам с целью определения перехода металл-полупроводник в твердых растворах $\text{Sm}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$. С ростом концентрации замещения марганца самарием, температурная зависимость сопротивления меняется от полупроводникового типа (рис. 3) к металлическому с образованием минимумов и максимумов при концентрациях $x = 0.15$, $x = 0.2$. Для состава с $x = 0.1$ сопротивление резко увеличивается с понижением температуры ниже температуры перехода в антиферромагнитное состояние. Слабая зависимость сопротивления от температуры в интервале $150 \text{ K} < T < 230 \text{ K}$ связана с изменением подвижности носителей тока перешедших с 4f- уровня в зону проводимости.

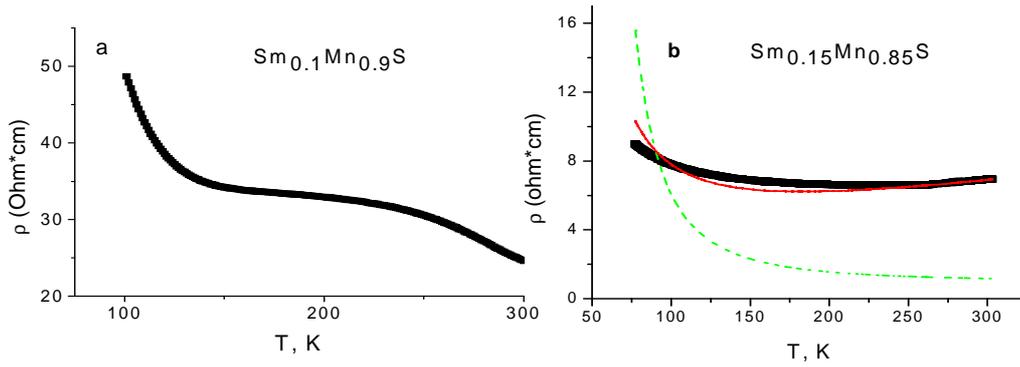


Рисунок 3. Температурная зависимость электрического сопротивления для $x = 0.1$ (a), $x = 0.15$ (b) и подгоночной функции для нескольких параметров $n = 0.1$, $E_a = 410$ K (2), $n = 0.01$, $E_a = 186$ K (3) (b).

4f- уровни ионов самария образуют примесные уровни в запрещенной зоне MnS и проводимость обусловлена диффузией электронов в неупорядоченной системе. Подвижность выражается в виде:

$$u = e l^2 \omega / k_B T \exp(-E_a / k_B T) \quad (1.3)$$

где ω – частота фононов, l – расстояние между ионами самария, которое приблизительно равно: $l = x^{1/3} a$, где a – постоянная решетки. Теоретические зависимости сопротивления от температуры, вычисленные как: $\rho = 1 / \sigma = 1 / e \cdot n \cdot u$, представлены на рис. 3 для двух подгоночных параметров: концентрации 5d- электронов (n) и E_a – энергии активации перехода электронов между примесными состояниями при фиксированной частоте фононов $\omega = 100$ К. Максимальная интенсивность фононной моды наблюдается вблизи границы зоны Бриллюэна. Частота акустической фононной моды на границе Бриллюэновской зоны равна 66 см^{-1} в SmS [3] и оптической моды равна 100 см^{-1} в MnS, что подтверждает справедливость использованной величины ω в наших вычислениях. Наилучшее согласие с экспериментальными результатами достигается при $n = 0.01$, $E_a = 186$ K, $l = 1$ нм.

Температурная зависимость электрического сопротивления имеет резкий максимум для $x = 0.2$, который обусловлен изменением подвижности носителей тока в результате взаимодействия с ближним магнитным порядком. Согласно теории проводимости в неупорядоченных системах, граница подвижности E_c является наиболее важной характеристикой по сравнению с энергией активации, определенной между границей зоны и примесным уровнем. Используя идеи и методы теории Андерсоновской локализации авторы [4] получили простую формулу для сопротивления:

$$\rho = \rho_0 \exp \left[\frac{1 - \langle S_0 \cdot S_1 \rangle / S^2}{1 + \langle S^z \rangle / S} \left(\frac{W}{4kT} \right) \right] \quad (1.4)$$

где W – ширина зоны проводимости, $\langle S_0 \cdot S_1 \rangle$ – спин - спиновый коррелятор между ближайшими соседями, $\langle S^z \rangle$ – средняя намагниченность, S – величина спина на узле.

Используя данные спиновых корреляционных функций, вычисленных методом Монте-Карло, и сравнивая теоретические и экспериментальные результаты, найдено наилучшее согласие для ширины зоны с $W = 3$ эВ, $\rho_0 = 0.5$ Ом·см и отсутствие спонтанной намагниченности $\langle S^z \rangle = 0$. Максимум в сопротивлении вызван движением границы подвижности в результате усиления флуктуации спиновой плотности локализованных электронов по температуре.

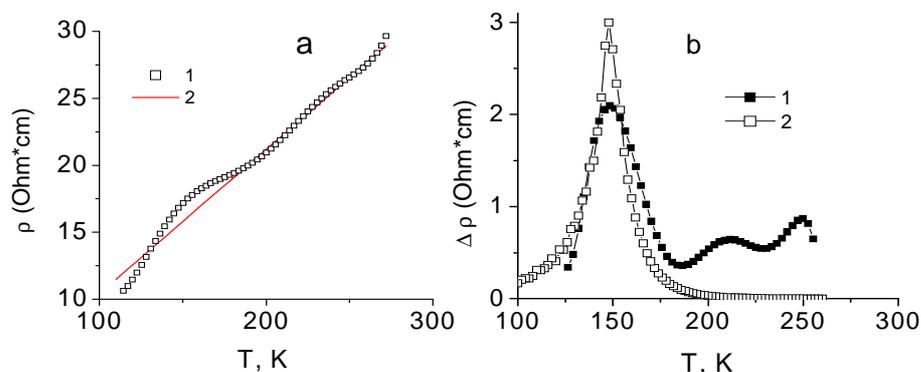


Рисунок 4. Температурная зависимость сопротивления для $x = 0.25$ (1) и зависимость сопротивления от температуры $\rho(T) / \rho(\theta) = (T / \theta)$ (2) с учетом электрон-фононного взаимодействия (а); $\Delta\rho = \rho^{\text{ex}} - \rho^{\text{th}}$ разность значений сопротивлений, найденных экспериментально (1) и теоретически (2) из линейной зависимости и подгоночной функции (1.4) с $W = 1.2$ эВ, $\rho_0 = 10^{-8}$ Ом·см (б).

Для выяснения влияния решетки на образование максимума сопротивления для $x = 0.2$ проведены измерения коэффициента теплового расширения α в области температур от 100 К – 300 К. В окрестностях максимума $\rho(T)$ коэффициент α линейно растет в зависимости от температуры, проходит через максимум вблизи температуры Нееля и резко уменьшается при $T > T_N$, что указывает на магнитоупругое взаимодействие.

Электрическое сопротивление для $x = 0.25$ в $\text{Sm}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ линейно растет при нагревании при $T > 180$ К (рис. 4а). Это связано с рассеянием электронов на акустических фононах в результате электронно-фононного взаимодействия. Согласно теории Блоха линейная зависимость сопротивления от температуры выполняется при $T > 2 / 3 \theta$, где θ – температура Дебая и степенная зависимость $\rho(T) / \rho(\theta) = (T / \theta)^5$ при низких температурах $T \ll \theta$. Наши результаты $\rho(T)$ хорошо укладываются на линейную зависимость при $T > 180 \text{ К} > 2 / 3 \theta = 180 \text{ К}$. При более низких температурах преобладает магнитный вклад в сопротивление, который представлен на рис. 4б. Максимум сопротивления объясняется рассеянием электронов на ближнем ферромагнитном порядке. Таким образом, установлен металлический тип проводимости в $\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{S}$, который вызван перестройкой электронной структуры в твердом растворе.

В четвертой главе проводится сопоставление магнитных и электрических свойств по температуре в твердых растворах $\text{Yb}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$. Рентгеноструктурный анализ соединений

$\text{Yb}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$, проведенный до и после высокотемпературных измерений, посторонних рефлексов, отличных от ГЦК структуры не обнаружил. Для большинства составов наблюдается максимум в магнитной восприимчивости, температура которого ассоциируется с температурой Нееля. В парамагнитной области наблюдаются две особенности в температурном поведении намагниченности, связанных с локальным минимумом $d\sigma / dT$ при T_1 и T_2 , значения которых соответственно находятся в интервалах $224 \text{ K} < T < 234 \text{ K}$ и при $336 \text{ K} < T < 386 \text{ K}$. Выше температуры $T > T_2$ магнитная восприимчивость описывается законом Кюри-Вейсса: $1 / \chi(T) = (T + \theta) / C$, где C – постоянная Кюри-Вейсса, θ – отрицательная парамагнитная температура Кюри для всех составов. Парамагнитная температура θ , определенная в области высоких температур, резко уменьшается при замещении марганца ионами иттербия. Если замещение Mn^{2+} двухвалентным ионом иттербия сохраняет обменные взаимодействия между спинами марганца, то температура Нееля линейно $T_N(x) = 1-1.13(1)x$ уменьшается с ростом концентрации. Более резкое падение концентрационной зависимости $T_N(x) = 1-1.76(7)x$ и парамагнитной температуры Кюри указывает на изменение величины обменного взаимодействия Mn-Mn, возможно даже со сменой знака обмена.

Эффективный магнитный момент $\mu_{\text{eff}} = (3 k_B C / N_A \mu_B^2)^{1/2}$ (рис. 5) вычислен из обратной зависимости восприимчивости, измеренной в области высоких температур. В интервале концентраций $0 < x \leq 0.1$, магнитный момент в твердых растворах $\text{Yb}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ с ростом концентрации иттербия линейно уменьшается $\mu_{\text{eff}} = \mu_{\text{Mn}}(1 - x - c_g) + \mu_{\text{Mn}(\text{Yb})} c_g$, где $\mu_{\text{Mn}(\text{Yb})}$ – магнитный момент ионов марганца с концентрацией c_g , которые окружают один ион иттербия. Экспериментальные данные по $\mu_{\text{eff}}(x)$ имеют функцию с параметром $\mu_{\text{Mn}(\text{Yb})} = 4.9 \mu_B$, что соответствует спину $S = 2$. Это указывает на отсутствие вклада в магнитный момент ионов иттербия, таким образом, магнитный момент обусловлен спинами ионов марганца. С ростом концентрации замещения $x > 0.1$ обнаруживается вклад в магнитный момент от ионов иттербия (μ_{Yb}): $\mu_{\text{eff}} = \mu_{\text{Mn}}(1 - x - c_g) + \mu_{\text{Mn}(\text{Yb})} c_g + \mu_{\text{Yb}} x$. Концентрация трехвалентного иона иттербия приведена на вставке рис. 5 и аппроксимируется линейной функцией $x_{\text{Yb}} = -0.18 + 1.8x$, $0.1 < x < 0.25$.

В зависимости намагниченности от магнитного поля для $x = 0.05$ в $\text{Yb}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ наблюдается гистерезис в интервале полей $4 \text{ Тл} < H < 6 \text{ Тл}$, который при нагревании выше $T \geq 50 \text{ K}$ исчезает. Кривая намагничивания имеет точку перегиба в зависимости $M(H)$ в этом интервале полей и не описывается линейной функцией даже при $T = 100 \text{ K}$. Для состава с $x = 0.2$ зависимость намагниченности от поля является линейной для всех температур. Остаточная намагниченность отсутствует.

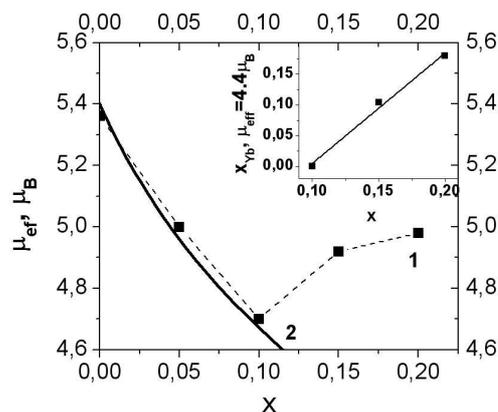


Рисунок 5. Эффективный магнитный момент $\mu_{\text{eff}} = (3k_B C / N_A \mu_B^2)^{1/2}$ твердых растворов $\text{Yb}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ (1) и сумма магнитных моментов ионов марганца и иттербия $\mu_{\text{eff}} = \mu_{\text{Mn}}(1-x) + \mu_{\text{Yb}}x_{\text{Yb}}$ с $\mu_{\text{Yb}} = 0$ (2), где x_{Yb} – концентрация трехвалентных ионов иттербия с магнитным моментом $\mu_{\text{Yb}} = 4.4 \mu_B$ приведена на вставке и аппроксимируется линейной функцией $x_{\text{Yb}} = -0.18 + 1.8 x$.

Из температурных зависимостей электросопротивления, изображенных на рис. 6, в твердых растворах $\text{Yb}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ найдено увеличение энергии активации в 1.7 раза при $T = 440 \text{ K}$ для $x = 0.05$. С ростом концентрации, изменение величины энергии активации уменьшается и температура сдвигается в область низких температур до $T = 390 \text{ K}$ для $x = 0.1$ и $T = 320 \text{ K}$ для $x = 0.15$.

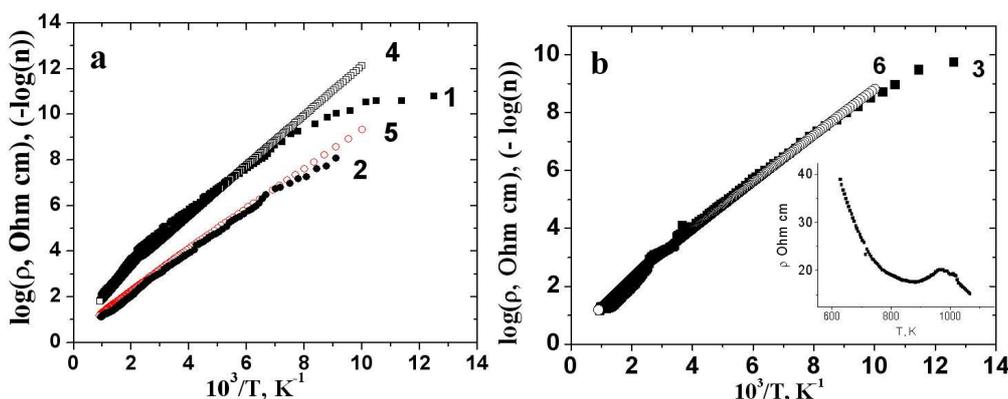


Рисунок 6. Логарифм сопротивления $\text{Yb}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ (1, 2, 3) от обратной температуры для составов с $x = 0.05$ (1), 0.1 (2) (a), 0.15 (3) (b) и логарифм концентрации электронов в зоне проводимости с параметрами: $E_g = -1.54 \text{ эВ}$, $E_{f0} = -0.51 \text{ эВ}$, $A = 55 \text{ K}^{1/2}$, $x = 0.05$ (4), $E_g = -1.37 \text{ эВ}$, $E_{f0} = -0.32 \text{ эВ}$, $A = 8 \text{ K}^{1/2}$, $x = 0.1$ (5), $E_g = -1.2 \text{ эВ}$, $E_{f0} = -0.34 \text{ эВ}$, $A = 25 \text{ K}^{1/2}$, $x = 0.15$ (6). На вставке: зависимость сопротивления от температуры для $x = 0.15$.

В области высоких температур $880 \text{ K} < T < 1020 \text{ K}$ наблюдается небольшой максимум в электросопротивлении $\Delta \rho(T) / \rho(T = 960 \text{ K}) = 0.1$ (вставка на рис. 6b). Эта аномалия обусловлена совпадением 4f- уровня с химпотенциалом при его смещении от дна зоны проводимости к середине запрещенной зоны, т.е. при низких температурах 4f- уровень заполнен и расположен ниже химпотенциала, а при высоких температурах электроны рассеиваются на f- центрах в результате d-f- обмена, что приводит к максимуму сопротивления.

Для состава с $x = 0.2$ максимум исчезает и наблюдается скачок с изменением удельного сопротивления в три раза при $T = 700 \text{ K}$. Для этого состава можно выделить два температурных

интервала $110 \text{ K} < T < 150 \text{ K}$, $325 \text{ K} < T < 460 \text{ K}$, где сопротивление от температуры не зависит и характерно для примесного типа полупроводников. В окрестности температуры Нееля $T_N = 102 \text{ K}$ производная сопротивления по температуре $\rho(T) / dT$ имеет максимум, что характерно для спиновых поляронов.

Замещение марганца иттербием качественно меняет температурную зависимость термоэдс, по сравнению с MnS . Для составов с $x < 0.15$ наблюдается изменение знака термоэдс с положительного на отрицательный при нагревании, при $T = 650 \text{ K}$ для $x = 0.05$ и в интервале $150 \text{ K} < T < 200 \text{ K}$, $T > 950 \text{ K}$ для $x = 0.1$. Вблизи концентрации протекания ионов иттербия по решетке и выше $x \geq 0.15$ термоэдс на всем температурном интервале имеет отрицательный знак с двумя максимумами при $T = 225 \text{ K}$ и $T = 1000 \text{ K}$ для $x = 0.15$ и при $T = 245 \text{ K}$, 340 K и $T = 980 \text{ K}$ для $x = 0.2$.

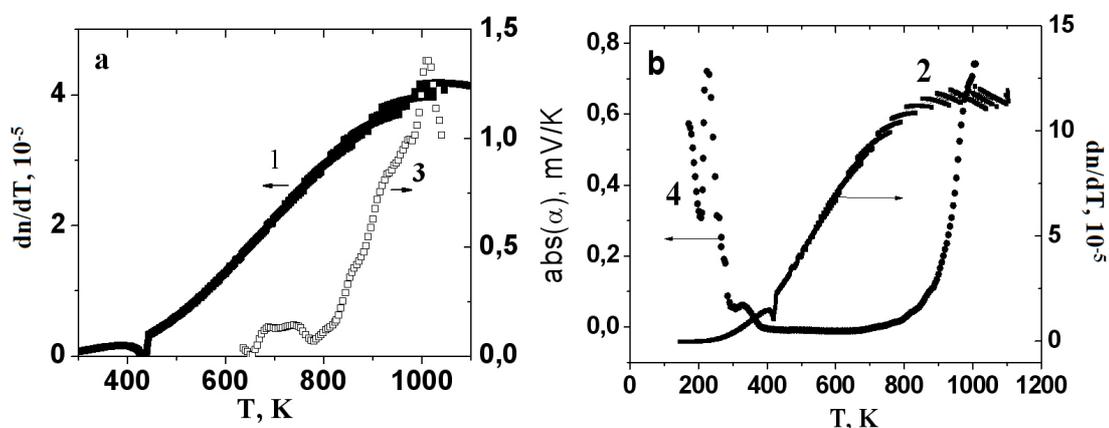


Рисунок 7. Производная концентрации электронов по температуре dn / dT , вычисленных из уравнения (1.5) с $E_g = -1.54 \text{ эВ}$, $E_{f0} = -0.51 \text{ эВ}$, $A = 55 \text{ K}^{1/2}$, $x = 0.05$ (1) (a), $E_g = -1.2 \text{ эВ}$, $E_{f0} = -0.34 \text{ эВ}$, $A = 25 \text{ K}^{1/2}$, $x = 0.15$ (2) (b) и абсолютная величина термоэдс в $\text{Yb}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ с $x = 0.05$ (3) (a), 0.15 (4) (b) от температуры.

Для объяснения кинетических свойств твердых растворов $\text{Yb}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ используется модель примесного полупроводника с донорным уровнем, образованным 4f- электронами иттербия. Из уравнения электронейтральности: $N_e = N_{e,i} + N_h$, где $N_{e,i}$ – концентрация собственных и примесных электронов в зоне проводимости, N_h – концентрация дырок, запишем уравнение на химпотенциал:

$$n_c \exp(E_F / k_B T) = n_i / (1 + \exp((E_F + E_f) / k_B T)) + p_v \exp((E_g - E_F) / k_B T) \quad (1.5)$$

$$n_c = 2((2\pi m_n k_B T) / (2\pi\hbar)^2)^{3/2}, p_v = 2((2\pi m_p k_B T) / (2\pi\hbar)^2)^{3/2} \quad (1.6)$$

где E_g – ширина запрещенной энергетической зоны, E_f – энергия 4f- уровня. E_F – энергия Ферми. За начало отсчета берется энергия дна зоны проводимости. В вычислениях используем одинаковые эффективные массы электронов (m_n) и дырок (m_p), равных массе электрона. Концентрация электронов на 4f- уровне соответствует концентрации ионов иттербия $n_i = x$. Смещение ионов серы в направлении марганца на границе Mn-Yb индуцирует рост интеграла перескока $t_{\text{MnS}} + \Delta t$ и приводит к уширению зоны проводимости. Увеличение ширины зоны

проводимости в результате электрон-фононного взаимодействия учтем в нашей модели путем сдвига f - уровня относительно дна зоны проводимости по степенному закону:

$$E_f = A \cdot (T_2 - T)^{1/2} + E_{f0} \quad (1.7)$$

Три подгоночных параметра: A , E_g , положение $4f$ - уровня E_{f0} относительно дна зоны проводимости определяется из наилучшего согласия концентрации электронов проводимости с экспериментальными данными по сопротивлению, т.е. из минимума функционала $(n(T) - \rho(T))$. Энергия активации перехода электронов с примесного уровня в зону проводимости в области низких и высоких температур зависит от положения примесных уровней в запрещенной зоне. Температура T_2 , при которой энергия активации увеличивается, определяется из эксперимента.

На рис. 7 приведены рассчитанные зависимости концентрации носителей тока от температуры для следующих параметров: $E_g = -1.54$ эВ, $E_{f0} = -0.51$ эВ, $A = 55 \text{ K}^{1/2}$, $x = 0.05$, $E_g = -1.37$ эВ, $E_{f0} = -0.32$ эВ, $A = 8 \text{ K}^{1/2}$, $x = 0.1$, $E_g = -1.2$ эВ, $E_{f0} = -0.34$ эВ, $A = 25 \text{ K}^{1/2}$, $x = 0.15$. Удовлетворительное согласие концентрации носителей тока и сопротивления от температуры указывают, что механизм сопротивления обусловлен электронами донорных состояний $4f$ -уровней в температурном интервале $100 \text{ K} < T < 800 \text{ K}$.

В пятой главе приведены результаты измерений диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь для ряда частот в отсутствие магнитного поля и в магнитном поле, определены температурные зависимости магнитосопротивления и установлена корреляция с упругой системой из температурных зависимостей коэффициента теплового расширения решетки.

Диэлектрические свойства твердых растворов $\text{Yb}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ исследовались при измерениях действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости в области температур $80 \text{ K} < T < 450 \text{ K}$ без поля и в магнитном поле $H = 0.8 \text{ Тл}$ для составов с $x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$.

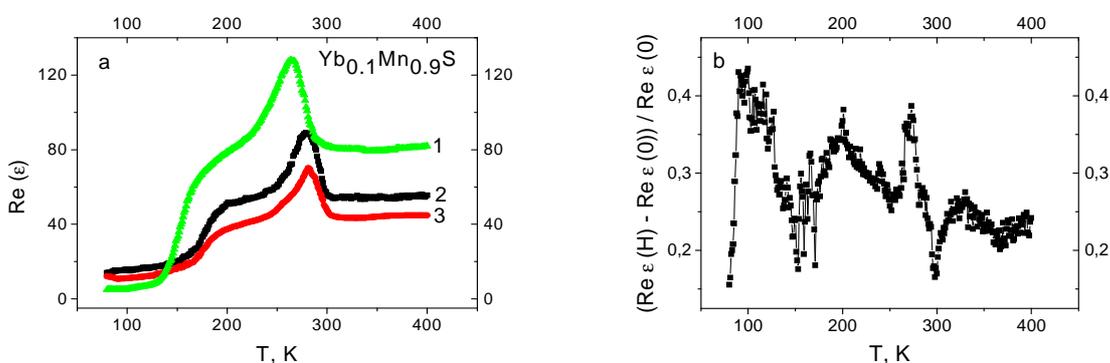


Рисунок 8. (a) – Температурная зависимость действительной части диэлектрической проницаемости для образца $\text{Yb}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ с $x = 0.1$ без поля на частоте 100 кГц (2) и в магнитном поле $H = 0.8 \text{ Тл}$ на частотах: 10 кГц (1), 100 кГц (3). (b) – Относительное изменение действительной части диэлектрической проницаемости в магнитном поле $H = 0.8 \text{ Тл}$ на частоте 100 кГц.

С ростом температуры диэлектрическая проницаемость растет и имеет точку перегиба в интервале 180 К – 190 К, причем соответствующая температура сдвигается в область высоких температур. Диэлектрическая проницаемость имеет широкий максимум при $T = 280$ К на частоте $\omega = 100$ кГц и величина магнитоемкостного эффекта составляет 35 % в окрестности этой температуры. В области низких температур магнитоемкость отрицательна и наблюдается смена знака с отрицательного на положительный при $T = 182$ К и $T = 204$ К соответственно для частот $\omega = 10$ кГц и 100 кГц. В области комнатных температур магнитоемкость увеличивается на порядок при изменении частоты с $\omega = 10$ кГц до 100 кГц. Мнимая часть диэлектрической проницаемости резко увеличивается в интервале температур $155 \text{ К} < T < 190 \text{ К}$ и при дальнейшем нагревании практически от температуры не зависит на частоте $\omega = 10$ кГц и имеет максимум в $\text{Im}(\epsilon)$ при $T = 250$ К, который сдвигается до $T = 270$ К в магнитном поле.

В твердом растворе $\text{Yb}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{S}$ температуры максимумов $d\text{Re}(\epsilon) / dT$ (рис. 8) совпадают с максимумами мнимой части диэлектрической проницаемости (рис. 9) и с ростом частоты для $\omega = 1$ кГц, 10 кГц и 100 кГц сдвигаются в область высоких температур при $T = 126$ К, 147 К и 172 К и описываются в модели Дебаевской релаксации дипольного момента.

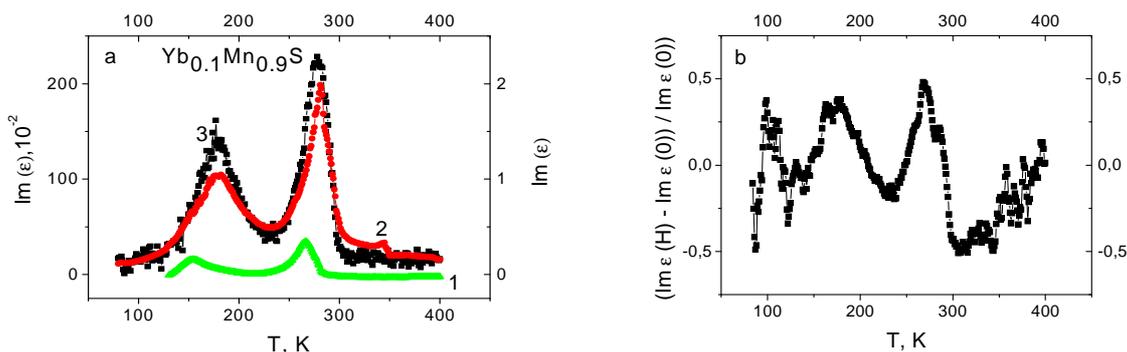


Рисунок 9. (a) – Температурная зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости для образца $\text{Yb}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ с $x = 0.1$ без поля на частоте 100 кГц (2) и в магнитном поле $H = 0.8$ Тл на частотах: 10 кГц (1), 100 кГц (3). (b) – Относительное изменение мнимой части диэлектрической проницаемости от температуры в магнитном поле $H = 0.8$ Тл на $\omega = 100$ кГц.

В области комнатных температур $T = 275 \text{ К} - 283 \text{ К}$ наблюдается острый максимум в $\text{Re}(\epsilon(T))$ (рис. 8). Величина диэлектрической проницаемости уменьшается с ростом частоты, однако в магнитном поле $\text{Re}(\epsilon(\omega))$ растет с увеличением частоты при $T < 150$ К, что характерно для неупорядоченных систем, например в дипольных стеклах. Магнитоемкость $\delta(\epsilon) = (\epsilon(H) - \epsilon(0)) / \epsilon(0)$ резко возрастает при переходе в магнитоупорядоченное состояние (рис. 8) при $T < T_N$, проходит через максимум и асимптотически исчезает при $T = 75$ К. Возможный механизм связан с магнитоупругим взаимодействием. Максимумы в $\delta(\epsilon)$ и в изменении мнимой части диэлектрической проницаемости в магнитном поле наблюдаются при одинаковой температуре $T = 277$ К, изображенный на рис. 9. В области комнатных температур и выше магнитоемкость составляет $\sim 25\%$.

Для состава с $x = 0.15$ диэлектрическая проницаемость также растет с ростом частоты в области температур $T < 150$ К. В интервале температур $150 \text{ К} < T < 230 \text{ К}$ величина $\text{Re}(\epsilon(T))$ увеличивается в несколько раз. Мнимая часть диэлектрической проницаемости, измеренная на частотах $\omega = 10$ кГц, 66 кГц и 100 кГц, имеет в этой области температур максимумы при $T = 180$ К, 196 К и 207 К. При нагревании выше $T > 300$ К наблюдается дальнейший рост $\text{Re}(\epsilon(T))$ от температуры на частоте $\omega = 10$ кГц, а при более высоких частотах диэлектрическая проницаемость практически от температуры не зависит.

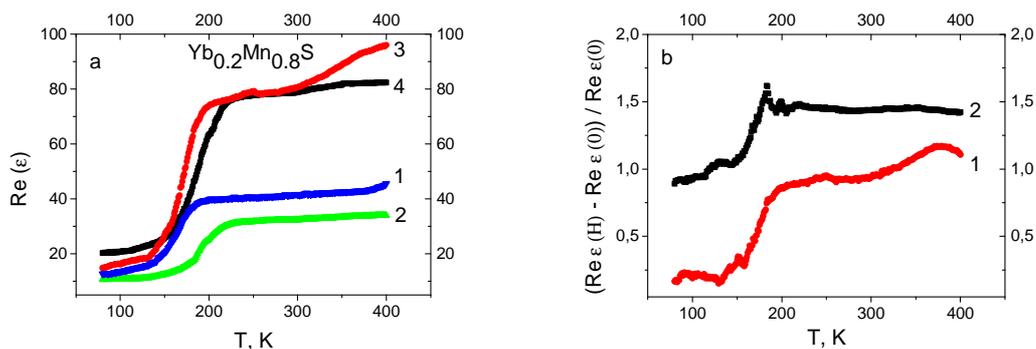


Рисунок 10. (a) – Температурная зависимость действительной части диэлектрической проницаемости для образца $\text{Yb}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ с $x = 0.2$ без поля на частотах: 10 кГц (1), 100 кГц (2) и в магнитном поле $H = 0.8$ Тл на частотах: 10 кГц (3), 100 кГц (4); (b) – Относительное изменение действительной части диэлектрической проницаемости в магнитном поле $H = 0.8$ Тл на частотах: 10 кГц (1), 100 кГц (2).

Для концентраций ионов иттербия, превышающих концентрацию протекания $x = 0.16$, температурное поведение диэлектрической проницаемости качественно меняется в области высоких температур $T > 200$ К (рис. 10). Величина $\text{Re}(\epsilon(T))$ слабо зависит от температуры и уменьшается в несколько раз при охлаждении в интервале $150 \text{ К} < T < 200 \text{ К}$. В этом интервале диэлектрические потери максимальны и максимум $\text{Im}(\epsilon)$ смещается от $T = 166$ К к $T = 190$ К с увеличением частоты от 10 кГц до 100 кГц. Магнитоёмкость в области комнатных температур и выше увеличивается с ростом частоты и составляет 100 % для $\omega = 10$ кГц и 150 % для $\omega = 100$ кГц.

Таким образом, температурное поведение действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости незначительно меняется от состава в $\text{Yb}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ в области низких температур $80 \text{ К} < T < 200 \text{ К}$ и возможно, обусловлено электрон-фононным взаимодействием электронов с ионами марганца.

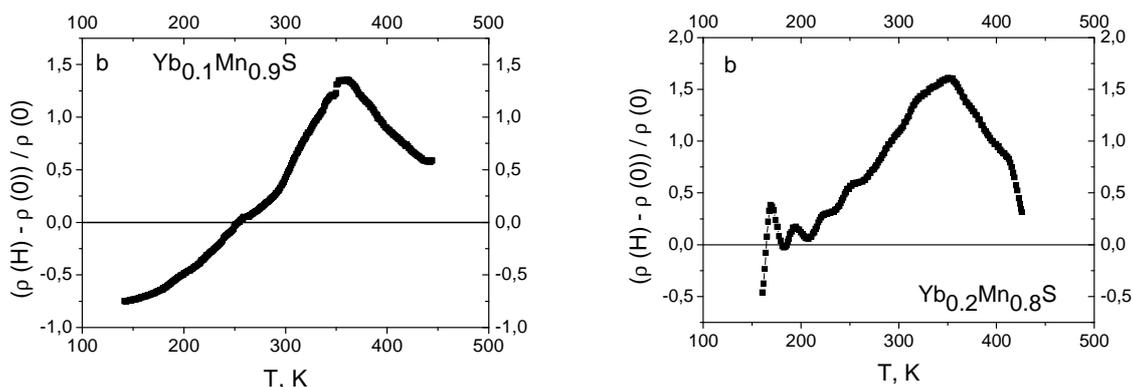


Рисунок 11. Относительное изменение удельного электросопротивления от температуры для образцов $\text{Yb}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ с $x = 0.1$ (a) и с $x = 0.2$ (b).

В твердом растворе $\text{Yb}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ сопротивление увеличивается в магнитном поле $H = 0.8$ Тл в интервале $150 \text{ K} < T < 450 \text{ K}$ и достигает максимума при $T = 329 \text{ K}$. В области комнатных температур имеем гигантский положительный магниторезистивный эффект с изменением величины сопротивления на порядок. Величина энергии активации меняется в пределах процента в интервале $150 \text{ K} - 300 \text{ K}$, а предэкспоненциальный множитель в зависимости сопротивления от температуры уменьшается в десять раз в магнитном поле.

В $\text{Yb}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ с $x = 0.1$ уменьшается энергия активации носителей тока в магнитном поле и магниторезистивный коэффициент меняет знак с отрицательного на положительный при $T = 260 \text{ K}$ (рис. 11). Максимум величины $(\rho(H) - \rho(0)) / \rho(0)$ наблюдается при $T = 360 \text{ K}$ и магниторезистивный эффект исчезает асимптотически при $T = 500 \text{ K}$. Качественно подобное поведение сопротивления в магнитном поле с пересечением температурных зависимостей $\rho(T, H)$ и $\rho(T, H = 0)$ при $T = 220 \text{ K}$ найдено в $\text{Yb}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ с $x = 0.15$. Магнитосопротивление имеет максимум $(\rho(H) - \rho(0)) / \rho(0) = 0.5$ при $T = 275 \text{ K}$. Температурная область $200 \text{ K} - 480 \text{ K}$ положительного магнитосопротивления увеличивается с ростом концентрации и для $x = 0.2$, магниторезистивный эффект больше 100 % при температурах выше комнатных $300 \text{ K} - 400 \text{ K}$ (рис. 11b). Существование магниторезистивного эффекта подтверждается измерением вольт-амперных характеристик без поля и в магнитном поле $H = 0.8$ Тл при комнатной температуре. Величина магнитосопротивления зависит от тока, так с увеличением тока магнитосопротивление растет проходит через максимум и уменьшается. С ростом концентрации ионов иттербия величина тока, соответствующая максимуму магнитосопротивления растет. Для определения влияния орбитальных степеней свободы электрона на магниторезистивные свойства, исследуем структурные характеристики (изменение объема). Измерения коэффициента теплового расширения проведены на дилатометре DIL-402C фирмы NETZSCH в температурном диапазоне $200 \text{ K} - 750 \text{ K}$.

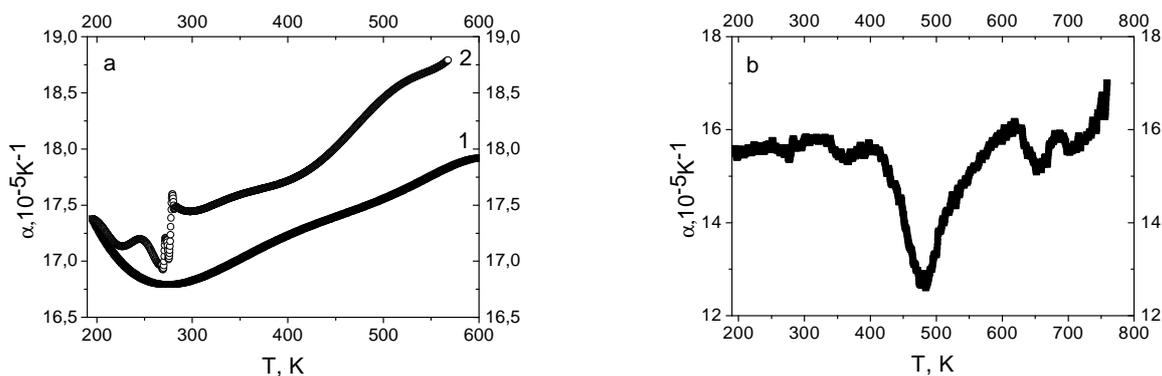


Рисунок 12. Температурная зависимость коэффициента теплового расширения решетки $\text{Yb}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ для составов с $x = 0.05$ (1), $x = 0.1$ (2) (a); $x = 0.2$ (b).

При нагревании коэффициент теплового расширения уменьшается и имеет минимум при температуре $T = 275$ К и резкий скачок в $\alpha(T)$ для состава с $x = 0.1$ (рис. 12). При этой температуре диэлектрическая проницаемость и магнетоемкость имеют максимальные значения, а магниторезистивный эффект меняет знак с отрицательного на положительный. Выше $T > 480$ К уменьшается наклон в температурной зависимости $\alpha(T)$ ($da/dT = 0$ при $T = 480$ К) и исчезает магнитосопротивление. Рост коэффициента теплового расширения с температурой, возможно, вызвано ангармонизмом колебаний решетки в результате электрон-фононного взаимодействия. Для состава с $x = 0.2$ в зависимости $\alpha(T)$ наблюдается минимум при $T = 480$ К и уменьшение относительного объема образца в интервале 450 К – 550 К. Сопротивление выше температуры 500 К резко уменьшается на порядок.

В интервале температур 470 К – 490 К аномалии в коэффициенте теплового расширения коррелируют с магниторезистивностью, ниже этих температур для всех составов наблюдаются магниторезистивный и магнетоемкостный эффекты. Магнетоемкость связана с электронной подсистемой. Одним из механизмов, объединяющих эти эффекты, является уменьшение подвижности электронов и образование фазового расслоения электронов на границе раздела Mn-Yb. Частичная локализация электронов на интерфейсе Mn-Yb на трехкратно вырожденных d- орбиталях является причиной образования объемной неоднородности электрического заряда. В модели с орбитальным упорядочением электронов [5] в окрестности температуры образования орбитального упорядочения формируется квазищель на уровне Ферми с изменением электросопротивления в магнитном поле, что качественно объясняет наши результаты.

В заключении приведены основные результаты работы и выводы:

1. В сульфиде $\text{Sm}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ с концентрацией $x = 0.25$ обнаружено состояние спинового стекла. Установлена релаксация магнитного момента через обменное взаимодействие спинов локализованных и делокализованных электронов.

2. Определена критическая концентрация перехода от полупроводникового к металлическому типу проводимости. Установлена область температур и концентраций с магнитным и фононным механизмом электрического сопротивления в $\text{Sm}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$.

3. Определена магнитная фазовая диаграмма и спиновые переходы на ионах иттербия в $\text{Yb}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ по концентрации. Для всех составов найден полупроводниковый тип проводимости в $\text{Yb}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$. Обнаружены и интерпретированы максимумы в термоэдс в области высоких температур.

4. Проводимость и термоэдс в $\text{Yb}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ обусловлены переходом 4f- электронов в зону проводимости. Найдено удовлетворительное согласие температурных зависимостей электросопротивления и концентрации электронов проводимости, вычисленных в модели примесного полупроводника с 4f- донорным уровнем с учетом сдвига дна зоны проводимости.

5. Обнаружен магнитоемкостный и магниторезистивный эффекты для всех составов $\text{Yb}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ с максимальной величиной для $x = 0.2$ при температурах выше комнатной. Установлена смена знака магнитосопротивления с отрицательного на положительный при нагревании в области составов $0.1 \leq x \leq 0.2$. Определена критическая температура, выше которой исчезает магнитосопротивление.

Основное содержание и результаты диссертации отражены в следующих публикациях:

Статьи в реферируемых журналах

1. S.S. Aplesnin, **A.M. Kharkov**, E.V. Eremin, O.B. Romanova, D.A. Balaev, V.V. Sokolov, A.Yu. Pichugin. Nonuniform magnetic states and electrical properties $\text{Sm}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ solid solutions // IEEE Transactions on magnetics, 2011. – V. 47, № 10.
2. S.S. Aplesnin, **A.M. Kharkov**, O.B. Romanova, L.I. Ryabinkina, E.V. Eremin, D.Velikanov, V.V. Sokolov, A.Yu. Pichugin, O.Demidenko, G.Makovetskii, K.Yanushkevich. Magnetic properties of $\text{Sm}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ solid solutions // Phys. Status Solidi B, 2011. – № 8. – p. 248-257.
3. S.S. Aplesnin, **A.M. Kharkov**, O.B. Romanova, D.A. Balaev, M.V. Gorev, A.Vorotinov, V.V. Sokolov, A.Yu. Pichugin. Metall-semiconductor transition in $\text{Sm}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ solid solutions // Phys. Status Solidi B 249, 2012. № 4. – p. 812-817.
4. S.S. Aplesnin, **A.M. Kharkov**, E.V. Eremin, V.V. Sokolov. Electrical resistance of $\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{S}$ spin glass // Solid State Phenomena, 2012. – V. 190. – p. 105-108.
5. S.S. Aplesnin, **A.M. Kharkov**, O.B. Romanova, M.N. Sitnikov, E.V. Eremin, M.V. Gorev, K.I. Yanushkevich, V.V. Sokolov, A.Yu. Pichugin. Spin state of cations and magnetoelastic effect in the $\text{Yb}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2014. – V.352. – p. 1-5.
6. С.С. Аплеснин, **А.М. Харьков**. Механизмы релаксации намагниченности в спиновом стекле $\text{Sm}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ // Вестник Сибирского государственного аэрокосмического университета имени

академика М.Ф. Решетнева. Специальный выпуск 6 (46) при содействии КГАУ «Красноярский краевой фонд поддержки научной и научно-технической деятельности». – Красноярск, 2012. – С.11-16.

7. С.С. Аплеснин, **А.М. Харьков**. Магнитные и динамические свойства твердых растворов $\text{Sm}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ // Журнал «Физика твердого тела», Том 55, Выпуск 1. Санкт-Петербург, 2013. – С.69-74.

8. С.С. Аплеснин, **А.М. Харьков**, О.Б. Романова, К.И. Янушкевич, А.И. Галяс, В.В. Соколов. Магнитные и электрические свойства твердых растворов $\text{Yb}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ // Известия РАН. Серия физическая, 2013, том 77, № 10. – С.1472-1474.

Материалы международных и всероссийских конференций

9. S.S. Aplesnin, **А.М. Kharkov**, M.V. Gorev, M.A. Lopatina, A.M. Semenov. Magnetoelastic effect in $\text{Re}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ (Re = Eu, Sm, $x = 0.2$) solid solutions // VI Euro-Asian Symposium «Trends in Magnetism»: Nanospintronics Eastmag, 2010. – p. 95.

10. **А.М. Харьков**. Электрические свойства твердых растворов $\text{Sm}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ // Актуальные проблемы авиации и космонавтики: сб. тезисов VI Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых специалистов (апрель 2010) / Сиб. гос. аэрокосмич. ун-т. – Красноярск, 2010. – С.127-128.

11. С.С. Аплеснин, **А.М. Харьков**, Е.В. Еремин, А.А. Юзифович, В.В. Соколов. Неоднородные магнитные состояния в твердых растворах $\text{Re}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ (Re = Sm, Ho) // IV Байкальская международная конференция «Магнитные материалы. Новые технологии». VICMM-2010. – Иркутск, 2010. – С.49-50.

12. **А.М. Харьков**. Металлический тип проводимости твердых растворов $\text{Sm}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ // Межвузовская региональная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых физиков «НКСФ-XXXIX», Красноярск, 2010. – С.46.

13. С.С. Аплеснин, **А.М. Харьков**, Д.А. Балаев, В.В. Соколов. Электрические свойства твердых растворов $\text{Sm}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ с переменной валентностью // Материалы XIV Междунар. Науч. конф., посвящ. памяти генерального конструктора ракетно-космических систем академика М.Ф. Решетнева «Решетневские чтения», Красноярск, 2010. – С.572-574.

14. S.S. Aplesnin, **А.М. Kharkov**, E.V. Eremin, V.V. Sokolov. Electrical resistance of $\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{S}$ spin glass // MISM. Book of Abstracts. Moscow, 2011. – p. 695.

15. С.С. Аплеснин, **А.М. Харьков**, Е.В. Еремин, В.В. Соколов. Состояние спинового стекла в твердом растворе $\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{S}$ // Международная IEEE Сибирская конференция по управлению и связи «SIBCON-2011», Красноярск, 2011.

16. **А.М. Харьков**. Исследование механизмов электрического сопротивления в твердых растворах $\text{Sm}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ с переменной валентностью // Актуальные проблемы авиации и

космонавтики: сб. тезисов VII Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых специалистов (апрель 2011) / Сиб. гос. аэрокосмич. ун-т. – Красноярск, 2011. – С.153-155.

17. **А.М. Харьков.** Электрическое сопротивление твердого раствора $\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{S}$ в состоянии спинового стекла // Межвузовская региональная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых физиков «НКСФ-XL», Красноярск, 2011. – С.46.

18. **А.М. Харьков,** Е.В. Еремин, И.А. Алдашов, В.В. Соколов. Магнитные свойства твердых растворов $\text{Re}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($\text{Re} = \text{Sm}, \text{Ho}$) // Материалы XV Междунар. Науч. конф., посвящ. памяти генерального конструктора ракетно-космических систем академика М.Ф. Решетнева «Решетневские чтения», Красноярск, 2011. – С.367-368.

19. **А.М. Харьков.** Electrical resistance of $\text{Sm}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($x = 0.25$) spin glass // Материалы XI Международной научной конференции «Молодежь. Общество. Современная наука, техника и инновации» для бакалавров, магистров и аспирантов. Красноярск, 2012. – С.41-42.

20. **А.М. Харьков.** Магнитные и динамические свойства твердых растворов $\text{Sm}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ // Всероссийский конкурс научно-исследовательских работ студентов и аспирантов в области физических наук. МГТУ им. Н.Э. Баумана. – Москва, 2012. – С.53-60.

21. С.С. Аплеснин, **А.М. Харьков.** Диэлектрическая проницаемость твердых растворов $\text{Yb}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($x = 0.1, 0.2$) // Материалы XVI Междунар. Науч. конф., посвящ. памяти генерального конструктора ракетно-космических систем академика М.Ф. Решетнева «Решетневские чтения», Красноярск, 2012. – С.419-420.

22. S.S. Aplesnin, **А.М. Kharkov,** O.B. Romanova, V.V. Sokolov, K. Yanushkevich. Magnetic properties of semiconductors $\text{Yb}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ // Book of Abstracts JEMS-2012. – Parma, Italy. – p.271-272.

23. С.С. Аплеснин, **А.М. Харьков,** О.Б. Романова, К.И. Янушкевич, А.И. Галяс, В.В. Соколов. Магнитные и электрические свойства твердых растворов $\text{Yb}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ // Новое в магнетизме и магнитных материалах. Сборник трудов международной конференции, Астрахань, 2012. – С.121-124.

24. S.S. Aplesnin, **А.М. Kharkov,** V.V. Sokolov. Gigantic magnetocapacitive effect into $\text{Yb}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ // Abstracts. V Euro-Asian Symposium «Trends in Magnetism»: Nanospintronics Eastmag, Vladivostok, 2013. – С.33-34.

25. С.С. Аплеснин, **А.М. Харьков,** М.В. Горев, В.В. Соколов. Магнитосопротивление в сульфидах марганца, содержащих элементы с переменной валентностью $\text{Yb}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ // ФТТ-2013. Актуальные проблемы физики твердого тела. Сборник докладов международной научной конференции, Минск, 2013. – С.133-134.

Список цитируемой литературы

1. Уайт, Р.М. Квантовая теория магнетизма. – М.: Мир. – 1985. – с. 304.
2. Aplesnin, S.S., Ryabinkina, L.I., Abramova, G.M., Romanova, O.B., Vorotynov, A.M., Velikanov, D.A., Kiselev, N.I., Balaev, A.D. Conductivity, weak ferromagnetism, and charge instability in an α -MnS single crystal // Phys. Rev. B. – 2005. – V. 71, № 1. – P. 125204-125212.
3. Prafulla, K.S., Sankar, K.R., Annapurna, M.M. Reverse phase high performance liquid chromatographic method for the analysis of Roxithromycin in bulk and pharmaceutical dosage forms // Analytical Chemistry: An Indian Journal. – 2009. – V.8, №1. – P. 57.
4. Zlatic, V., Monnier, R. Theory of the thermoelectricity of intermetallic compounds with Ce or Yb ions // Phys. Rev. B. – 2005. – V.71, 165109.
5. Peters, R., Kawakami, N., Pruschke, T. Orbital Order, Metal Insulator Transition, and Magnetoresistance-Effect in the two-orbital Hubbard model // Phys. Rev. B. – 2011. – V.83, № 12, 125110 / 1-7.