

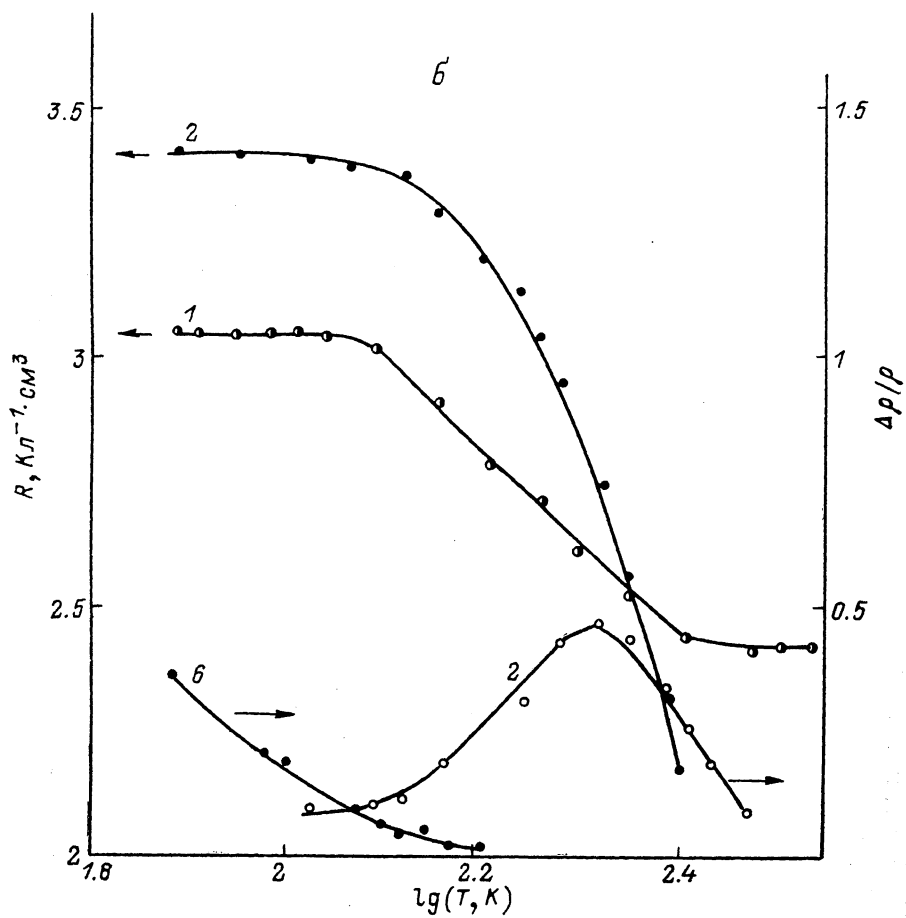
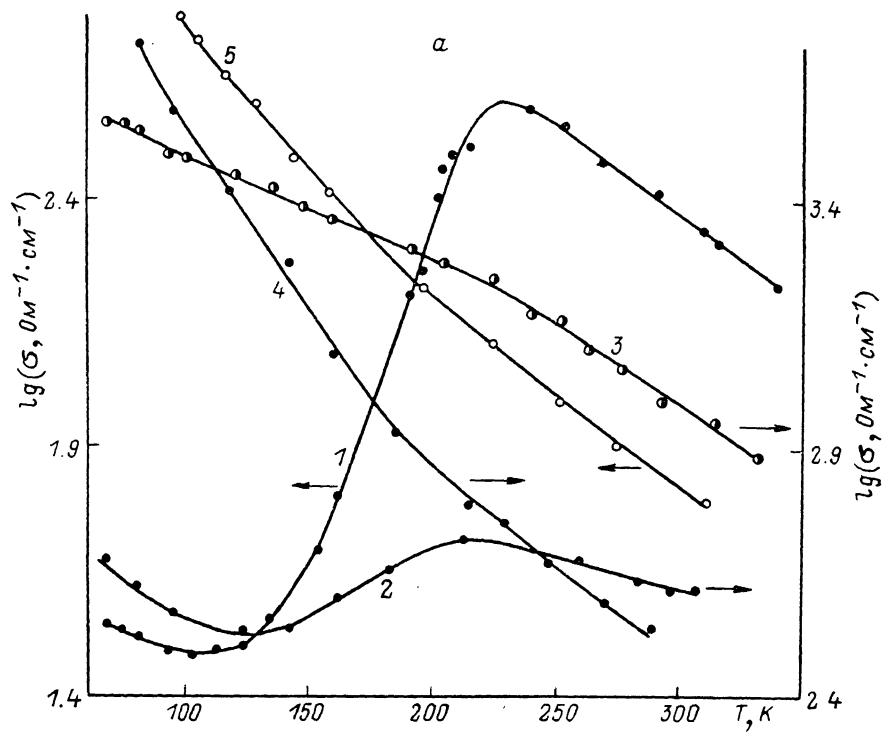
ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ЭФФЕКТ ХОЛЛА УЗКОЩЕЛЕВЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ $\text{PbSe}\langle\text{Mn}\rangle$ И $\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}\text{Se}\langle\text{Mn}\rangle$

Мисюра И. В.

Исследовались температурные зависимости электропроводности $\sigma(T)$, коэффициента Холла $R(T)$ и магнитосопротивления $(\Delta\rho/\rho)(T)$ в интервале температур 77—300 К кристаллов $\text{PbSe}\langle\text{Mn}\rangle$ и $\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}\text{Se}\langle\text{Mn}\rangle$. Количество Mn в исследуемых образцах составляло $2 \cdot 10^{18}$ — $5 \cdot 10^{20}$ см⁻³. На зависимостях $\sigma(T)$ при $T_0 \approx 130$ К наблюдаются глубокий минимум и отрицательное магнитосопротивление $(\Delta\rho/\rho)(T)$. В кристаллах *p*-типа проводимости при $T_\phi \approx 200$ К наблюдается скачкообразное уменьшение периода решетки с понижением температуры. Обнаруженные аномалии объясняются особенностями легирующего действия Mn, обуславливающего дополнительный спектр одиночного Mn в спектре ЭПР ниже T_0 .

Перспективным направлением в современном материаловедении является создание узкощелевых полупроводников, легированных магнитными примесями, и полумагнитных полупроводников на их основе. Реализация в таких материалах магнитоупорядоченного состояния или локальных магнитоупорядоченных состояний при высоких температурах открывает новые возможности их использования в технике. При низких уровнях легирования обменное взаимодействие между носителями тока (НТ) и локализованными спинами приводит только к изменению величины *g*-фактора и механизма рассеивания НТ при низких температурах. Локальные магнитоупорядоченные состояния — связанные магнитные поляроны на донорах и акцепторах обнаружены при температурах 10 К [1, 2]. Исследование спектров фотолюминесценции полумагнитного полупроводника $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ показало, что энергия связи магнитного полярона при T ниже 30 К зависит от величины магнитного поля [3]. В таких разбавленных магнитных полупроводниках в зависимости от состава происходит изменение электронной структуры, параметров зонного спектра, а также химической связи, т. е. меняются основные характеристики диамагнитной матрицы.

Спектры ЭПР монокристаллов $\text{PbSe}\langle\text{Mn}\rangle$ *p*-типа проводимости, полученных по методу направленной кристаллизации из расплава, исследовали в работе [4]. При $T_0 \leq 130$ К (T_0 — температура расщепления спектра ЭПР) наряду с основным наблюдается дополнительный спектр одиночного Mn. Количество примеси в исследуемых образцах, которое определялось из ЭПР, оказалось близким к определенному из магнитной восприимчивости. Это дает основание исключить в решетке наличие примесных комплексов, а также выделение самостоятельной фазы Mn. Период решетки $a(T)$ в интервале 80—300 К меняется линейным образом, однако при $T_\phi \approx 200$ К (T_ϕ — температура, при которой происходит фазовое превращение) характерным является скачкообразное уменьшение a с понижением температуры. Смещения дифракционного максимума 600 (монокристаллические образцы вырезались и ориентировались по плоскости [100]) регистрировались на установке ДРОН-2.0. Скачкообразное уменьшение периода $a(T)$ при $T \approx T_\phi$ обнаружено в кристаллах $\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}\text{Se}\langle\text{Mn}\rangle$. При понижении концентрации НТ в образцах изотермическим отжигом в парах с избытком металлических компонент фазовое превращение происходит при температуре $T \approx T_0$ [5].



В настоящей работе исследовались в интервале 77—300 К электропроводность $\sigma(T)$, эффект Холла $R(T)$ и магнитосопротивление $(\Delta\rho/\rho)(T)$ кристаллов $\text{PbSe}\langle\text{Mn}\rangle$ и $\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}\text{Se}\langle\text{Mn}\rangle$. Особенности поведения кинетических коэффициентов объясняются влиянием магнитной подсистемы на энергетический спектр НТ при наличии в решетке исследуемых кристаллов «аномального» Мп, обуславливающего дополнительный спектр ЭПР [4]. На рисунке, а приводятся зависимости $\sigma(T)$ для легированных Мп образцов. Излом и его величина на зависимостях $\sigma(T)$ для образцов 1—3 при $T \approx T_\phi$ зависят от концентрации НТ и состава (образцы 2, 3 вырезаны из одной пластины). Для образцов 1, 2 $\sigma(T)$ имеет глубокий минимум при $T \approx T_0$. На зависимостях $\sigma(T)$ для образцов 4, 5 никаких аномалий не обнаружено.

На рисунке, б представлены зависимости $R(T)$ и $(\Delta\rho/\rho)(T)$ легированных кристаллов $\text{PbSe}\langle\text{Mn}\rangle$ и $\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}\text{Se}\langle\text{Mn}\rangle$. В интервале 77— T_0 R для образцов 1, 2 не зависит от температуры. С повышением температуры $R(1)$ уменьшается по абсолютной величине и при дальнейшем повышении температуры сохраняет постоянную величину, а $R(2)$ меняет знак. Магнитосопротивление $\Delta\rho/\rho$ для образцов 3, 6 является отрицательным. Величина $\Delta\rho/\rho$ стремится к нулю при $T \rightarrow T_\phi$ для образца 6 (σ и R исследовались в работе [6]), а на зависимости $\Delta\rho/\rho$ для образца 3 наблюдается максимум. Для образцов 3—5 коэффициент Холла не зависит от температуры.

Кристаллы $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$, легированные примесью Мп, представляют собой систему с весьма необычными свойствами, поскольку обменное взаимодействие НТ с локализованными спинами модифицирует энергетический спектр носителей, который очень чувствителен к изменениям магнитного состояния решетки [7, 8]. При замещении Pb^{2+} на Mn^{2+} марганец играет роль донора. Донорное действие Мп в исследуемых материалах можно объяснить смещением точки фазового равновесия в сторону избытка вакансий селена, ибо легирование Мп селенида свинца (см. рисунок, а, кривые 4, 5) привело только к изменению типа проводимости, т. е. зависимости $\sigma(T)$ и $R(T)$ ведут себя аналогично нелегированному PbSe n - и p -типа проводимости. Экспериментальная величина g -фактора Мп для образца 4 не зависит от температуры, а $\chi_p^{-1}(T)$ подчиняется закону Кюри в исследуемом интервале температур [8]. Следовательно, присутствие Мп в решетке (d -электроны Мп находятся в конфигурации 6S с полным спином $S_{\text{Mn}} = 5/2$ и $s-d$, обмен влияет только на спиновые переменные НТ) не приводит к изменению электрических свойств легированных кристаллов, т. е. механизм типа $s-d$ не является эффективным.

Отличие рассматриваемого случая от обычного из-за присутствия в решетке «аномального» Мп состоит в очень сильном уменьшении $\sigma(T)$ при $T < T_\phi$ с понижением температуры, особенно вблизи T_0 (см. рисунок, а), т. е. скачок проводимости при фазовом переходе размывается в интервале $T_0 - T_\phi$. Изменение в этом же интервале температуры концентрации НТ (см. рисунок, б, кривая 1), а также положения локального уровня в запрещенной зоне [9] свидетельствует, о том, что в отличие от Мп аномальный Мп является электрически активным примесным центром. Следует отметить, что аномальный Мп является магнитным дефектом. При $T \leq T_\phi$ в результате фазового превращения происходит образование локального состояния на магнитном ионе, т. е. примесный носитель захватывается в потенциальную яму вблизи иона, что приводит к увеличению эффективного магнитного момента центра. Действительно, увеличение локальной намагниченности аномального Мп можно объяснить отклонением от закона Кюри, которое наблюдается на зависимости $\chi_p^{-1}(T)$ в интервале $T_0 - T_\phi$ [8]. При $T \leq T_0$ из-за сильной обменной связи примесного носителя и локализованного спина происходит образование магнитной микрообласти и магнитные поля на ионах Мп и аномального Мп достаточно различаются для проявления в спектре ЭПР дополнительного спектра.

Экспериментальные зависимости $\sigma(T)$ (а), коэффициента Холла $R(T)$ и магнитосопротивления $(\Delta\rho/\rho)(T)$ (б) кристаллов $\text{PbSe}\langle\text{Mn}\rangle$ и $\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}\text{Se}\langle\text{Mn}\rangle$.

P , см⁻³ ($T=77$ К): 1 — $5 \cdot 10^{17}$, 2 — $2.3 \cdot 10^{17}$, 3 — $2 \cdot 10^{19}$, 6 — $2 \cdot 10^{17}$; n , см⁻³ ($T=77$ К): 4 — $4.5 \cdot 10^{18}$, 5 — $1.1 \cdot 10^{18}$; N_{Mn} , см⁻³: 1 — $1.6 \cdot 10^{19}$, 4 — $3.2 \cdot 10^{19}$, 5 — $1.1 \cdot 10^{18}$, 6 — $2 \cdot 10^{18}$ ($\text{PbSe}\langle\text{Mn}\rangle$); 2, 3 — 10^{19} ($\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}\text{Se}\langle\text{Mn}\rangle$).

Есть основания предполагать, что из-за пространственной модуляции периодического поля решетки областями локальной намагниченности происходит размытие края валентной зоны. Внутри запрещенной зоны появляется хвост плотности дырочных бестоковых состояний. Поскольку спектр носителей становится зависимым от величины приведенной намагниченности $M(r)$ локальных областей кристалла при $T \leq T_\phi$, на зависимостях $\sigma(T)$ (см. рисунок, а, кривые 1, 2) наблюдается активационный характер движения дырок, т. е. плотность состояний на хвосте валентной зоны увеличивается при $T_\phi \rightarrow T_0$. Энергия активации носителей в бестоковых и токовых состояниях, которые двигаются в решетке подобно свободным носителям, содержит «магнитный» вклад, величина которого зависит от температуры, магнитного поля и заполнения валентной зоны. Действительно, при высоких концентрациях дырок (см. рисунок, а, кривая 3) на зависимости $\sigma(T)$ активационный участок не наблюдается, а происходит только изменение величины наклона на $\sigma(T)$ при $T \approx T_\phi$, что, по-видимому, можно объяснить уменьшением подвижности НТ, которые находятся в токовых состояниях, из-за сильной неоднородной спиновой поляризации носителей вблизи магнитных ионов. Наложение магнитного поля увеличивает степень магнитного порядка в кристалле и тем самым уменьшает рассеяние НТ на магнитных неоднородностях, а также понижает их энергию активации, что приводит к отрицательному магнитосопротивлению. Аналогичная ситуация — минимум на $\sigma(T)$, сдвиг края оптического поглощения, вызванного изменением обменной энергии, наблюдается, в частности, в легированных невырожденных ферромагнитных полупроводниках, когда спектр носителей зависит от каких-то характеристик ближнего магнитного порядка [10]. Действительно, изменение ширины запрещенной зоны $E_g(T)$ ниже T_ϕ происходит по тому же закону, что и $\chi_p^{-1}(T)$ [8, 9].

Таким образом, аномалии на температурных зависимостях кинетических коэффициентов кристаллов $\text{PbSe}\langle\text{Mn}\rangle$ и $\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}\text{Se}\langle\text{Mn}\rangle$ можно объяснить необычными свойствами магнитного примесного состояния. Магнитный вклад в энергию активации НТ возникает из-за сильного обменного взаимодействия НТ с комплексом «ион марганца + примесный носитель», которое является намного большим, чем контактный $s-d$ -обмен в обычных полумагнитных полупроводниках [11, 12].

Список литературы

- [1] Grynberg M. // Physica. 1983. V. BC117-118. Pt 1. P. 461—466.
- [2] Jaroszynski J. // Physica. 1983. V. BC117-118. Pt 1. P. 473—475.
- [3] Гельмонт Б. Л., Голоуска Р. Р., Вахабова Э. М. // ФТП. 1986. Т. 20. В. 1. С. 73—79.
- [4] Громовой Ю. С., Мисюра И. В. // Изв. вузов СССР. Физика. 1988. № 3. С. 120—122.
- [5] Мисюра И. В., Бабюк Ф. И. // ЖТФ. 1988. Т. 58. В. 4. С. 782—786.
- [6] Мисюра И. В. // УФЖ. 1987. Т. 32. В. 8. С. 1254—1256.
- [7] Мисюра И. В. // Тез. докл. совещ. по физике узкозонных полупроводников. М., 1985. С. 52.
- [8] Мисюра И. В. // ФТТ. 1988. Т. 30. В. 4. С. 1221—1224.
- [9] Бахтинов А. П., Мисюра И. В. // Тез. докл. II Всес. науч.-тех. конф. «Материаловедение халькогенидных и кислородосодержащих полупроводников». Черновцы, 1986. Т. 1. С. 101.
- [10] Нагаев Э. Л. Физика магнитных полупроводников. М., 1979. 419 с.
- [11] Mauger A. // Phys. Rev. B: Cond. Matter. 1983. V. 27. N 4. P. 2308—2324.
- [12] Brandt N. B. // Adv. Phys. 1984. V. 33. N 3. P. 193—256.

Институт проблем материаловедения
АН УССР
Черновицкое отделение

Получена 2.12.1988
Принята к печати 17.04.1989