

## ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА И ПЕРЕХОД МЕТАЛЛ- ДИЭЛЕКТРИК В СИСТЕМЕ $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$

Рябинкина Л.И.<sup>1</sup>, Романова О.Б.<sup>1</sup>, Петраковский Г.А.<sup>1</sup>, Киселев Н.И.<sup>1</sup>, Шефер Е.<sup>2</sup>,  
Маковецкий Г.И.<sup>3</sup>, Янушкевич К.И.<sup>3</sup>, Галяс А.И.<sup>3</sup>, Демиденко О.Ф.<sup>3</sup>, Мальцева Е.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт физики им. Л.В.Киренского СО РАН, 660036 Красноярск, Россия

<sup>2</sup> Институт Пауля Шеррера, Цюрих, СН – 5232, Швейцария

<sup>3</sup> Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси, 220072 Минск

Сульфиды 3d - металлов относятся к неупорядоченным системам, обладающим большим разнообразием структурных, магнитных, электронных переходов в разных температурных интервалах. Интерес к этим соединениям вызван обнаружением в них концентрационного перехода металл – диэлектрик (ПМД) и эффекта колоссального отрицательного магнитосопротивления (КМС). [1, 2] Эффект колоссального магнитосопротивления и переход металл – диэлектрик уже достаточно давно привлекают внимание исследователей. Практическая значимость этих эффектов и важность изучения их механизмов стимулируют поиск и исследование новых соединений с КМС и ПМД.

Используя метод катионного замещения в твердых растворах, нами были синтезированы сульфидные соединения  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  с концентрацией кобальта ( $0 < X \leq 0.4$ ).

В данной работе представлены результаты исследования структурных, электрических, термоэлектрических свойств и эффекта Холла сульфидов кобальта.

Поликристаллические образцы были синтезированы методом вакуумированных кварцевых ампул из чистых (99.999%) элементов кобальта, марганца и серы, которые брались в соответствующих количествах, просушивались и помещались в кварцевые ампулы. Ампулы с шихтой подвергались нагреву со скоростью  $40^\circ\text{C}$  в час до температуры  $960^\circ\text{C}$ . При этой температуре ампулы выдерживались в течение недели, затем охлаждались с печью.

Образцы для измерений прессовались из порошков в виде параллелепипедов, отжигались в вакууме при  $1000^\circ\text{C}$  в течение двух часов и имели геометрические размеры  $3 \times 5 \times 10$  mm.

Рентгеноструктурный анализ образцов проведен на дифрактометре ДРОН – 2.0 в монохроматическом  $\text{CuK}_\alpha$  - излучении при 300 К. Измерения удельного электросопротивления и термоЭДС были проведены стандартным четырехзондовым компенсационным методом на постоянном токе в интервале температур 77 – 1000 К в нулевом магнитном поле.

Измерения ЭДС Холла проведены на постоянном токе в интервале температур 77-300 К в магнитных полях 5, 10 и 15 kOe, направленных перпендикулярно плоскости образца. Для исключения влияния побочных эффектов измерения напряжения Холла проводились при двух направлениях поля и тока в образце.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа образцы  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  с  $0 < X \leq 0.3$  имеют гранцентрированную кубическую (ГЦК) решетку типа NaCl, характерную для  $\alpha\text{-MnS}$ . С увеличением степени катионного замещения (X) параметр решетки линейно уменьшается от  $\sim 5,222 \text{ \AA}$  ( $X = 0$ ) до  $\sim 5,204 \text{ \AA}$  ( $X = 0.3$ ), что свидетельствует об образовании твердых растворов. На рентгенограмме образца  $X = 0.4$  наблюдается дополнительная линия (102), относящаяся к гексагональной никель – арсенидной структуре CoS. Однако после

проведения термообработок гексагональная фаза в образце  $X = 0.4$  исчезает. Рентгеноструктурный анализ образцов проводился до и после термообработок и измерений удельного электросопротивления  $\rho(T)$  и коэффициента дифференциальной термоЭДС  $\alpha$  на образцах без напыленных контактов и с напыленными на торцы брусков медными контактами.

На рис.1 представлена температурная зависимость удельного электросопротивления для образца  $\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{S}$ . Для твердых растворов  $X \leq 0.3$  найден полупроводниковый тип проводимости с изменением удельного электросопротивления от  $10^{10}$  Ohm cm ( $X=0$ ) до  $10^5$  Ohm cm ( $X=0.3$ ) при  $T = 80\text{K}$ . Качественный вид температурного поведения сопротивления можно представить в виде трех ступенек с платообразными участками в зависимости  $\lg \rho$  ( $1/T$ ) при трех характерных температурах  $T_{c1} \sim (530\text{K} - 700\text{K})$ ,  $T_{c2} \sim 200-270\text{K}$  и  $T_{c3} \sim T_N = 184\text{K}$ . В области примесной проводимости ( $80\text{K} - T_{c1}$ ) энергия активации изменяется от  $0.01\text{eV}$  до  $0.3\text{eV}$  с дальнейшим увеличением до  $0.4\text{eV}$  при температурах выше  $T_{c1}$ , где реализуется область собственной проводимости аналогично  $\alpha - \text{MnS}$  [3].

Для сульфидов  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  с  $X=0.4$  найден металлический тип проводимости с изменением удельного электросопротивления  $\rho$  в области  $80\text{K} - 1000\text{K}$  от  $0.016$  до  $0.034$  Ohm cm с максимумом сопротивления при  $T_c \sim 950\text{K}$ . При  $T > 950\text{K}$  обнаружен высокотемпературный переход из металлического в полупроводниковое состояние.

Измерения удельного электросопротивления на образцах  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  с составами  $X=0.05$  (1);  $0.1$  (2);  $0.15$  (3);  $0.2$  (4);  $0.3$  (5);  $0.4$  (6) представлены на рис.2. Следует заметить, что характер температурной зависимости удельного электросопротивления для малых

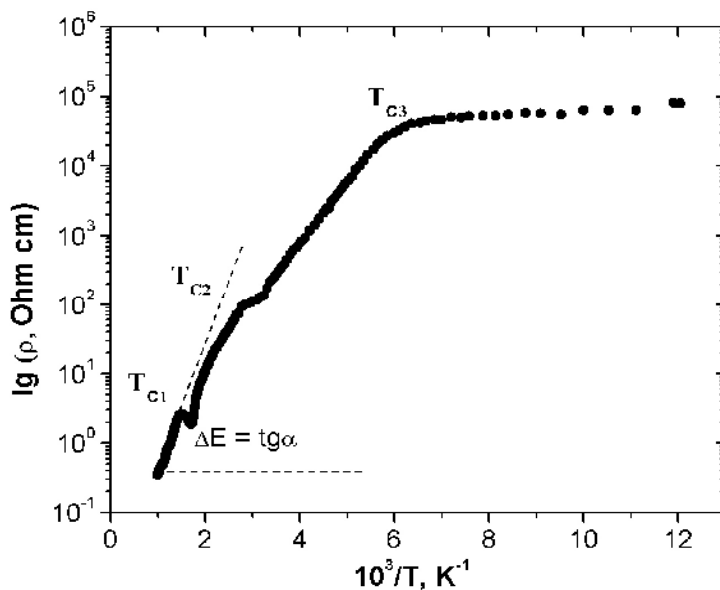


Рис.1 Температурная зависимость удельного электросопротивления для образца  $\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{S}$

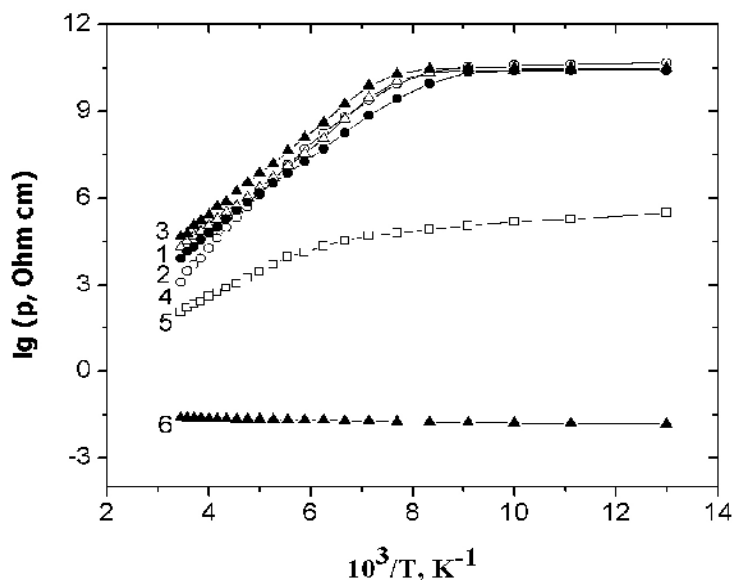


Рис.2 Температурная зависимость удельного электросопротивления образцов системы  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$   $X: 0.05$  (1);  $0.1$  (2);  $0.15$  (3);  $0.2$  (4);  $0.3$  (5);  $0.4$  (6)

концентраций кобальта с  $0.05 < X \leq 0.2$  аналогичен зависимости  $\lg\rho(1/T)$  для нестехиометричных сульфидов марганца  $\alpha - \text{Mn}_x\text{S}$  при изменении концентрации  $X$  [4].

Возрастание концентрации кобальта в сульфидах от  $X \sim 0.05$  до  $X \sim 0.4$  приводит к уменьшению удельного электросопротивления на  $\sim 12$  порядков при 80 К (рис.2). Такое поведение температурной зависимости удельного электросопротивления характерно для неупорядоченных систем с концентрационным переходом металл – диэлектрик типа Андерсона [5].

Согласно данным холловских измерений в образцах с малыми концентрациями замещения ( $X=0.05$ ) подвижность носителей практически не зависит от температуры в области 180-300 К и имеет значение  $\mu=0.02 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  в магнитном поле  $H=5 \text{ kOe}$ . С возрастанием величины поля до 10 кОе подвижность носителей возрастает на порядок, достигая значений  $\mu = 0.20 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ . С увеличением степени замещения кобальтом до  $X=0.2$   $\mu$  падает, а концентрация основных носителей заряда возрастает от  $10^{12} \text{ cm}^{-3}$  до  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$

Измерения термоЭДС выполнены для трех составов с  $X=0.2; 0.3; 0.4$  в интервале температур 80К-950К и приведены на рис.3. Максимумы величин термоЭДС ( $\alpha$ ) расположены в интервале температур 200К-270К для составов с  $X=0.2; 0.3$  и резко уменьшаются с ростом концентрации кобальта. Для состава с  $X=0.4$  отрицательное значение термоЭДС указывает на смену знака носителей с дырочного на электронный и согласуется с результатами изучения эффекта Холла.

Таким образом, в работе синтезированы сульфидные соединения  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ , в которых реализуются переходы металл-диэлектрик как по температуре, так и по концентрации, что стимулирует поиск и изучение эффектов колоссального магнитосопротивления.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ – БРФФИ №. 04 – 02 – 81018 Бел 2004\_а и БРФФИ – РФФИ № Ф04Р-025.

- [1] G.A. Petrakovskii, L.I. Ryabinkina et. al. Phys. Met. Metallogr., **93**, Suppl 1, 82. (2002)
- [2] Г.А. Петраковский, Л.И. Рябинкина и др. Письма в ЖЭТФ **72**, 2, 99 (2000).
- [3] H.H. Heikens, C.F. van Bruggen and C. J. Haas. J. Phys. Chem. Sol. **39**, 8, 833 (1978).
- [4] L. I. Ryabinkina and G.V. Loseva Phys. Stat. Sol. (a) **80**, k.179 (1983).
- [5] Н.Ф. Мотт. Переходы металл- диэлектрик. М.: Наука (1979) 344 с.

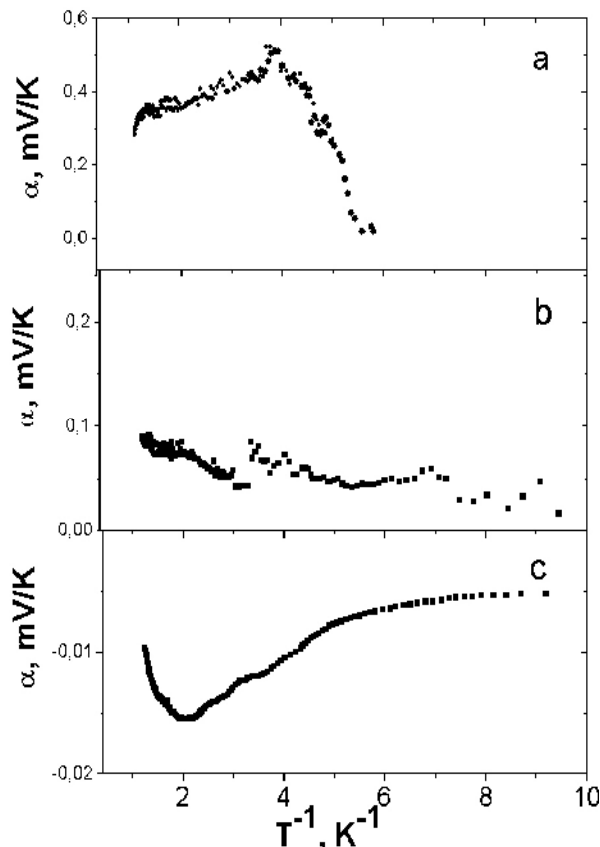


Рис. 3 Температурные зависимости термоЭДС образцов  
 а.  $\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{S}$ ; б.;  $\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{S}$   
 с.  $\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{S}$