

УДК 621.315.592

© 1990

ЭФФЕКТ ХОЛЛА И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ФЕРРОМАГНИТНОГО ПОЛУПРОВОДНИКА

HgCr_2Se_4 p -типа

В. А. Костылев, Б. А. Гижевский, А. А. Самохвалов,
Н. М. Чеботова

Исследования электропроводности и эффекта Холла в HgCr_2Se_4 показали, что при переходе от пара- к ферромагнитной области эти величины претерпевают существенные изменения. Полученная совокупность экспериментальных данных удовлетворительно объясняется в рамках одноэлектронного подхода, учитывающего сложную структуру валентной зоны и обменное взаимодействие носителей тока с локализованными спинами ионов хрома, что приводит к существенной перестройке зонной структуры при понижении температуры.

В последнее время достигнут существенный прогресс в выяснении электронного спектра и явлений электропереноса в ферромагнитных полупроводниках — хромхалькогенидных шпинелях [1, 2]. Однако природа некоторых аномальных свойств, важных для выяснения механизмов проводимости этих соединений, остается еще не выясненной. Для лучшего понимания этих свойств следует проводить комплексные исследования. Такие исследования были выполнены на монокристаллах $\text{Hg}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ ($x=0, 0.25, 0.5$), физические параметры которых приведены в таблице.

Некоторые физические параметры HgCr_2Se_4

Номер образца	Тип проводимости	ρ , Ом · м			ρ , м ⁻³ (293 К)	$\mu \cdot 10^4$, м ² /В · с (293 К)	Температура Кюри, T_c	Примечания
		293 К	78 К	4.2 К				
1	$p \rightarrow n$	$8.3 \cdot 10^2$	$5.4 \cdot 10^7$				106	
2	p	22	$2.5 \cdot 10^4$	10^8	$9.3 \cdot 10^{23}$	30	106	
3	p	13	$5 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^7$	$1.5 \cdot 10^{24}$	34	106	
4	p	7	$2.6 \cdot 10^3$	$6 \cdot 10^6$	$1.9 \cdot 10^{24}$	46	107	
5	p	$6.6 \cdot 10^{-1}$	3.6	$1.5 \cdot 10^3$	$3.4 \cdot 10^{25}$	28	117	Отжиг в парах Se
6	p	$5.9 \cdot 10^{-1}$	1	3	$1.2 \cdot 10^{26}$	9	128	Легирование 2% Ag
7	n		1.7		$8 \cdot 10^{22}$	18	110	Легирование 5% Ag Отжиг в парах Hg

1. Эксперимент

Были проведены исследования температурных зависимостей электропроводности, эффекта Холла и коэффициента термоэдс при температурах от 4 до 350 К и в магнитных полях до $2 \cdot 10^6$ А·м. Измерения эффекта Холла и электросопротивления ρ выполнялись обычным четырехконтактным способом на постоянном и переменном токе. Коэффициент термоэдс α измерялся при разных градиентах температур ($\Delta T \approx 3-15$ К). Разброс

значений α при этом не превышал 20 %. Размеры образцов в виде прямоугольных пластинок составляли $(2,5 \div 4) \times 1 \times 0,5$ мм.

В парамагнитной области ($T > T_c$) температурные зависимости $\rho(T)$ образцов HgCr_2Se_4 p -типа (образцы 1—4) имеют типичный полупроводниковый характер (рис. 1). Энергия активации в этих образцах равна $\epsilon_A \approx 60-80$ мэВ. Вблизи точки Кюри для этих образцов отмечается дополнительный рост сопротивления по сравнению с активационным. При переходе из парамагнитной области в ферромагнитную на зависимости $\lg \rho(T^{-1})$ виден излом, который соответствует уменьшению энергии активации. В ферромагнитной области зависимость $\lg \rho(T^{-1})$ не является линейной функцией.

Температурные зависимости $\rho(T)$ образцов $\text{Hg}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ (6) до T_c имеют вид, типичный для полупроводников с фиксированной концентрацией носителей тока. Ниже T_c сопротивление этих образцов возрастает

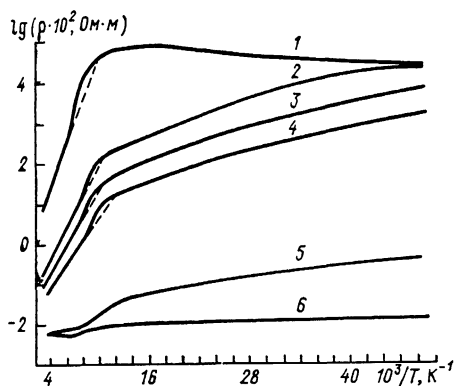


Рис. 1. Температурная зависимость электросопротивления образцов 1—6 в координатах $\lg \rho(10^3/T)$.

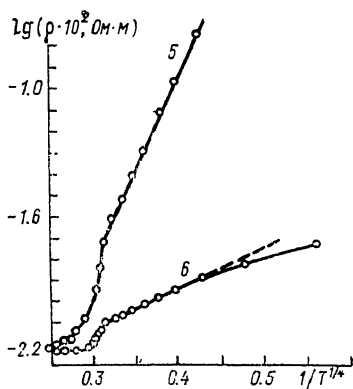


Рис. 2. Температурная зависимость электросопротивления образцов 5, 6 в координатах $\lg \rho(T^{-1/2})$.

с уменьшением температуры по закону $\lg \rho \sim T^{-1/4}$ (рис. 2). При весьма низких температурах ($T < 25$ К) наблюдается отклонение от линейной зависимости $\lg \rho(T^{-1/4})$ в сторону меньших значений ρ . Температурная зависимость $\rho(T)$ образцов 5 является промежуточной между полупроводниковой и металлической зависимостями.

У образцов 1—6 в парамагнитной области коэффициент термоэдс α имеет положительный знак, что соответствует дырочному типу проводимости. У образца 1 α увеличивается с понижением температуры до 140 К, а затем уменьшается и вблизи T_c (112 К) меняет знак с последующим ростом $|\alpha|$ (рис. 3). В магнитном поле величиной $8 \cdot 10^5$ А·м смена знака α происходит при 120 К. У образца 4 в парамагнитной области $\alpha(T)$ слабо зависит от T . Ниже T_c α быстро уменьшается с понижением температуры и меняет знак с «+» на «-» при $T \approx 18$ К. Магнитное поле величиной 8×10^5 А·м увеличивало эту температуру до 36 К. $\alpha(T)$ образцов 5, 6 при $T > T_c$ не зависит от T (рис. 4). Ниже T_c α быстро уменьшается с понижением температуры. У образца n -типа (7) термоэдс отрицательная величина и ее температурная зависимость близка к температурной зависимости $\rho(T)$.

Холловское сопротивление $\rho_x(H)$ n - HgCr_2Se_4 (образец 7) в парамагнитной области линейно от магнитного поля. В ферромагнитной области в $\rho_x(H)$ входит небольшой аномальный член, который не зависит от температуры и величина которого по отношению к нормальному составляет $\approx 10-15$ %. Поскольку вклад аномального члена в ρ_x мал, при расчетах концентрации n и подвижности μ носителей заряда им можно пренебречь и пользоваться обычной формулой $\rho_x = R_0 B$.

Интерпретация холловских данных в p - HgCr_2Se_4 осложнена присутствием значительного по величине аномального эффекта Холла. Ниже

T_c аномальная часть эффекта Холла выделяется по полевой зависимости $\rho_x(H)$ [3]. Выше точки Кюри ρ_x линейно зависит от H . Линейная зависимость $\rho_x(H)$ обычно трактуется в пользу отсутствия аномального эффекта Холла. Однако, как нами было показано в [4, 5], в этой температурной области присутствует парамагнитный эффект Холла, который для

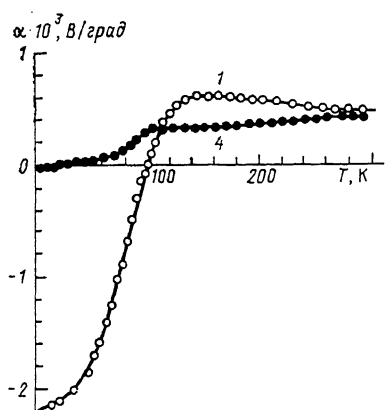


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента термоэдс образцов 1, 4.

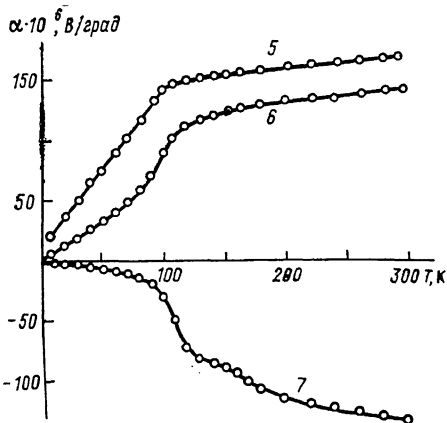


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента термоэдс образцов 5—7.

высокоомных образцов p -HgCr₂Se₄ при 160 К на порядок превышал нормальный. В [5] коэффициент аномального парамагнитного эффекта Холла R_s выделялся путем сравнения значений концентраций носителей тока, которые были получены из измерений коэффициента поглощения света в ИК области (зависимость Друде), удельного электросопротивления и эффекта Холла. R_s можно также выделить следующим способом. В парамагнитной области зависимость $\rho(T)$ для p -HgCr₂Se₄ имеет типичный полупроводниковый характер. Для полупроводников концентрация носителей заряда p связана с T следующим соотношением: $p = p_0 \exp(\epsilon_A/kT)$, где энергия активации ϵ_A определяется как тангенс угла наклона прямой $\lg \rho(T^{-1})$. При комнатной температуре аномальный эффект Холла практически отсутствует [5], поэтому p_0 можно определить из холловских измерений, что позволяет оценить p при любой T . В парамагнитной области холловское сопротивление можно записать в виде

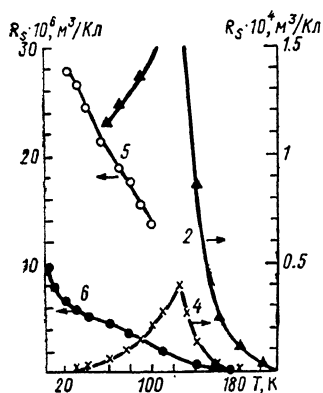


Рис. 5. Температурная зависимость аномального коэффициента Холла образцов 2, 4—6.

$$\rho_x(H) = R_0 B + \chi H R_s,$$

где R_0 , R_s — нормальный и аномальный коэффициенты Холла; χ — магнитная восприимчивость [6]. Полагая $R_0 = 1/ep$, получим

$$R_s = \left(R_H - \frac{1}{ep} \right) \frac{1}{\chi},$$

где p — концентрация, определенная по вышеуказанному способу, а R_H — постоянная Холла, соответствующая измеренной величине ρ_x . В ферромагнитной области R_s выделяется стандартным способом по полевой зависимости $\rho_x(H)$ [3].

На рис. 5 представлена температурная зависимость $R_s(T)$ образцов 2—6. Величина R_s больше для образцов с меньшей концентрацией носителей заряда. В парамагнитной области зависимости $R_s(T)$ близки по своему виду для разных образцов и характеризуются следующей темпера-

турной зависимостью: $R_s \sim \exp(T' - T)$, где T' — температура, при которой R_s максимален. Ниже T_c $R_s(T)$ образцов 2, 4 уменьшается по закону $R_s \sim T^2$, а образцов 5, 6 продолжает монотонно возрастать при понижении температуры.

2. Обсуждение результатов

Полученные результаты хорошо объясняются моделью зонного спектра [1]. В этой модели валентная зона HgCr_2Se_4 имеет сложную структуру, сформированную $4p$ -состояниями селена. В парамагнитной области она является четырехкратно вырожденной, а при $T < T_c$ обменное взаимодействие носителей заряда с локализованными моментами магнитных ионов Cr^{+3} снимает это вырождение.

Известно, что аномальный эффект Холла в ферромагнетиках обусловлен спин-орбитальным взаимодействием носителей тока, а его величина и температурная зависимость определяются различными механизмами рассеяния [3]. Механизм рассеяния на спиновых неоднородностях и магнитных примесях дает существенный вклад в аномальный эффект Холла из-за спин-орбитальной связи носителей заряда с магнитным ионом. Такая связь существует в HgCr_2Se_4 . Поэтому изученные различия температурных зависимостей $R_s(T)$ HgCr_2Se_4 и $\text{Hg}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ p -типа объясняются различной величиной вкладов от рассеяния на магнитных флуктуациях (спиновых волнах) и магнитных примесях. В [7] сделан вывод о том, что в ферромагнитных полупроводниках $R_s^{\text{примес}} \sim \rho^0$, $R_s^{\text{фол}} \sim \rho^{\text{фол}}$, $R_s^{\text{мг}} \sim \rho^{\text{мг}}$, а не $R_s \sim \rho^2$, как в случае металлов. На основании подобного результата можно делать определенные предположения о механизмах взаимодействия носителей заряда с магнитной подсистемой. Для образцов p - HgCr_2Se_4 $R_s \sim \rho^{\text{мг}} \sim T^2$. В теории механизмов рассеяния носителей тока на неоднородностях магнитной подсистемы (спиновых волнах при $T < T_c$) появление члена $\rho^{\text{мг}} \sim T^2$ обусловлено электростатической обменной s — $d(p$ — $d)$ -связью [8]. $R_s(T)$ образцов p - $\text{Hg}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ растет монотонно с понижением T . В данном случае одной из возможных причин подобной температурной зависимости $R_s(T)$ может являться упругое рассеяние носителей заряда на магнитных примесях.

Наличием магнитных примесей в p - $\text{Hg}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ можно объяснить и поведение $\rho(T)$ при магнитном упорядочении. Действительно, зависимость $\rho(T)$ p - HgCr_2Se_4 , а также результаты работы [1] свидетельствуют о том, что при магнитном упорядочении энергия активации уменьшается. Для образца 6 концентрация носителей заряда в парамагнитной области остается фиксированной, поэтому рост ρ ниже T_c может быть вызван уменьшением подвижности, а не концентрации носителей тока. Мы предполагаем, что в $\text{Hg}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ ниже T_c магнитной примесью может быть комплекс из ионов Ag^+ , Cr^{+4} , Cr^{+3} . Существование подобных комплексов в хромхалькогенидных шпинелях подтверждают и результаты работы [10], где изучена анизотропия ФМР. Величина спина Cr^{+4} отличается от величины спина Cr^{+3} на $1/2$. Поэтому расщепление валентной зоны вблизи магнитной примеси будет иным, поскольку обменная энергия пропорциональна величине спина магнитного иона, т. е. образуется потенциальная яма или потенциальный барьер. Достаточно большая концентрация таких примесей может привести к частичной андерсоновской локализации носителей тока. В пользу возможной локализации носителей тока ниже T_c свидетельствует линейная зависимость $\lg \rho \sim T^{-1/4}$ (рис. 2). Отклонение от линейной зависимости при весьма низких температурах, вероятно, связано с существенным вкладом электронов в электропроводность из-за изменения зонного спектра при магнитном упорядочении (дно зоны проводимости опускается на 0.5 эВ при 4.2 К). Наиболее сильный вклад электронов в электропроводность отмечается на более высокоомных образцах (1—4), у которых при $T < T_c$ меняется знак термоэдс, а $\lg \rho(T^{-1})$ не является линейной функцией. В парамагнитной области $R_s(T) \sim \exp(T' - T)$

для всех образцов. Существование парамагнитного аномального эффекта Холла можно связать с установлением ближнего магнитного порядка и предположить, что рассеяние на магнитных флуктуациях определяет $R_H(T)$. Дополнительный рост ρ (по отношению к активационному) вблизи T_c для образцов HgCr_2Se_4 p -типа, вероятно, также связан с рассеянием носителей тока на магнитных флуктуациях.

Отсутствие аномального парамагнитного эффекта Холла в $n\text{-HgCr}_2\text{Se}_4$ может свидетельствовать о том, что электронная проводимость осуществляется по сферически симметричной зоне z -типа. Подобные выводы о свойствах зоны проводимости HgCr_2Se_4 сделаны в [1, 9]. Существование небольшого аномального эффекта Холла в $n\text{-HgCr}_2\text{Se}_4$ ниже T_c можно связать с изменением взаимодействия между состояниями зоны проводимости и валентной зоны из-за большого уменьшения ширины запрещенной зоны: $\varepsilon_g(300\text{ K}) \approx 0.8$, $\varepsilon_g(70\text{ K}) \approx 0.5$ эВ.

Список литературы

- [1] Ауслендер М. И., Бабенин Н. Г., Гижевский Б. А., Костылев В. А., Чеботаев Н. М., Наумов С. В., Самохвалов А. А. // Препринт. Свердловск, 1987. № 87/2. 40 с.
- [2] Ауслендер М. И., Бабенин Н. Г. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 4. С. 945—951.
- [3] Вонсовский С. В., Магнетизм М., 1971. 1032 с.
- [4] Самохвалов А. А., Гижевский Б. А., Лощкарэва Н. Н., Арбузова Т. И., Симонова М. И., Чеботаев Н. М. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 11. С. 3467—3469.
- [5] Гижевский Б. А., Самохвалов А. А., Костылев В. А., Лощкарэва Н. Н., Сухоруков Ю. П., Арбузова Т. И., Чеботаев Н. М. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 9. С. 2647—2650.
- [6] Новогрудский В. Н., Самохвалов А. А., Факидов И. Г. // ФММ. 1959. Т. 8. № 6. С. 834—836.
- [7] Абельский Ш. Ш., Ирхин Ю. П. // ФММ. 1965. Т. 19. № 2. С. 282—284.
- [8] Туров Е. А. // ФММ. 1958. Т. 6. № 2. С. 204—213.
- [9] Галдикас А., Гребинский С., Мицквичус С. // Деп. в ВИНТИ АН СССР. М., 1986. № 4374—В87. 22 с.
- [10] Никифоров С. И., Эмирян Л. М., Гуревич А. Г., Радауцан С. И., Тэзлэван В. Е. // ФТТ. 1978. Т. 20. № 10. С. 3010—3014.

Институт физики металлов УНЦ АН СССР
Свердловск

Поступило в Редакцию
26 апреля 1989 г.