

# Переход металл–диэлектрик, магнитосопротивление и магнитные свойства сульфидов 3d-элементов (Обзор)

Г.М. Абрамова, Г.А. Петраковский

*Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, г. Красноярск, Академгородок, 660036, Россия*  
E-mail: agm@iph.krasn.ru

Статья поступила в редакцию 24 января 2006 г., после переработки 10 марта 2006 г.

Представлены результаты исследования транспортных и магнитных свойств некоторых сульфидов 3d-элементов. Рассмотрены концентрационные переходы с изменением типа проводимости и магнитного порядка, особенности колоссального магнитосопротивления в твердых растворах  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  и  $\text{CuV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{S}_2$ .

Подано результати дослідження транспортних і магнітних властивостей деяких сульфідів 3d-елементів. Розглянуто концентраційні переходи зі зміною типу провідності і магнітного порядку, особливості колосального магнітоопору у твердих розчинах  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  та  $\text{CuV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{S}_2$ .

PACS: 75.47.Gk, 64.70.Kb

**Ключевые слова:** сульфиды 3d-элементов, колоссальное магнитосопротивление, фазовые переходы.

## Введение

Вопрос о взаимозависимости магнитных и электрических свойств интенсивно исследуется в настоящее время в связи с обнаружением материалов с колоссальным магнитосопротивлением (КМС) [1–7]. Прикладное направление этих исследований в микроэлектронике получило название «спиновой электроники» или спинтроники [3]. Одним из направлений поиска новых материалов для спинтроники является синтез ферромагнитных полупроводников с улучшенными характеристиками КМС и совместимостью со стандартной полупроводниковой технологией. Выбор материалов-матриц для создания новых соединений с КМС осуществляется преимущественно интуитивно, методом проб и ошибок, так как в данный момент не существует четко выраженных критериев для обнаружения этого эффекта.

Относительное магнитосопротивление вычисляется по формуле  $\delta_H = 100\% [\rho(H) - \rho(0)]/\rho(H)$ , где  $\rho(0)$  — удельное электросопротивление вещества, измеренное в нулевом магнитном поле,  $\rho(H)$  — удельное электросопротивление, измеренное в некотором заданном магнитном поле [5]. Часто используется обозначение  $\Delta\rho(H)/\rho(0)$ . Термин «отрица-

тельное» магнитосопротивление соответствует ситуации, когда при увеличении внешнего магнитного поля величина удельного электросопротивления уменьшается. Отрицательное магнитосопротивление обнаружено в тонкопленочных металлических структурах [1–3], магнитных полупроводниках [4,5], двумерных соединениях и структурах [6–8]. Явление отрицательного магнитосопротивления [4] в тонкопленочных гетероструктурах называют «гигантское магнитосопротивление», в магнитных полупроводниках — «колоссальное магнитосопротивление». В работах последних лет для описания этого явления используется термин «спин-поляризованный электронный транспорт» [2].

Широко известными веществами, в которых наблюдается КМС, являются манганиты на основе  $\text{LaMnO}_3$ , халькогениды европия и хромовые селениды  $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$ ,  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$ . Величина магнитосопротивления  $\delta_H$  (выраженная в процентах) в магнитных полупроводниках изменяется от десятков процентов до нескольких порядков ( $10^{11}\%$  в халькогенидах европия). Вопрос о механизме колоссального магнитосопротивления в магнитных полупроводниках остается предметом обсуждения.

Учитывая, что под воздействием магнитного поля в магнитных полупроводниках часто наблюдается изменение не только величины, но и типа проводимости, явление отрицательного магнитосопротивления можно отнести к классу фазовых переходов металл–диэлектрик (ПМД) [9–11]. Термин «ПМД» описывает не только переходы из металлического в диэлектрическое состояние (и наоборот), но и переходы металл–полуметалл, полупроводник–диэлектрик, то есть переходы, которые сопровождаются изменением структуры электронного энергетического спектра вещества. Отличительная особенность таких переходов – существенное изменение величины удельного электросопротивления и типа проводимости. Явление ПМД, как правило, сопровождается критическим изменением ряда физических параметров вещества (тепловых, структурных, магнитных, оптических и т.п.) и может быть вызвано различными внешними воздействиями (температурой, давлением, электрическим или магнитным полем, изменением химического состава вещества). Переходы металл–диэлектрик в магнитном поле рассмотрены в работах [7]. Экспериментальные данные показывают [8], что КМС сопровождается магнитотепловыми эффектами (гигантский магнитокалорический эффект), что может быть следствием фазового перехода, который осуществляется под действием магнитного поля. Колоссальное магнитосопротивление в халькогенидах европия и манганитах сопровождается сдвигом края оптического поглощения (изменением запрещенной зоны в электронном спектре) под действием магнитного поля, что также характерно для ПМД.

Накопленные к настоящему времени знания о соединениях с КМС свидетельствуют, что наиболее часто явление отрицательного магнитосопротивления наблюдается в твердых растворах, синтезированных на основе магнитных веществ с ПМД, в которых проявляется корреляция в поведении магнитных и электрических свойств. К таким веществам относятся халькогениды европия [12] (инверсионный переход металл–диэлектрик в области магнитного перехода), манганиты [5] (физические свойства которых во многом подобны халькогенидам европия). К классу веществ, в которых наблюдается ПМД, относятся моносulfиды  $3d$ -элементов и их твердые растворы [9]. Колоссальное магнитосопротивление обнаружено в моносulfиде никеля [13] в области перехода металл–диэлектрик, в ряде твердых растворов сульфидов марганца. В данном обзоре рассмотрены особенности магнитных, электрических и магнитотранспортных свойств некоторых твердых растворов сульфидов  $3d$ -элементов.

## 1. Общая характеристика твердых растворов

Результаты экспериментальных исследований показывают (см., например, [9]), что, используя метод направленного катион-анионного замещения, можно управлять величиной и типом проводимости соединения, создавая непрерывные ряды его твердых растворов. Образование и изменение свойств твердого раствора по сравнению с его прототипом определяется двумя факторами – деформационным и химическим. К деформационному приводит разность геометрических размеров атомов замещения и «хозяина». К химическому слагаемому приводит разность их электронных конфигураций. При изоэлектронном замещении атома «хозяина решетки» атомом «гостем» изменения физических свойств вещества будут происходить только в силу деформации решетки (закон Вегарда) [14–16]. Если электронные конфигурации атомов замещения и «хозяина» отличаются, то будет изменяться характер химических связей, а следовательно, и электронный энергетический спектр, электрические и магнитные свойства твердого раствора [9,15–17]. В случае, когда исходная матрица для твердого раствора характеризуется сильным электрон-фононным взаимодействием, оба фактора оказываются взаимозависимыми. В реальных твердых растворах необходимо учитывать несовершенства формирующейся решетки и увеличение степени ее неупорядоченности (особенно для поликристаллов). Если в идеальном твердом растворе катион замещения занимает позицию в решетке, соответствующую катиону-хозяину, то в реальном твердом растворе не исключены ситуации, когда катион замещения занимает междоузлие или попадает в анионную подрешетку.

Механизмы изменения типа проводимости в твердых растворах полупроводников исследовались на веществах с разными кристаллическими решетками [11,18,19]. Результатом развития этого направления физики является формирование новых представлений о проводимости веществ, введение новых понятий, таких, например, как «квантовые точки и нити», «слабая локализация» и «кулоновская блокада» [20–22]. Совокупность экспериментальных данных по изучению более чем 50 полупроводниковых веществ позволила сделать вывод [11,18,19], что механизм изменения типа проводимости при изменении химического состава твердого раствора (концентрационный ПМД) в большей степени определяется распределением примесей и дефектов в полупроводниковой матрице и формированием их микроструктуры, нежели исходной кристаллической структурой вещества-матрицы. На рис. 1, 2 для примера представлены температурные

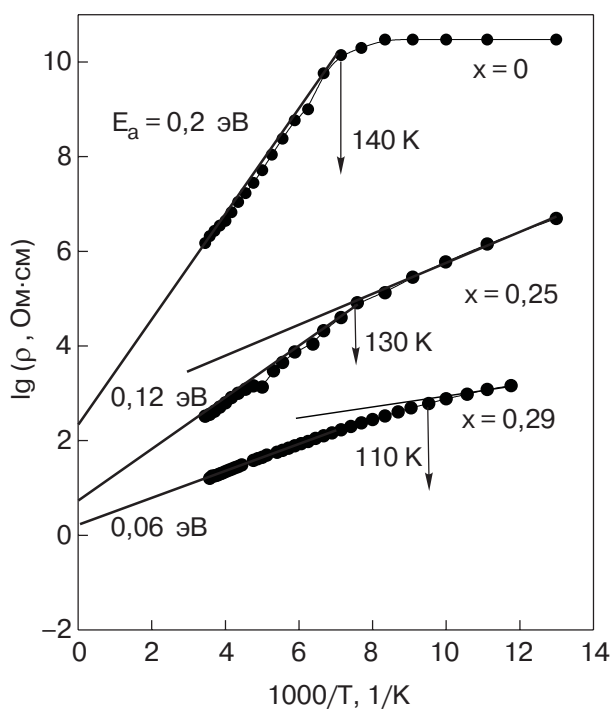


Рис. 1. Температурные зависимости электросопротивления поликристаллов  $Fe_{1-x}Mn_xS$  в нулевом магнитном поле.

зависимости электросопротивления и их эволюция при изменении степени катионного замещения для

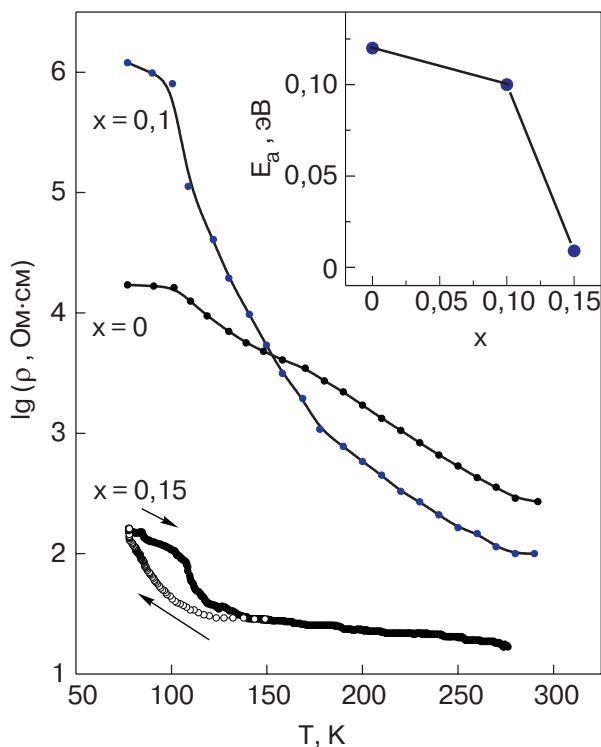


Рис. 2. Температурные зависимости электросопротивления поликристаллов  $CuV_xCr_{1-x}S_2$ . На вставке — концентрационная зависимость энергии активации проводимости.

твердых растворов сульфидов и дисульфидов 3d-элементов. Поведение электросопротивления при катионном замещении в этих веществах характерно для систем, в которых наблюдаются концентрационные переходы металл — диэлектрик. Аналогичные концентрационные электронные переходы наблюдаются и в твердых растворах манганитов [5] с колоссальным магнитосопротивлением.

Теория электронных концентрационных переходов типа перехода диэлектрик — металл (в основном для немагнитных веществ) получила название перколяционной теории и развита в работах Мотта, Дэвиса, Шкловского и Эфроса, Гандмахера [11,18,19]. Эта теория используется также для описания электрических свойств суперионных соединений [23] со смешанным электрон-ионным типом проводимости. Согласно перколяционной теории, примеси в полупроводниковой матрице образуют своеобразную сверхструктуру, параметр которой определяется радиусом локализации  $a_B$  (характерный размер области локализации носителя заряда вблизи примесного центра). Максимальное значение  $a_B \approx 600 \text{ \AA}$  наблюдалось для InSb. Эта величина много больше, чем значение параметра элементарной ячейки вещества. При увеличении концентрации примесей наблюдается изменение радиуса локализации и эффект электронного протекания, который и приводит к изменению типа проводимости твердого раствора. Электронный энергетический спектр таких полупроводниковых материалов отличается от спектра стандартных полупроводников наличием в запрещенной зоне разрешенных состояний («хвостов» электронной плотности) [11,18,19]. Концентрационный переход металл — диэлектрик соответствует ситуации (модель Андерсона), когда для плотности электронных состояний выполняется условие  $E_C = E_F$ , где  $E_F$  — энергия Ферми,  $E_C$  (край подвижности) — энергия, отделяющая области локализованных и делокализованных состояний носителей заряда.

В магнитных полупроводниках (МП) и при легировании немагнитных матриц магнитными ионами электронный перколяционный переход часто сопровождается изменением типа магнитного порядка — магнитным концентрационным переходом. Такая ситуация характерна для манганитов, халькогенидов марганца и европия, арсенида галлия [5,12,24]. Концентрационные переходы антиферромагнетик — ферромагнетик, сопровождающиеся электронным концентрационным переходом, установлены и в ряде твердых растворов сульфидов переходных металлов, например в системах  $Me_xMn_{1-x}S$  ( $Me = Fe, Cr$ , [25,26]),  $CuV_xCr_{1-x}S_2$  [27]. На рис. 3 показано изменение магнитных свойств в системе

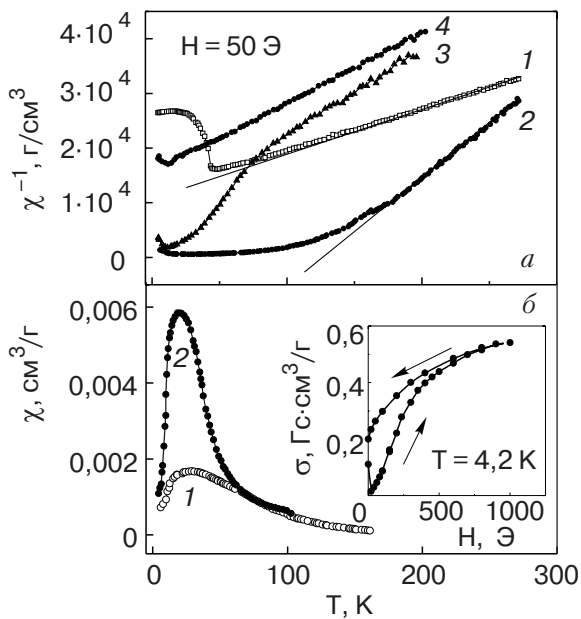


Рис. 3. Температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\text{CuV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{S}_2$  при различных  $x$ : 0 (1), 0,05 (2), 0,15 (3), 0,25 (4) (а); 0,05 (1), 0,1 (2) (б) [63]. На вставке: намагниченность для  $x = 0,1$ .

$\text{CuV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{S}_2$  [27]. С ростом степени катионного замещения в антиферромагнетике  $\text{CuCrS}_2$  появляется спонтанный момент.

Механизмы магнитных перколяционных переходов в твердых растворах в основном изучались на сплавах металлов [28]. Для твердых растворов магнитных полупроводников механизм одновременного изменения типа проводимости и магнитного порядка предложен Нагаевым (механизм фазового расслоения) [5].

Опыт многолетних исследований манганитов свидетельствует, что существенная зависимость электрических свойств от внешнего магнитного поля наблюдается именно в катион-замещенных системах для составов, соответствующих области концентрационных магнитных и электронных переходов. Поэтому можно было ожидать, что для поиска новых соединений с КМС наиболее перспективными являются матрицы, на основе которых путем катионного или анионного замещения можно синтезировать ряды твердых растворов, физические свойства которых непрерывно изменяются от антиферромагнитного полупроводника до ферромагнитного металла. Эта идея легла в основу исследований, результаты которых стимулировали интерес к сульфидам марганца.

## 2. Магнитосопротивление твердых растворов $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$

Одними из широко известных соединений с высокими параметрами КМС являются халькогениды европия, кристаллизующиеся в кубической структуре NaCl-типа [12]. Однако практическое использование этих веществ ограничено низкими температурами магнитного перехода. Изоструктурными данным веществам являются монооксиды ряда 3d-элементов и моносulfид марганца. Температура Нееля моносulfида марганца  $\text{MnS}$  составляет 147K [9] и значительно превышает температуру магнитного перехода в халькогенидах европия. Основным структурным элементом NaCl-решетки в моносulfиде марганца является октаэдр — атом марганца располагается в октаэдрическом окружении анионов, подобно тому, как это имеет место в широко изучаемых манганитах [5,15]. Аналогично соединению  $\text{LaMnO}_3$ , представляющему матрицу для создания веществ с КМС, моносulfид марганца является антиферромагнитным диэлектриком. В области магнитного перехода у  $\text{MnS}$  наблюдается резкое изменение энергии активации проводимости  $E_a$  [9]. В парамагнитном состоянии величина  $E_a$  составляет 0,3 эВ и понижается на порядок при установлении магнитного порядка.

Многолетние исследования [9,25,29] показали, что, используя метод катионного замещения, можно управлять величиной и типом проводимости моносulfида марганца. С ростом степени катионного замещения в системах твердых растворов  $\text{Me}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  ( $\text{Me} = \text{V}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Co}$ ) [25,26,29,30] формируются вещества, величина удельного электросопротивления которых при 77 К изменяется на 6 порядков. Концентрационные переходы антиферромагнитный диэлектрик–ферромагнитный полуметалл в области низких температур установлены в системах  $\text{Me}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  ( $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Cr}$ ) [26,31]. Среди известных катион-замещенных систем [25,26,29,30], синтезированных на основе моносulfида марганца ( $\text{Me}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ,  $\text{Me} = \text{V}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Co}$ ), ферромагнетизм обнаружен только в системе  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  при 300 К [31].

Отличие ионных радиусов (ионный радиус для  $\text{Mn}^{2+}$  равен 0,91 Å, для  $\text{Fe}^{2+}$  — 0,80 Å) [15] приводит к сжатию элементарной ячейки NaCl-структуры при формировании твердого раствора  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ . Такое сжатие в ряду оксида и халькогенидов европия сопровождается сменой типа магнитного порядка. Для ферромагнитного оксида европия ( $T_C = 76$  К) параметр элементарной ячейки NaCl-структуры  $a = 5,14$  Å, тогда как для антиферромагнетика теллурида европия  $a = 6,60$  Å и  $T_N = 10$  К [12]. В работах [25,31–33] установлено, что ферромагнит-



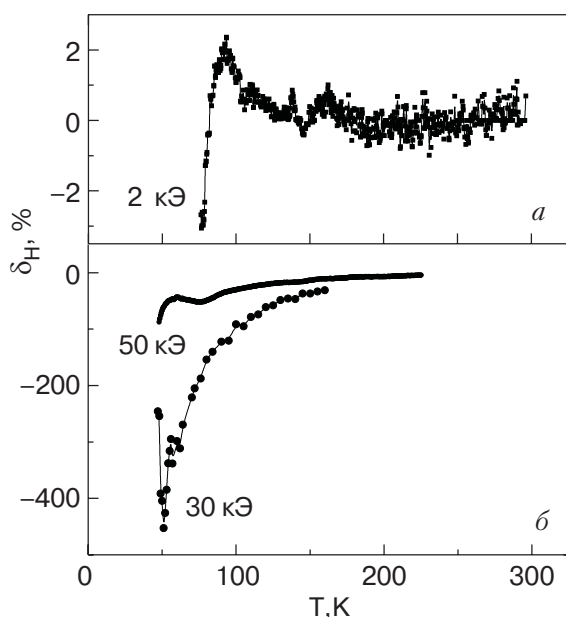


Рис. 4. Температурные зависимости магнитосопротивления поликристалла  $Fe_{1-x}Mn_xS$  ( $x = 0,29$ ) [35].

ные свойства в системе  $Fe_xMn_{1-x}S$  возникают в области составов с  $x = 0,25$ , критический состав концентрационного электронного перехода  $x = 0,4$ .

Простая кристаллическая структура, высокая намагниченность насыщения, зонный характер проводимости, проявляемые для ряда составов  $Fe_xMn_{1-x}S$ , вызвали интерес к этой системе. Первые результаты исследования магнитосопротивления железо-марганцевых сульфидов [26,32] показали перспективность изучения этих веществ. В поликристаллах  $Fe_{1-x}Mn_xS$  максимальная величина отрицательного магнитосопротивления установлена для состава  $x = 0,29$  (по шихте) [26,32,33]. При температуре 50 К магнитосопротивление достигает величины  $-450\%$  в магнитном поле 30 кЭ. В поле 50 кЭ величина магнитосопротивления уменьшается и при 40 К не превышает  $-100\%$  (рис. 4) [26,33,35]. На рис. 5 представлены полевые зависимости намагниченности, сопротивления и концентрации носителей заряда при 77 К для поликристаллов с  $x = 0,29$ ; видно, что понижение электросопротивления в магнитном поле сопровождается ростом намагниченности и концентрации носителей заряда, подобно тому, как это наблюдается в манганитах и халькогенидах европия. При 77 К величина магнитосопротивления для состава с  $x = 0,29$  достигает  $-20\%$  в поле 7 кЭ (рис. 5,б). Изменение концентрации носителей заряда в магнитном поле позволяет предполагать изменение электронного энергетического спектра этих веществ.

Синтез монокристаллов железо-марганцевых сульфидов позволил выяснить, что физические

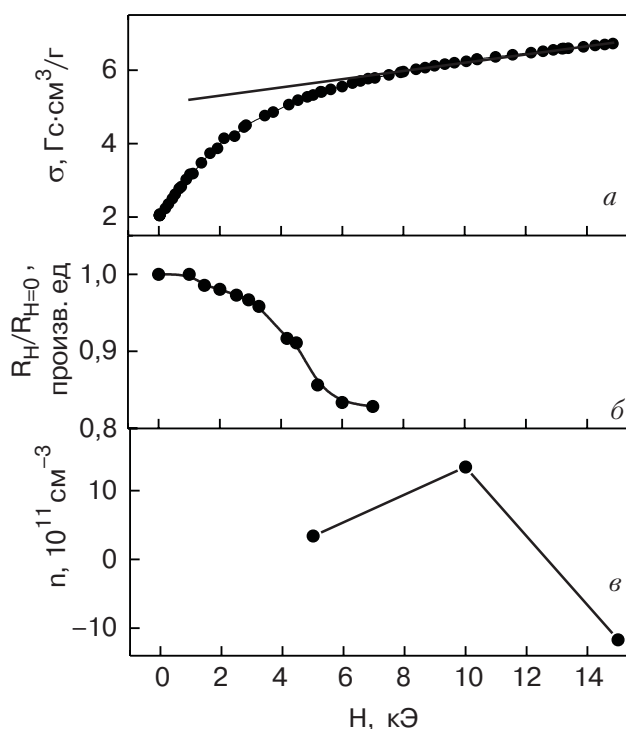


Рис. 5. Полевые зависимости намагниченности (а), относительного сопротивления (б), концентрации носителей заряда (в) поликристалла  $Fe_{1-x}Mn_xS$  ( $x = 0,29$ ) при 77 К.

свойства монокристаллических и поликристаллических образцов  $Fe_{1-x}Mn_xS$  существенно отличаются. В кубических монокристаллах  $Fe_{1-x}Mn_xS$  [37] с  $x = 0,29$ , имеющих значение параметра решетки  $a = 5,179 \text{ \AA}$ , поведение электросопротивления во многом подобно поведению электросопротивления халькогенидов европия. В нулевом магнитном поле величина удельного электросопротивления монокристалла с  $x = 0,29$  при 300 К на два порядка ниже, чем у поликристаллических образцов, а на температурной зависимости электросопротивления наблюдается максимум в области 75 К (инверсионный переход металл – полупроводник). Колоссального магнитосопротивления в кубических монокристаллах  $Fe_{1-x}Mn_xS$  не обнаружено. Наблюдается и существенное отличие в поведении магнитных свойств поликристаллических и монокристаллических образцов. Если в монокристалле в области 200 К наблюдается размытый максимум восприимчивости [37], то в поликристаллических образцах подобный максимум в слабых полях не установлен [26].

### 3. Особенности твердых растворов $Fe_{1-x}Mn_xS$

Сложность исследования катион-замещенных моносльфидов марганца, возможно, связана с рядом особенностей исходного вещества-матрицы. Известно [38–44] три структурные модификации этого

вещества, одна из которых  $\alpha$ -MnS (ГЦК структура NaCl, пространственная группа  $O_h^5$ - $Fm\bar{3}m$ ) характерна для монооксидов 3d-ряда и халькогенидов европия, а две другие модификации изоструктурны с соединениями цинка, имеющими кристаллическую структуру, производную от NaCl (кубическая — сфалерит, гексагональная — вюртцит). При понижении температуры в  $\alpha$ -MnS, аналогично монооксиду марганца, формируется ромбоэдрически искаженная NaCl-решетка с симметрией  $R\bar{3}m$  [44]. Понижение симметрии  $Fm\bar{3}m \rightarrow R\bar{3}m$  и деформация решетки у MnS осуществляются в результате последовательности превращений ( $T_1 = 160$  К,  $T_2 = 147$  К,  $T_3 = 125$  К,  $T_4 = 60$  К [41,44]). Результаты исследований, выполненных разными авторами, свидетельствуют, что температура, при которой возникает ромбоэдрическая деформация ГЦК решетки  $\alpha$ -MnS, может изменяться в пределах 160–200 К. Искажение решетки осуществляется непрерывным образом и проявляется в отклонении угла ребра куба от 90°-значения. При понижении температуры параметр ГЦК решетки уменьшается вплоть до температуры 4,2 К с изломом в области  $T_1$  [44]. Механизм структурного перехода в моносulfиде марганца детально не изучался. В работе [45] рассмотрено искажение NaCl-структуры для некоторых сульфидных веществ и показано, что результирующая деформация ГЦК решетки в зависимости от состояния электронной системы и электрон-фононного взаимодействия может быть как тетрагональной, так и ромбоэдрической (что типично для  $\alpha$ -MnS). На важность учета электрон-фононного взаимодействия при анализе физических свойств моносulfида марганца указывают результаты изучения параметров этого вещества под давлением. Увеличение давления и сжатие ГЦК фазы  $\alpha$ -MnS при 300 К приводит к понижению симметрии решетки от кубической до гексагональной и ниже [46,47]. Одновременно наблюдается уменьшение запрещенной зоны и переход из полупроводникового состояния в металлическое [46].

Исследований магнитных свойств  $\alpha$ -MnS под давлением не проводилось. Однако известно, что три кристаллические фазы моносulfида марганца [41,48], формирующиеся при одном и том же составе вещества Mn:S = 1:1, являются антиферромагнитными. Для  $\beta$ -MnS (кубическая структура типа сфалерита ZnS, пространственная группа  $T_d^2$  —  $F\bar{4}3m$ ) температура Нееля составляет 160 К (магнитный момент  $6,0\mu_B$ ). Для  $\gamma$ -фазы MnS с гексагональной структурой типа вюртцита ZnS (пространственная группа  $C_6^4$ - $P6_3mc$ ) температура Нееля понижается до 100 К (магнитный момент  $6,1\mu_B$ ). Информация о магнитных свойствах кубической

фазы  $\alpha$ -MnS противоречива. Традиционно считается, что  $\alpha$ -MnS с кубической структурой NaCl имеет магнитную структуру, аналогичную антиферромагнетику MnO ( $T_N \sim 122$  К). Химические связи и магнитная структура в MnO и MnS с кубической NaCl-решеткой подобны манганитам [49]. Магнитный порядок определяется ферромагнитным упорядочением магнитных моментов атомов  $Mn^{2+}$  в плоскостях, перпендикулярных диагонали куба, и их антиферромагнитным упорядочением между плоскостями. Соединения MnO и MnS рассматриваются как классические антиферромагнетики (АФ) со 180° сверхобменным взаимодействием ионов марганца через анион (в направлении ребра куба) [9]. В то же время результаты эксперимента свидетельствуют [36], что антиферромагнитный порядок в  $\alpha$ -MnS устанавливается в деформированной ГЦК решетке. Понижение симметрии решетки  $Fm\bar{3}m \rightarrow R\bar{3}m$  и деформация октаэдра  $MnS_6$  должны вызвать изменение угла химической связи Mn—S—Mn, в результате чего должны измениться степень гибридизации волновых функций катиона и аниона, а также параметры 180° сверхобменного взаимодействия. Теоретические расчеты показывают существенную зависимость магнитного момента в MnS от объема кристаллической ячейки [52], при сжатии ячейки эффективный магнитный момент уменьшается.

По результатам исследования спектров электронного парамагнитного резонанса температура Нееля у  $\alpha$ -MnS составляет  $\sim 147$  К (магнитный момент  $5,8\mu_B$ ), тогда как максимум магнитной восприимчивости наблюдается в области структурного перехода (160 К). Максимум восприимчивости размыт в широком диапазоне температур. В работе [50] для моносulfида марганца в магнитных полях 1–1,9 кЭ обнаружена обратимая последовательность максимумов восприимчивости в диапазоне 140–180 К (рис. 6). Ступеньки в восприимчивости наблюдались авторами работы [44]. Слабый спонтанный момент в диапазоне 4,2–300 К обнаружен в монокристалле моносulfида марганца [51].

Результаты исследования электрических и магнитных свойств моносulfида марганца показывают их зависимость от технологии синтеза. Например, величины электросопротивления и намагниченности ( $H = 8,6$  кЭ) для поликристаллического  $\alpha$ -MnS составляют соответственно  $\rho(300$  К)  $\sim 8,50 \cdot 10^2$  Ом·см [9] и  $\sigma(300$  К) =  $0,6$  Гс·см<sup>3</sup>/г [31], тогда как для монокристалла аналогичного состава  $\rho(300$  К) =  $3,17 \cdot 10^5$  Ом·см и  $\sigma(300$  К) =  $0,4$  Гс·см<sup>3</sup>/г [31,36]. Для монокристалла  $\alpha$ -MnS обнаружена [36] анизотропия электросопротивления. В магнитоупорядоченном ( $T < T_N = 147$  К) состоянии величина электросопротивле-

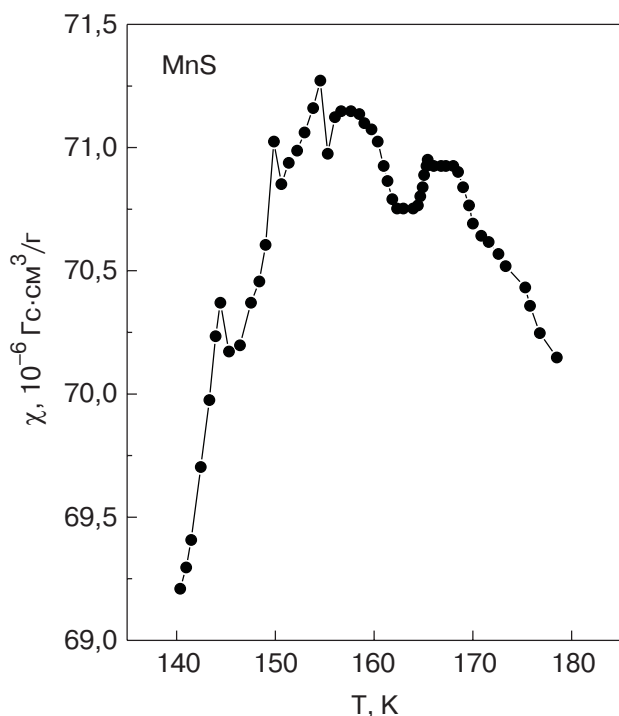


Рис. 6. Температурная зависимость магнитной восприимчивости моносульфида марганца [50].

ния  $\rho_{[100]}$  в направлении  $[100]$ , соответствующем 180-градусному обменному взаимодействию, почти на два порядка ниже, чем значение  $\rho_{[111]}$ , измеренное в плоскости, перпендикулярной направлению  $[111]$  (в которой осуществляется ферромагнитное упорядочение магнитных моментов ионов марганца). Отрицательное магнитосопротивление обнаружено для  $\rho_{[111]}$  монокристалла в парамагнитной фазе при температурах, выше температуры структурного перехода, и составляет  $-12\%$  в поле  $10$  кЭ [36]. Механизм магнитосопротивления, магнитных и электрических свойств для  $\alpha$ -MnS с кубической NaCl-решеткой рассмотрен в работах [36,51].

Для FeS, отличающегося от MnS дополнительным  $3d$ -электроном, характерна гексагональная структура NiAs-типа [9]. При  $300$  К гексагональную структуру (вюрцит) может иметь и стехиометричный моносульфид марганца (гамма-фаза) [42]. FeS — антиферромагнитный низкоомный полупроводник ( $T_N = 590$  К, эффективный момент  $1,8\mu_B$ ), претерпевающий ПМД в области  $420$  К. Антиферромагнитный порядок FeS определяется ферромагнитным упорядочением магнитных моментов катиона в выделенных плоскостях атомов металла и их антиферромагнитным упорядочением между плоскостями [9,53]. Магнитные свойства FeS объясняются сосуществованием локализованных и делокализованных  $3d$ -электронов [9]. Это соединение является более ковалентным по сравнению с MnS, корреляционные эффекты в нем менее выражены [52]. Если для

$\alpha$ -MnS при  $300$  К величина электросопротивления составляет  $\sim 10^5$  Ом·см, то при переходе к FeS она понижается на 6 порядков. Для монокристалла FeS величина удельного электросопротивления при  $300$  К составляет  $0,6$  Ом·см и при  $77$  К возрастает до  $2$  Ом·см. Наши экспериментальные исследования показали, что в диапазоне температур  $77$ – $300$  К величина магнитосопротивления в этом веществе в поле  $10$  кЭ не превышает  $-2\%$ .

Учитывая существенную разницу в температурах Нееля ( $150$  и  $450$  К) и величинах удельного электросопротивления, можно было ожидать наличия концентрационного электронного перехода в твердых растворах  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  при одновременном увеличении температуры магнитного перехода.

Исследованию твердых растворов  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ , кроме отмеченных выше, посвящены работы [54–58]. Результаты, полученные разными авторами, показали, что структурные свойства твердого раствора  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  зависят от технологии приготовления, так как существует различие в данных. Авторы работы [58] сообщают, что кристалл  $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$  с  $5\%$  содержанием железа имеет при  $300$  К структуру антивюрцита. Согласно [57], твердые растворы  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  имеют NaCl-структуру, при этом параметр ГЦК ячейки монотонно уменьшается от значения  $5,22$  Å для  $x = 0$  до  $5,14$  Å для  $x = 0,5$ . В работах [25] сообщается, что параметр ГЦК решетки при изменении состава твердого раствора уменьшается от  $5,222$  Å ( $x = 0$ ) до  $5,165$  Å ( $x = 0,5$ ).

В работе [57] представлены результаты исследования XANES-спектроскопии кубических и гексагональных твердых растворов  $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ . Данные свидетельствуют, что сжатие параметра ГЦК решетки моносульфида марганца при увеличении степени замещения в  $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$  сопровождается сдвигом края поглощения серы в сторону низких энергий, характерных для более ковалентного моносульфида железа.

На рис. 1 представлены температурные зависимости удельного электросопротивления  $\rho(T)$  для монокристалла моносульфида марганца [36] и поликристаллических образцов  $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$  с составами  $x = 0,25$  и  $x = 0,29$ , измеренные в нулевом магнитном поле. Если в катион-замещенных системах  $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$  и  $\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$  температурное поведение электросопротивления в диапазоне  $77$ – $300$  К аналогично моносульфиду марганца [30,25] (замещение вызывает лишь общее понижение величины сопротивления), то в твердых растворах  $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$  поведение электросопротивления в зависимости от температуры имеет иной характер [33,34]. Излом в  $\rho(T)$ , а также максимум восприимчивости при  $150$  К [26], характерные для стехиометричного моносуль-

фида марганца с ГЦК структурой, в твердых растворах  $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$  с  $x = 0,29$  исчезают (рис. 1).

Согласно [44], при 300 К  $\text{MnS}$  является полупроводником с преобладающим дырочным  $p$ -типом проводимости. Подвижность носителей заряда  $p$ -типа в  $\text{MnS}$  составляет  $0,065 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . Поликристаллические твердые растворы  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  имеют переход полупроводник – металл в области высоких температур (~800 К) [33,34]. При температурах 77–300 К в этих веществах преобладает примесный тип проводимости (андерсоновский полупроводник). Понижение величины низкотемпературного электросопротивления твердых растворов  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  (на 6 порядков при 77 К) при увеличении степени катионного замещения объяснялось формированием примесной зоны вблизи потолка валентной зоны  $\text{MnS}$ . Атом  $\text{Fe}^{2+}$  имеет «лишний»  $3d$ -электрон по сравнению с атомом  $\text{Mn}^{2+}$ . Увеличение концентрации железа в  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  приводит к росту концентрации электронов проводимости в примесной электронной зоне и концентрационному переходу Андерсона. В рамках этой модели объясняется смена знака носителя заряда при увеличении степени катионного замещения в  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  при 300 К для  $x = 0,3$  [34]. Металлизация и смена знака носителей заряда в твердых растворах  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  коррелируют с ростом величины спонтанной намагниченности. При этом для состава с  $x = 0,29$  выше температуры Кюри (800 К) намагниченность не зависит от температуры [31]. Этот факт дает основания предполагать, что механизм спонтанной намагниченности при 300 К в твердых растворах  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  может быть связан с зонными электронами, подобно чистому железу.

Согласно данным рентгенографических и нейтронографических исследований, выполненных в интервале температур 4,2–300 К, кристаллическая структура поликристаллического состава  $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$  ( $x = 0,29$ ) с КМС отличается от типичной ГЦК структуры моносulfида марганца. Наряду со структурными рефлексами, характерными для кубической решетки, на рентгенограммах состава с  $x = 0,29$  наблюдаются слабые структурные рефлексы, подобные наблюдаемым в тонкопленочных структурах  $\text{MnS}$  с гексагональной структурой [43]. Параметр ГЦК структуры при 300 К равен  $a = 5,19 \text{ \AA}$ . В области 150 К наблюдается изменение в температурной зависимости параметра решетки, свидетельствующее о наличии структурного перехода. Однако температурная зависимость параметра решетки твердого раствора с  $x = 0,29$  (рис. 7,а) существенно отличается от известной для ГЦК моносulfида марганца [44] – параметр решетки возрастает с понижением температуры. Согласно

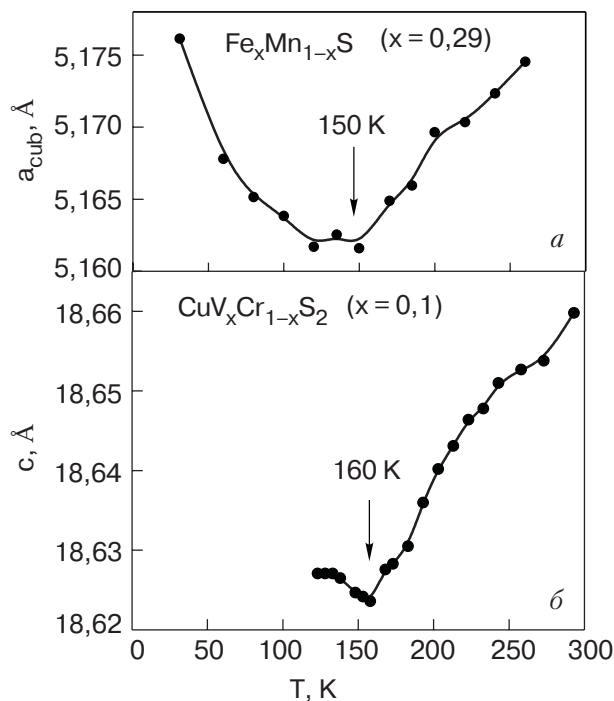


Рис. 7. Температурные зависимости параметров решеток.

нейтронографическим данным [35], при температурах ниже 250 К для поликристалла с  $x = 0,29$  наблюдается сосуществование двух магнитных фаз – антиферромагнитной и ферромагнитной. Антиферромагнитная структура твердого раствора с  $x = 0,29$  подобна магнитной структуре моносulfида

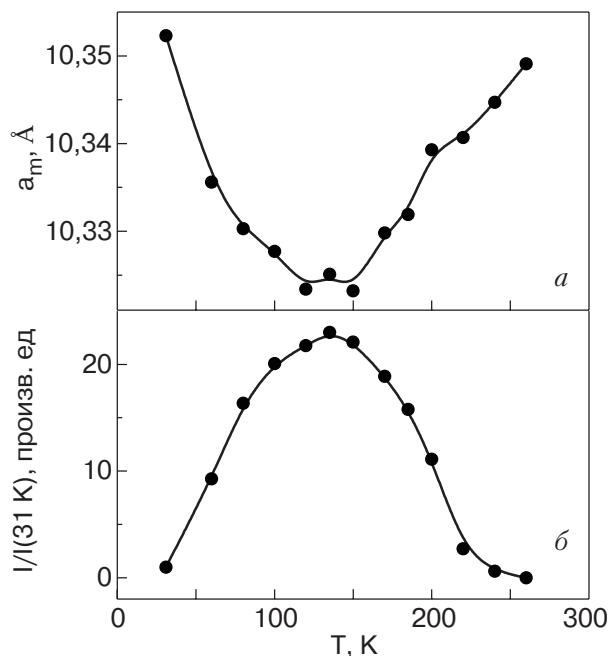


Рис. 8. Температурные зависимости параметра магнитной ячейки (а) и относительной интенсивности магнитного отражения на нейтронограммах (б) для поликристалла  $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$  ( $x = 0,29$ ).



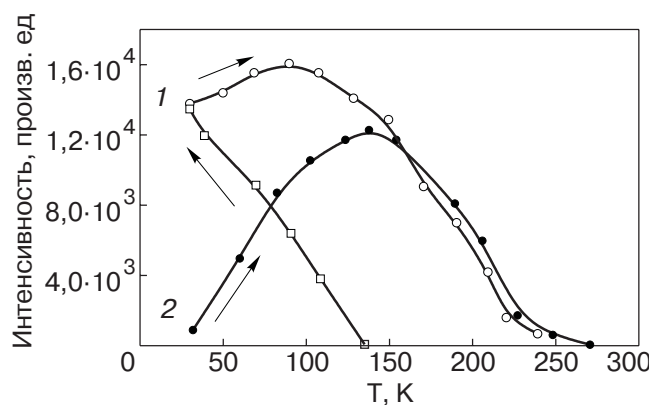


Рис. 9. Температурные зависимости интенсивности магнитного отражения на нейтронограммах поликристалла  $Fe_{1-x}Mn_xS$  ( $x = 0,29$ ): 1 — медленное охлаждение, 2 — быстрое охлаждение образцов.

марганца (параметр магнитной ячейки соответствует удвоенному параметру кристаллографической структуры, рис. 8,а). На рис. 8,б представлена температурная зависимость интенсивности магнитного рефлекса, наблюдаемого на нейтронограммах образцов и соответствующего АФ фазе. Увеличение параметра решетки ниже 150 К сопровождается уменьшением интенсивности магнитного отражения, что указывает на взаимозависимость структурных и магнитных свойств этого вещества. В процессе нейтронографического эксперимента установлено, что поведение магнитных свойств поликристаллов ( $x \sim 0,29$ ) при температуре ниже 250 К существенно зависит от скорости охлаждения (рис. 9). Аналогичная зависимость обнаружена и для параметра решетки: при медленном охлаждении температура, при которой наблюдается изменение в  $a(T)$ , смещается в область низких ( $\sim 100$  К) температур. Обнаруженное сосуществование антиферромагнитной и ферромагнитной фаз в составе с  $x = 0,29$  с колоссальным магнитосопротивлением подобно наблюдаемому в манганитах и свидетельствует о магнитной неоднородности вещества.

На рис. 10 представлены температурные зависимости концентрации носителей заряда для поликристаллических образцов с составами  $x = 0,25$  и  $x = 0,29$  [34]. Для составов с  $x < 0,3$  основными носителями заряда в области низких температур являются заряды  $p$ -типа (проводимость в валентной зоне) [34]. На рис. 10 видно, что для  $x = 0,25$  ниже температуры 130 К, при которой еще фиксируется (рис. 1) излом в  $\lg \rho(1/T)$ , концентрация носителей заряда  $p$ -типа ( $n_p$ ) резко уменьшается. Подвижность носителей заряда при этом возрастает и при 100 К составляет  $1,2 \cdot 10^4$   $cm^2/V \cdot s$ . Возможно, что достаточно резкое понижение концентрации  $p$ -носителей в этом веществе сопровождается установлением

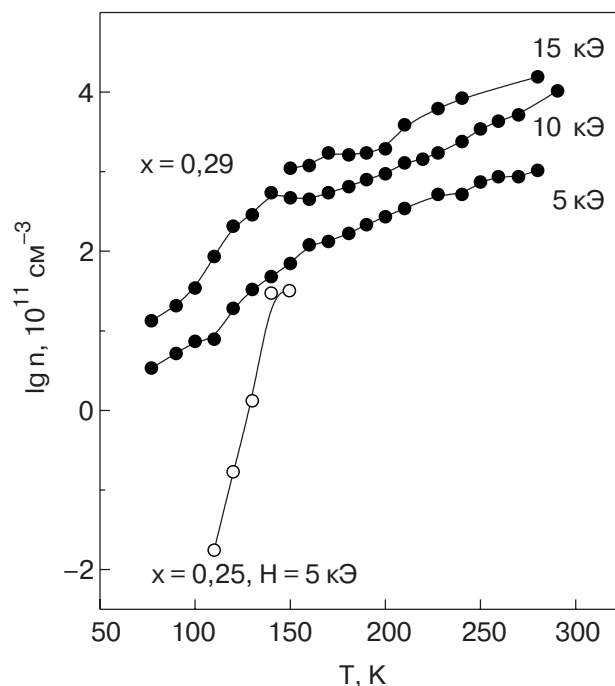


Рис. 10. Температурные зависимости концентрации носителей заряда  $p$ -типа для поликристаллов  $Fe_{1-x}Mn_xS$  [34].

антиферромагнитного порядка. Для состава с  $x = 0,29$  концентрация  $n_p$  в том же самом поле (5 кЭ) возрастает (рис. 10), а скачок в области ниже 150 К становится менее выраженным. При 100 К величина  $n_p$  для образца с  $x = 0,29$  на три порядка выше, чем у состава с  $x = 0,25$ . Достаточно резкое понижение сопротивления в магнитном поле при  $x = 0,29$  при 77 К (рис. 5), сопровождающееся ростом намагниченности, наблюдается в области существования  $p$ -типа проводимости. На основании этих данных можно предположить, что носители заряда  $p$ -типа играют важную роль в механизме магнитосопротивления  $Fe_xMn_{1-x}S$ .

На рис. 11 (использованы данные [26,33]) показано изменение температурных зависимостей электросопротивления для поликристалла с  $x = 0,29$  при увеличении магнитного поля. Оно подобно изменению кривых  $\lg \rho(1/T)$   $Fe_xMn_{1-x}S$  в нулевом магнитном поле при увеличении степени катионного замещения (рис. 1). Как при увеличении степени замещения (локальной деформации решетки) в  $Fe_{1-x}Mn_xS$ , так и при увеличении внешнего магнитного поля для образцов с  $x = 0,29$  угол наклона кривых  $\lg \rho(1/T)$ , характеризующий энергию активации проводимости, уменьшается. Температурный ход логарифма электросопротивления для состава с  $x = 0,29$  в магнитных полях можно описать линейной зависимостью от  $1/T^\alpha$  ( $\alpha = 0,65$ ) (рис. 11), что близко к зависимостям, характерным для неупорядоченных систем с электрон-электронным взаимо-

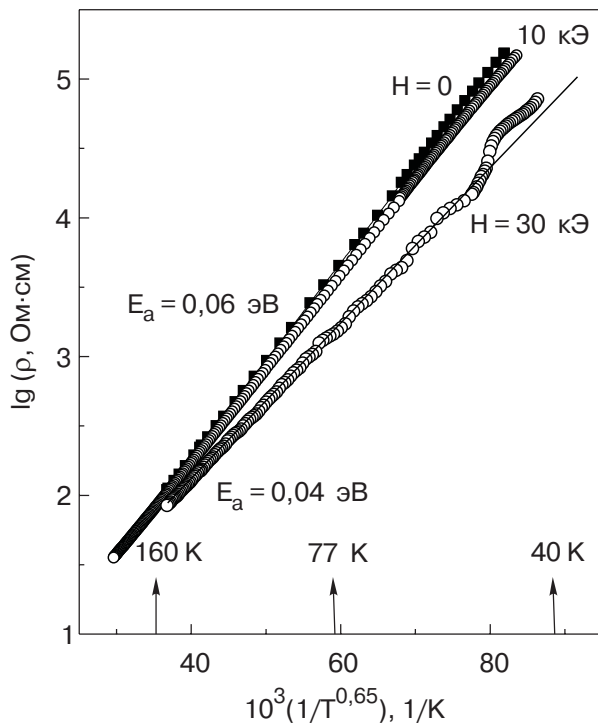


Рис. 11. Температурные зависимости электросопротивления поликристалла  $Fe_{1-x}Mn_xS$  ( $x = 0,29$ ) в разных магнитных полях.

действием (механизм Шкловского—Эфроса). Подобные температурные зависимости электросопротивления в магнитном поле наблюдаются для ряда неупорядоченных магнитных полупроводников, например в арсениде галлия, легированном марганцем [24]. Зависимость электросопротивления от внешнего магнитного поля в  $Fe_{1-x}Mn_xS$  наиболее ярко проявляется при температурах ниже 200 К, что также типично для неупорядоченных систем (поликристаллов, дефектных решеток, гранулированных материалов).

Совокупность полученных к настоящему времени экспериментальных данных позволяет сделать заключение, что поликристаллические твердые растворы  $Fe_{1-x}Mn_xS$  необходимо отнести к существенно неупорядоченным веществам. Кроме электронно-магнитной неоднородности (типа фазового расслоения), в этих веществах возможна кристаллографическая неоднородность в силу наличия структурных превращений. Прояснение ситуации возможно только при всестороннем изучении монокристаллов, полученных по одной и той же технологии.

#### 4. Магнитосопротивление твердых растворов дисульфидов 3d-элементов

Накопленный к настоящему времени опыт исследования оксидных и сульфидных катион-замещен-

ных систем позволяет сделать вывод, что наиболее часто взаимосвязь магнитных и электрических свойств проявляется в твердых растворах, синтезированных на основе «слоистых» структур, представляющих собой чередование плоскостей катионов и анионов. Подобная кристаллическая структура характерна для манганитов (ГЦК структура перовскита), халькогенидов европия  $EuX$  и марганца  $MnX$  с ГЦК структурой  $NaCl$ , где  $X = S, Se, Te$ , моносульфидов и дисульфидов 3d-металлов с гексагональной решеткой [15,16]. Магнитные свойства соединений этих разных кристаллографических групп определяются особым типом магнитного упорядочения: атомные магнитные моменты катионов упорядочены ферромагнитно в выделенных слоях и антиферромагнитно между слоями. Подобная магнитная структура характерна и для тонкопленочных гетероструктур с КМС. В связи с этим представлялось целесообразным проведение исследований, направленных на выяснение закономерностей проявления перколяционных и спин-зависимых эффектов в «слоистых» магнетиках.

Благодаря особенностям кристаллического строения и формирования твердых растворов [60] интеркалированные слоистые вещества представляют большой интерес для спинтроники. Примером интеркалированных веществ являются соединения типа  $CuCrS_2, CuFeS_2, MeTiS_2$ , синтезированные на основе дисульфидов начала ряда 3d-элементов. В отличие от твердых растворов 3d-моносульфидов, в которых атомы замещения хаотически распределены по объему вещества, на основе двойных сульфидов начала ряда 3d-элементов можно создавать трехмерные структуры, в которых внедренные атомы образуют выделенные слои в решетке. Это открывает путь создания для электроники многослойных структур нового типа.

Кристаллическую структуру двойных сульфидов начала ряда 3d-элементов можно представить как последовательность тройных слоев сера—металл—сера [60]. Внутри тройного слоя химическая связь катиона и двух анионов имеет ионно-ковалентный характер, что типично и для сульфидов 3d-ряда. Координация атомов металла в тройных слоях может быть тригонально-призматической или октаэдрической. Между тройными слоями энергия связи сравнима с энергией Ван дер Ваальса и в десятки раз ниже, чем внутри слоя. Поэтому тетраэдрические позиции этой решетки часто называют ван-дер-ваальсовой щелью [60]. Вследствие наличия такой щели на основе двойных сульфидов начала 3d-ряда можно создавать интеркалированные структуры с уникальными качествами. Исследования распределения электронной плотности, напри-

мер для дисульфида хрома, интеркалированного атомами серебра, показали, что интеркалянт образует электронные слои между тройными слоями исходного дисульфида [61]. Предельному случаю интеркаляции соответствует ситуация, при которой между тройными слоями исходного вещества формируются слои совершенно иного соединения. Монокристалл такого вещества представляет собой последовательность слоев разных кристаллических решеток с различными физическими свойствами [62].

В этом классе соединений колоссальное магнитосопротивление обнаружено для сульфидов  $\text{CuV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{S}_2$  [63]. Прототипом кристаллической структуры исходного соединения дисульфида хрома — меди  $\text{CuCrS}_2$  (структурный тип  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ , пространственная группа  $R\bar{3}m$ ) рассматривают ГЦК структуру  $\text{NaCl}$  [60,64], которую имеет моносульфид марганца. Как отмечалось ранее, при понижении температуры в сульфидах марганца наблюдается ромбоэдрическая деформация ГЦК решетки и образуется структурная фаза с пространственной группой  $R\bar{3}m$ . При комнатной температуре дисульфид хрома — меди имеет ромбоэдрическую решетку. При этом для ионов хрома в  $\text{CuCrS}_2$  сохраняется октаэдрическое анионное окружение, а ионы меди располагаются в тетраэдрах (в ван-дер-ваальсовой щели). Обращает на себя внимание подобие температурных зависимостей параметров решетки (рис. 7) для  $\text{CuV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{S}_2$  и  $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ .

$\text{CuCrS}_2$  — антиферромагнетик [65], магнитная структура которого определяется ферромагнитным упорядочением магнитных моментов в плоскостях атомов хрома и их антиферромагнитным упорядочением между плоскостями. Кроме общих структурных и магнитных свойств, родственных моносульфидам, дисульфид хрома — меди обладает рядом специфических особенностей. Он относится к интеркалированным веществам [60], обладает смешанной электрон-ионной проводимостью, а в области 670 К претерпевает переход в суперионное состояние [66]. Термин электрон-ионная проводимость отражает тот факт, что в данном веществе сочетаются свойства двух разных по типу проводимости состояний [67]. К проводникам первого рода относят вещества (обычные полупроводники), проводимость которых определяется носителями заряда электронного или дырочного типа. К проводникам второго рода относят вещества (суперионники), проводимость которых определяется подвижностью ионов (катионная проводимость). В смешанных электрон-ионных веществах эти два типа проводимости сосуществуют [67]. Как правило, такие соединения имеют анизотропную проводимость: электронная

проводимость осуществляется преимущественно в тройных слоях, ионная — в слоях интеркалянта. Предполагается [23,67], что в соединениях со смешанным электрон-ионным типом проводимость осуществляется в результате образования так называемых редокс-пар, то есть пар с переменной валентностью, а механизм проводимости сопоставляют с механизмом проводимости в гетероструктурах и наноструктурах. Не исключаются и квантово-размерные эффекты.

Экспериментальные исследования показали [68], что поликристаллические образцы дисульфида хрома — меди претерпевают два перехода — магнитный переход АФ — ПМ в области 40 К (рис. 3) и в области  $T_C = 110$  К — электронный переход (рис. 2), подобный наблюдаемому в  $\text{MnS}$ . На основании данных изучения спектров ЭПР и магнитной восприимчивости было высказано предположение, что механизм электронного перехода связан с изменением валентности  $3d$ -ионов и сосуществованием двух электронных фаз  $\text{Cu}^+\text{Cr}^{3+}\text{S}_2$  ( $S = 3/2$ ) и  $\text{Cu}^{2+}\text{Cr}^{2+}\text{S}_2$  ( $S = 5/2$ ) с разными магнитными моментами. Энергетическую возможность сосуществования двух электронных фаз можно объяснить особенностью меди, параметр электронного сродства которой близок аналогичному параметру для серы.

Результаты исследования влияния катионного замещения в сульфидах  $\text{CuV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{S}_2$  показали, что электрическими и магнитными свойствами дисульфида хрома — меди можно управлять путем катионного замещения. При увеличении степени замещения в  $\text{CuV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{S}_2$  реализуются концентрационные электронный (рис. 2) и магнитный (рис. 3 [26]) переходы при сохранении кристаллической структуры (до  $x = 0,25$ ).

Более подробно изучены образцы  $\text{CuV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{S}_2$  с составом  $x = 0,1$  [63]. Образцы с таким составом имеют максимальное значение магнитной восприимчивости и электросопротивления в области низких температур и претерпевают последовательность фазовых переходов. В области 670 К наблюдается переход полупроводник — суперионик [66], при  $T_S = 160$  К — структурный переход, при  $T_C = 95$  К — электронный переход, при  $T_m = 20$  К — магнитный переход (рис. 12, 13). При 4,2 К наблюдается гистерезис намагниченности, типичный для ферромагнетиков и ферримагнетиков (вставка на рис. 12, б). Наличие электронного перехода в области 100 К подтверждают результаты исследования электронного спинового резонанса на частоте 9,247 ГГц в диапазоне температур 4,2–240 К (рис. 13, б). Величина и температурный ход намагниченности вещества при низких температурах зависят от магнитной предыстории [27]. Ниже 100 К появляется ферро-

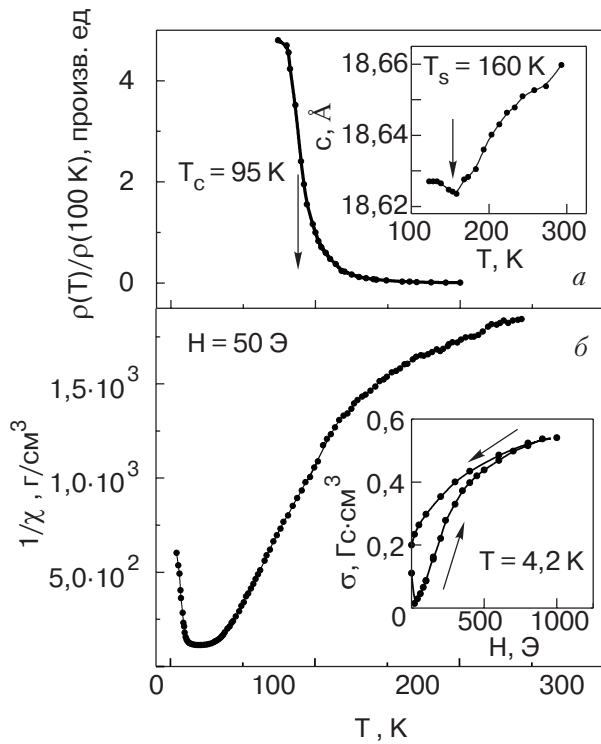


Рис. 12. Температурные зависимости электросопротивления (а), параметра решетки (а, вставка), обратной магнитной восприимчивости (б) для  $\text{CuV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{S}_2$  ( $x = 0,1$ ) [63]. Вставка б: полевая зависимость намагниченности при 4,2 К.

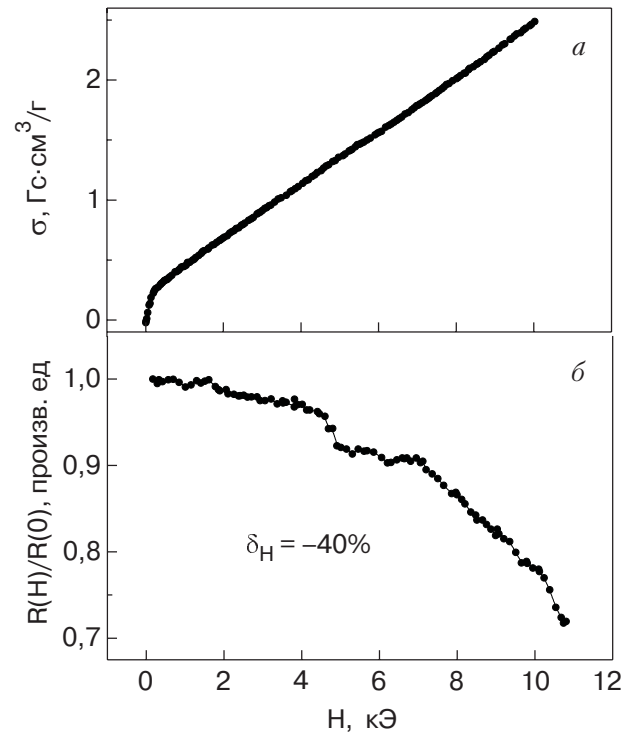


Рис. 14. Полевые зависимости намагниченности (а) и относительного сопротивления (б) для  $\text{CuV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{S}_2$  с  $x = 0,1$ .

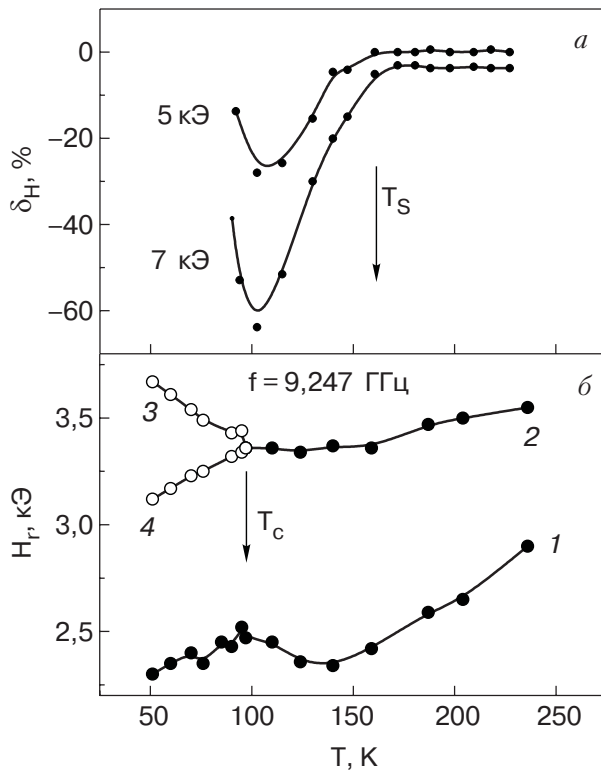


Рис. 13. Температурные зависимости магнитосопротивления (а) и резонансного поля (б) для дисульфида  $\text{CuV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{S}_2$  с составом  $x \sim 0,1$  [63].

магнитный вклад в намагниченность (рис. 14,а). Колоссальное магнитосопротивление наблюдается ниже температуры структурного перехода и в области 100 К имеет максимальное значение  $-60\%$  в поле 7 кЭ (рис. 13,а) [63]. При 77 К величина магнитосопротивления достигает значений  $-40\%$  в магнитном поле 7 кЭ (рис. 14,б). Падение сопротивления коррелирует с ростом намагниченности вещества, как это наблюдается в манганитах и железо-марганцевых сульфидах. Подобие физических свойств этих разных соединений позволяет предполагать подобие механизмов магнитотранспортных свойств.

### Заключение

Интенсивность развития электроники обуславливает необходимость поиска новых материалов. В настоящем обзоре представлены лишь некоторые вещества из обширного класса сульфидов  $3d$ -элементов. Многие вопросы, возникшие при исследовании этих веществ, остаются нерешенными. Накопленные экспериментальные данные по изучению сульфидных и оксидных соединений  $3d$ -элементов позволяют предполагать, что наиболее перспективными для поиска КМС являются магнитные вещества с переходом металл–диэлектрик. Исследование таких материалов может способствовать не только



пониманию механизмов физических явлений ПМД и КМС, но и в разработке методов прогнозирования веществ с заданными физическими свойствами.

1. H. Ohno, *Nature* **408**, 944 (2000).
2. G.A. Prinz, *Physics Today* **48**, 353 (1995).
3. I. Zutic, J. Fabian, and S. Das Sarma, *Rev. Mod. Phys.* **76**, 323 (2004).
4. A.P. Ramirez, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 8171 (1997).
5. Э.Л. Нагаев, *УФН* **166**, 833 (1996); *УФН* **165**, 529 (1995).
6. M.G. Vavilov and I.L. Aleiner, *Phys. Rev.* **B69**, 035303 (2004).
7. А.А. Шашкин, *УФН* **175**, 139 (2005); Н.Б. Брандт, Е.А. Свистова, *УФН* **101**, 249 (1970).
8. J. Mira, J. Rivas, and L.E. Hueso, *J. Appl. Phys.* **91**, 8903 (2002).
9. Г.В. Лосева, С.Г. Овчинников, Г.А. Петраковский, *Переход металл—диэлектрик в сульфидах 3d-металлов*, Наука, Новосибирск (1983).
10. А.А. Бугаев, Б.П. Захарченя, Ф.А. Чудновский, *Фазовый переход металл—диэлектрик и его применение*, Наука, Ленинград (1979).
11. N.F. Mott and E.A. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, 2nd ed., Clarendon, Oxford (1979).
12. З. Метфессель, Д. Маттис, *Магнитные полупроводники*, Мир, Москва (1972).
13. P. Chen and Y.W. Du, *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 209 (2001).
14. Б.Ф. Ормонт, *Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников*, Высшая школа, Москва (1968).
15. У. Пирсон, *Кристаллохимия и физика металлов и сплавов*, Мир, Москва (1977).
16. Дж. Гудинаф, *Магнетизм и химическая связь*, Металлургия, Москва (1968).
17. Н.Ф. Мотт, *Переходы металл—изолятор*, Наука, Москва (1979).
18. В.Ф. Гандмахер, *Электроны в неупорядоченных средах*, Физматлит, Москва (2003).
19. Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос, *Электронные свойства легированных полупроводников*, Наука, Москва (1979).
20. R.M. Potok, J.A. Folk, C.M. Marcus, V. Umansky, M. Hanson, and A.C. Gossard, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 266602 (2002).
21. T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Clibert, and D. Ferrand, *Science* **287**, 1019 (2000).
22. D.D. Awschalom and R.K. Kawakami, *Nature* **408**, 923 (2000).
23. D.A. Keen, *J. Phys.: Condens. Matter.* **14**, R819 (2002).
24. V.I. Litvinov and V.K. Dugaev, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5593 (2001).
25. Г.А. Петраковский, С.С. Аплеснин, Г.В. Лосева, Л.И. Рябинкина, К.И. Янушкевич, *ФТТ* **33**, 406 (1991). Г.В. Лосева, Л.И. Рябинкина, А.Д. Балаев, *ФТТ* **40**, 276 (1998).
26. Г.А. Петраковский, Л.И. Рябинкина, Г.М. Абрамова, Д.А. Балаев, А.Д. Балаев, А.Ф. Бовина, *Письма ЖЭТФ* **72**, 99 (2000).
27. G.M. Abramova, G.A. Petrakovskii, D.A. Velikanov, A.M. Vorotynov, N.I. Kiselev, R.F. Almukhametov, and V.V. Sokolov, *Phys. Metal. Met.* **99**, Suppl. 1, 137 (2005).
28. Г.А. Петраковский, *УФН* **134**, 305 (1981).
29. Г.А. Петраковский, Г.В. Лосева, Л.И. Рябинкина, Н.И. Киселев, К.И. Янушкевич, *ФТТ* **38**, 2131 (1996). Г.В. Лосева, Л.И. Рябинкина, С.С. Аплеснин, А.Д. Балаев, А.Ф. Бовина, А.М. Воротынов, К.И. Янушкевич, *ФТТ* **39**, 1428 (1997).
30. L.I. Ryabinkina, O.B. Romanova, G.A. Petrakovskii, N.I. Kiselev, G.I. Makovetskii, K.I. Yanushkevich, A.I. Galyas, O.F. Demidenko, A.F. Bovina, and E.A. Malzeva, *Phys. Metal. Met.* **99**, Suppl. 1, 65 (2005).
31. Г.А. Петраковский, Л.И. Рябинкина, Г.М. Абрамова, А.Д. Балаев, О.Б. Романова, Г.И. Маковецкий, К.И. Янушкевич, А.И. Галяс, *ФТТ* **44**, 1836 (2002).
32. Г.А. Петраковский, Л.И. Рябинкина, Г.М. Абрамова, Д.А. Великанов, Н.И. Киселев, А.Ф. Бовина, *Письма ЖЭТФ* **69**, 895 (1999).
33. Г.А. Петраковский, Л.И. Рябинкина, Г.М. Абрамова, Д.А. Балаев, Н.И. Киселев, О.Б. Романова, К.И. Янушкевич, *Известия РАН, сер. физ.* **66**, 856 (2002).
34. Л.И. Рябинкина, Г.М. Абрамова, О.Б. Романова, Н.И. Киселев, *ФТТ* **46**, 1038 (2004).
35. Г.А. Петраковский, Л.И. Рябинкина, Б. Россли, Г.М. Абрамова, Н.И. Киселев, Д.А. Балаев, *Тезисы 2-ой Всероссийской конференции по магнитоэлектронике*, Екатеринбург (2000), с. 53; G. Petrakovskii, B. Roessli, L. Ryabinkina, G. Abramova, D. Balaeu, and O. Romanova, *Book of Abstracts MISM – 2002, Moscow International Symposium on Magnetism*, Moscow (2002), p. 167.
36. С.С. Аплеснин, Л.И. Рябинкина, Г.М. Абрамова, О.Б. Романова, Н.И. Киселев, А.Ф. Бовина, *ФТТ* **46**, 2000 (2004).
37. O.B. Romanova, L.I. Ryabinkina, N.V. Volkov, G.A. Petrakovskii, V.V. Sokolov, and I.G. Vasil'eva, *Phys. Met. Metallogr.* **99**, Suppl. 1, S73 (2005).
38. Г.В. Самсонов, С.В. Дроздова, *Сульфиды*, Металлургия, Москва (1972).
39. H.D. Chopra and S.Z. Hua, *Phys. Rev.* **B66**, 020403(R) (2002).
40. C.N.R. Rao and K.P.R. Picharody, *Prog. Solid State Chem.* **10**, 207 (1976).
41. B. Morosin, *Phys. Rev.* **1**, 236 (1970).
42. B.J. Skromme, Y. Zhang, and David J. Smith, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 2690 (1995).
43. S.A. Mayen-Hernandez, S. Jimenez-Sandoval, R.C. Perez, G. Torres-Delgado, B.S. Chaob, and O. Jimenez-Sandoval, *J. Cryst. Growth* **256**, 12 (2003).
44. H.H. Heikens, G.A. Wiegers, C.F. van Bruggen, *Solid State Commun.* **24**, 205 (1977); H.H. Heikens,

- C.F. van Bruggen, and C. Haas, *J. Phys. Chem. Solids* **39**, 833 (1978).
45. Б.А. Волков, *Труды ФИАН* **104**, 3 (1978).
46. Y. Ishida, Y. Mita, M. Kobayashi, S. Endo, and S. Mochizuki, *J. Magn. Magn. Mater.* **272**, 428 (2004).
47. A. Kraft, B. Greuling, *Cryst. Res. Technol.* **23**, 605 (1988); J.S. Sweeney, and D.L. Heinz, *Phys. Chem. Miner.* **22**, 63 (1993).
48. D. Mukamel, *Phys. Rev.* **B17**, 4477 (1978).
49. J.B. Goodenough, *J. Alloys Comp.* **262**, 1 (1997).
50. G.S. Mann and L.H. Van Vlack, *Metall. Trans.* **7B**, 469 (1976).
51. S.S. Aplesnin, L.I. Ryabinkina, G.M. Abramova, O.B. Romanova, A.M. Vorotynov, D.A. Velikanov, N.I. Kiselev, and A.D. Balaev, *Phys. Rev.* **B71**, 125204 (2005).
52. A. Rohrbach, J. Hafner, and G. Kresse, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 979 (2003).
53. Д. Воган, Дж. Крейг, *Химия сульфидных минералов*, Мир, Москва (1981).
54. G. Rohl, *Carnegie Schol. Mem., Iron Steel Inst.* **4**, 28 (1912); R. Vogel and W. Нотоп, *Arch. Eisenhüttenwes.* **11**, 41 (1937).
55. G.S. Mann and L.H. Van Vlack, *Metallurg. Transact.* **7B**, 469 (1976).
56. C.A. McCammon, I. Jackson, A.E. Ringwood, and J.D. Cashion, *Phys. Chem. Minerals* **11**, 182 (1984).
57. S.P. Farrell, M.E. Fleet, I.E. Stekhin, A. Kravtsova, A.V. Soldatov, and X. Liu, *Am. Mineralogist.* **87**, 1321 (2002).
58. L. Eriksson and M P. Kalinowski, *Acta Cryst.* **57**, i92 (2001).
59. Ч. Киттель, *Введение в физику твердого тела*, Наука, Москва (1978).
60. J.A. Wilson and A.D. Yoffe, *Adv. Phys.* **18**, 193 (1969).
61. T. Hibma, *Solid State Commun.* **33**, 445 (1980).
62. J. Rouxel, A. Meerschaut, and G.A. Wieggers, *J. Alloys Comp.* **229**, 144 (1995).
63. Г.М. Абрамова, Г.А. Петраковский, А.М. Воротынов, Д.А. Великанов, Н.И. Киселев, А.Ф. Бовина, Р. Шимчак, Р.Ф. Альмухаметов, *Письма ЖЭТФ* **83**, 148 (2006).
64. F. S. Khumalo and H. P. Hughes, *Phys. Rev.* **B22**, 4066 (1980).
65. P.F. Bongers, C.F. van Bruggen, J. Koopstra, and W.P.A.M. Omloo, *J. Phys. Chem. Solid.* **29**, 977 (1968).
66. R.F. Akmukhametov, R.A. Yakshibayev, E.V. Gabitov, A.R. Abdullin, and R.M. Kutusheva, *Phys. Status Solidi* **B236**, 29 (2003).
67. В.М. Арутюнян, *УФН* **158**, 255 (1989).
68. G.M. Abramova, A.M. Vorotynov, G.A. Petrakovskii, N.I. Kiselev, D.A. Velikanov, A.F. Bovina, R.F. Al'mukhametov, R.A. Yakshibaev, and E.V. Gabitov, *Fiz. Tverd. Tela* **46**, 2115 (2004).

Metal–insulator transition, magnetoresistance and magnetic properties of 3d-sulfides  
(Review Article)

G.M. Abramova and G.A. Petrakovskii

The experimental data on transport and magnetic properties of some 3d-sulfides are presented. The concentration transitions with the change of conductivity-type and magnetic order, and the magnetoresistance feature for  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  and  $\text{CuV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{S}_2$  solid solutions are considered.

**Keywords:** 3d-sulfides, colossal magnetoresistance, phase transition.