

# Эффект Холла в магнитных полупроводниках $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$

© Л.И. Рябинкина, Г.М. Абрамова, О.Б. Романова, Н.И. Киселев

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук,  
660036 Красноярск, Россия

E-mail: lir@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 16 июля 2003 г.)

Представлены результаты экспериментального исследования электрических свойств и эффекта Холла в поликристаллических магнитных полупроводниках  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  ( $0 < x \leq 0.5$ ) в области температур 77–300 К в магнитных полях до 15 кОе. Установлено, что катион-замещенные сульфиды с  $0.25 \leq x \leq 0.3$ , обладающие колоссальным магнитосопротивлением (КМС), являются узкозонными полупроводниками с концентрациями носителей заряда  $n \sim 10^{11} - 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  и высокими значениями подвижности  $\mu \sim 10^2 - 10^4 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Предполагается, что механизм КМС в данных сульфидов может быть объяснен в рамках модели магнитного и электронного расслоения фаз, близкой к теории протекания в сильнолегированных полупроводниках.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ-ККФН (проект № 02-02-97702 „р 2002 Енисей а“).

Несмотря на значительное число экспериментальных и теоретических работ, посвященных эффекту колоссального магнитосопротивления (КМС) [1–5], четкого представления об его механизме нет и неизвестны критерии реализации этого эффекта в веществах. Известно, что одним из результативных методов изучения механизмов проводимости является исследование эффекта Холла, позволяющее определить тип, концентрацию и подвижность носителей заряда. Одновременное изучение эффекта Холла и магнитосопротивления может способствовать пониманию механизма КМС в магнитных полупроводниках [6–8].

## 1. Образцы и методика эксперимента

В данной работе представлены результаты исследования электрических и гальваномагнитных свойств твердых растворов сульфидной системы  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  ( $0 < x \leq 0.5$ ). Технология получения поликристаллических образцов  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  и результаты рентгеноструктурного анализа описаны в работах [2,3]. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, образцы  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ , синтезированные на основе  $\alpha\text{-MnS}$  путем катионного замещения, имели ГЦК-решетку типа NaCl, слабо деформированную в области  $\sim 150$  К. Экспериментальные исследования электрических и гальваномагнитных свойств образцов проведены стандартным четырехконтактным методом на постоянном токе в интервале температур 77–300 К в магнитных полях  $H = 5, 10$  и 15 кОе, направленных перпендикулярно плоскости образца. Для исключения влияния побочных эффектов измерения напряжения Холла проводились при двух направлениях поля и тока в образце [9]. Образцы для измерений прессовались из порошков в виде параллелепипедов, отжигались в вакууме при  $1000^\circ\text{C}$  в течение 2 h и имели геометрические размеры  $3 \times 5 \times 10$  mm.

## 2. Экспериментальные результаты

Моносульфид марганца в области комнатных температур, согласно [10], является полупроводником  $p$ -типа с концентрацией носителей заряда  $n = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  и их подвижностью  $\mu = 0.065 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . В парамагнитной фазе в интервале температур 150–300 К энергия активации проводимости моносульфида марганца равна 0.3 eV. Ниже температуры Нееля ( $T_N \sim 150$  К) наблюдается практически безактивационный тип проводимости (аналогично  $\text{LaMnO}_3$  [1]).

В сульфидных соединениях  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ , синтезированных на основе  $\alpha\text{-MnS}$ , при увеличении степени катионного замещения  $x$  изменяется тип магнитного порядка от антиферромагнитного до ферромагнитного [2], подобно тому как это происходит в оксидных соединениях марганца, синтезированных на основе  $\text{LaMnO}_3$  и обладающих КМС [1]. Как и в катион-замещенных системах на

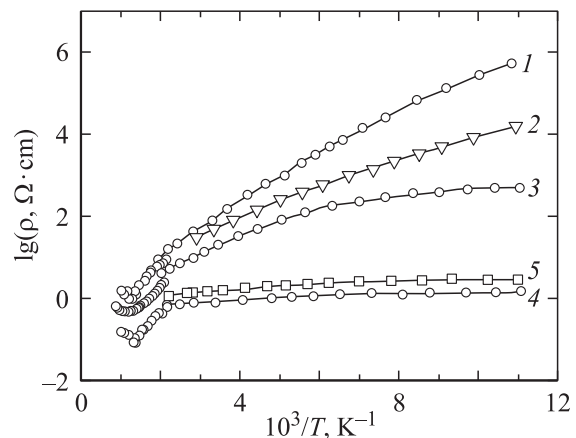
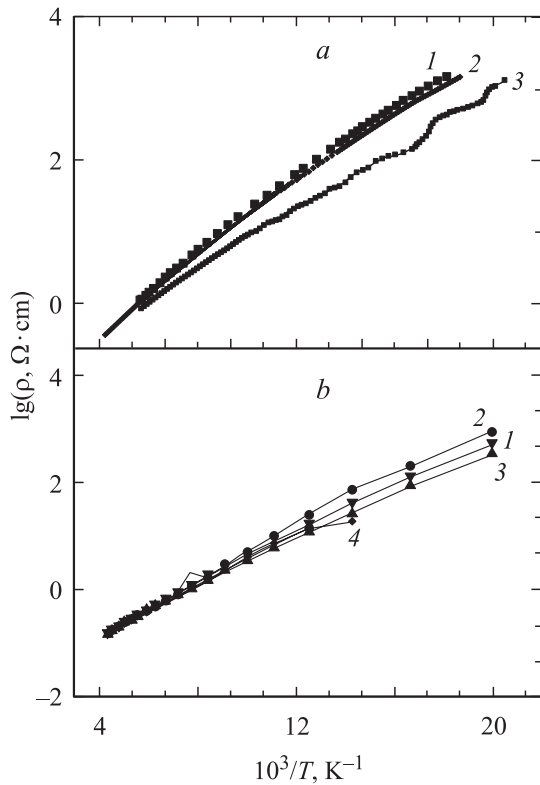
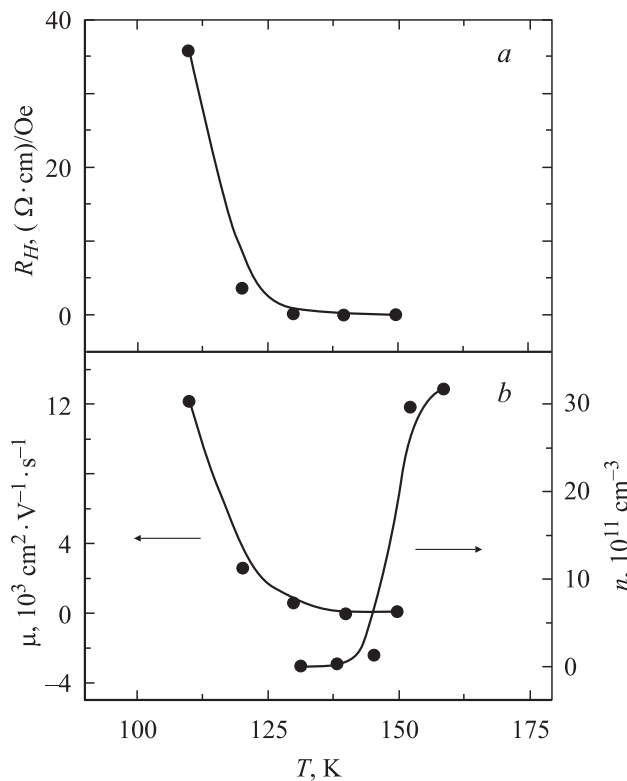


Рис. 1. Температурные зависимости удельного электросопротивления образцов сульфидной системы  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  для составов с  $x = 0.3$  (1), 0.33 (2), 0.36 (3), 0.4 (4) 0.5 (5) в нулевом магнитном поле.



**Рис. 2.** Температурные зависимости удельного электросопротивления образцов  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  в разных магнитных полях. *a* —  $x \sim 0.29$ ,  $H = 0$  (1), 5 (2), 30 kOe (3); *b* —  $x \sim 0.3$ ,  $H = 3$  (1), 7 (2), 8 (3), 14 kOe (4).

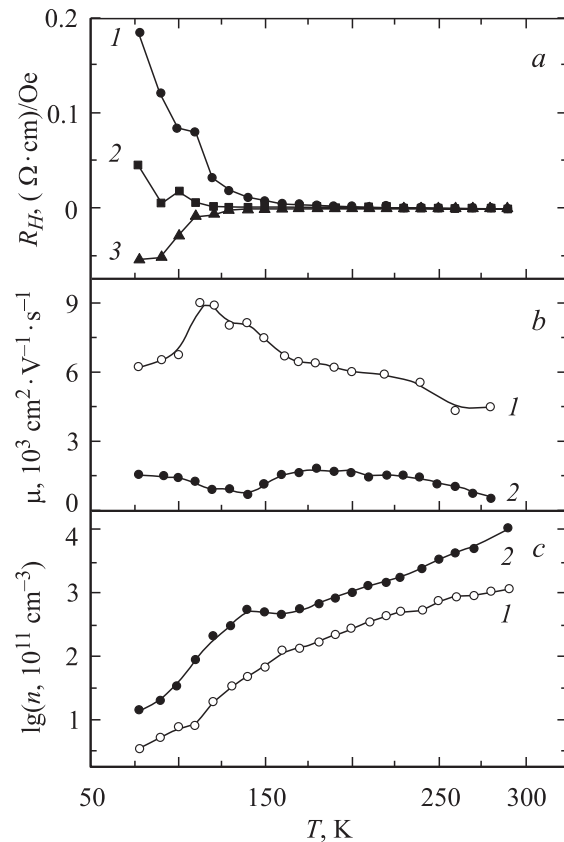


**Рис. 3.** Температурные зависимости постоянной Холла (*a*), концентрации носителей заряда и подвижности (*b*) для  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  ( $x \sim 0.25$ ) в поле  $H = 10$  kOe.

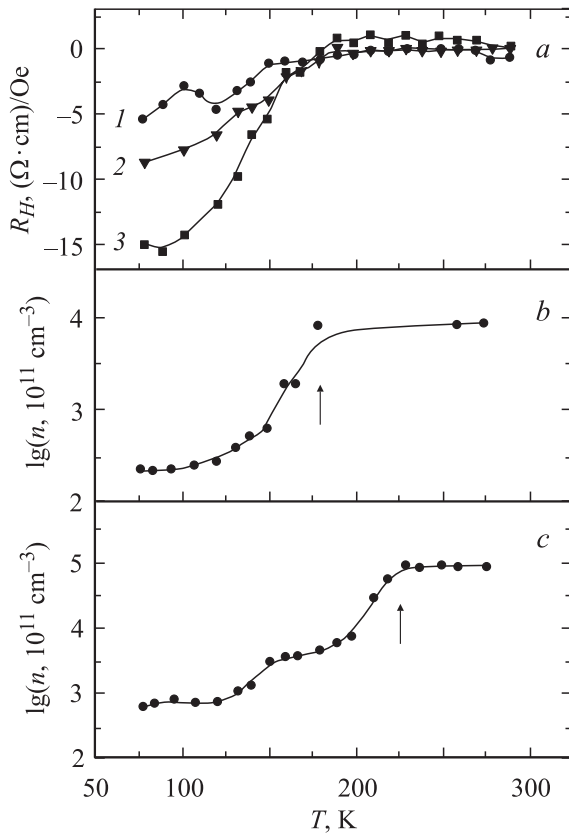
основе  $\text{LaMnO}_3$ , в сульфидах  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  для некоторых концентраций  $x$  наблюдается КМС [2].

На рис. 1 представлены кривые температурной зависимости удельного электросопротивления  $\rho$  катионзамещенных сульфидов  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  ( $0 < x \leq 0.5$ ) в нулевом магнитном поле. С ростом степени катионного замещения  $x$  поведение температурных зависимостей удельного электросопротивления сульфидов  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  в интервале температур 77–300 К изменяется. При этом наблюдается уменьшение величины электросопротивления и энергии активации проводимости (наклона кривых  $\lg \rho(1/T)$ ), что типично для концентрационных переходов типа Андерсона [11]. В сульфидах  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  критическая концентрация перехода из полупроводникового в полуметаллическое состояние  $x_c \sim 0.4$  [12].

На рис. 2 представлены температурные зависимости удельного электросопротивления для составов с  $x \sim 0.29$  и  $x \sim 0.3$  в магнитных полях до 30 kOe. Видно, что характер изменения электросопротивления в интервале 4.2–300 К с ростом величины магнитного поля (для заданного состава  $x$ ) подобен изменению  $\rho(T)$ , наблюдаемому при увеличении степени катионного замещения  $x$  в  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  в нулевом магнитном поле, т.е. при приложении магнитного поля имеет место одновременное уменьшение величины



**Рис. 4.** Температурные зависимости постоянной Холла (*a*), подвижности (*b*) и концентрации носителей заряда (*c*) для  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  ( $x \sim 0.29$ ) в различных магнитных полях.  $H$ , kOe: 1 — 5, 2 — 10, 3 — 15.



**Рис. 5.** Температурные зависимости постоянной Холла (*a*) в магнитных полях  $H = 5$  (1), 10 (2) и 15 кОе (3) и концентрации носителей заряда в полях  $H = 5$  (*b*) и 15 кОе (*c*) для  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  ( $x \sim 0.3$ ).

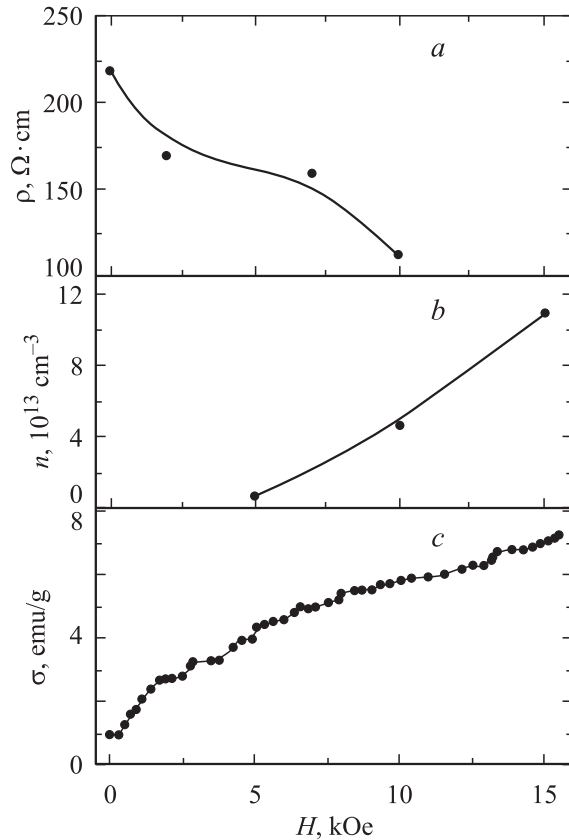
электросопротивления и энергии активации проводимости, подобно тому как это происходит с ростом концентрации замещения. Отрицательное магнитосопротивление  $\delta_H = (R(H \neq 0) - R(H = 0))/R(H \neq 0) \cdot 100\%$  в сульфидной системе  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  наблюдается в ферромагнитных составах с  $0.25 \leq x \leq 0.4$ . Его величина зависит от концентрации  $x$  и максимальна для состава с  $x \sim 0.29$  ( $\delta_H = -450\%$  в магнитном поле 30 кОе при 50 К) [2,3].

На рис. 3 приведены температурные зависимости постоянной Холла, концентрации носителей заряда и подвижности, измеренные в магнитном поле 10 кОе для  $x \sim 0.25$ . Постоянная Холла  $R_H$  с понижением температуры возрастает и имеет положительный знак. При заданной температуре  $T = 110$  К в поле 10 кОе величины концентрации и подвижности для  $x \sim 0.25$  составляют  $n = 0.32 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ ,  $\mu = 1.2 \cdot 10^4 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

На рис. 4 представлены температурные зависимости постоянной Холла, подвижности и концентрации носителей заряда в разных магнитных полях для сульфида  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  с  $x \sim 0.29$ , имеющего максимальное значение магнитосопротивления. В магнитных полях  $H = 5$  и 10 кОе в области температур 77–300 К исследованные сульфиды с  $x \sim 0.29$  являются полупровод-

никами  $p$ -типа, о чем свидетельствует положительный знак постоянной Холла  $R_H$  (рис. 4, *a*). В магнитном поле 15 кОе при  $T < 180$  К постоянная Холла меняет знак на отрицательный, и основными носителями в этой области температур становятся электроны. При заданном поле  $H = 5$  кОе с уменьшением температуры подвижность  $p$ -типа носителей в этом образце возрастает, а их концентрация уменьшается, подобно тому как это происходит для состава  $x \sim 0.25$  в поле 10 кОе. Увеличение магнитного поля (до 10 кОе) приводит к уменьшению подвижности  $p$ -носителей заряда в образце с  $x \sim 0.29$  и слабой ее зависимости от температуры (рис. 4, *b*). Концентрация  $p$ -носителей заряда при этом возрастает (рис. 4, *c*). При  $T = 110$  К и  $H = 10$  кОе величины концентрации и подвижности носителей для  $x \sim 0.29$  составляют  $n = 8.6 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ ,  $\mu = 1.3 \cdot 10^3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

На рис. 5 представлены температурные зависимости постоянной Холла и концентрации носителей заряда в разных магнитных полях для состава  $x \sim 0.3$ . Основными носителями заряда в данном сульфиде являются отрицательно заряженные частицы — электроны. В магнитном поле 5 кОе температурная зависимость  $n(T)$  аналогична зависимости  $n(T)$  для состава с  $x \sim 0.25$  (рис. 3, *b*), при этом температура, при которой происходит резкое изменение в зависи-



**Рис. 6.** Полевые зависимости электросопротивления (*a*), концентрации носителей заряда (*b*), намагниченности (*c*) для состава  $x \sim 0.29$  при  $T = 160$  К.

мости  $n(T)$ , сдвигается в область высоких температур с ростом поля. При  $T = 110$  К и  $H = 10$  кОе концентрация и подвижность носителей заряда образца с  $x \sim 0.3$  равны соответственно  $n = 6.94 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ ,  $\mu = 1.92 \cdot 10^2 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . При увеличении магнитного поля до 15 кОе концентрация носителей заряда возрастает до  $n \sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Подвижность носителей заряда для этого состава слабо зависит от температуры и имеет величину  $\sim 10^2 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

На рис. 6 представлены полевые зависимости электросопротивления, концентрации носителей заряда и намагниченности для состава  $x \sim 0.29$  при температуре 160 К. Видно, что уменьшение удельного электросопротивления и увеличение намагниченности связаны с ростом концентрации носителей.

### 3. Обсуждение результатов

Эффект КМС впервые был обнаружен в магнитных полупроводниках с ГЦК-решеткой типа NaCl (таких как халькогениды европия EuSe [13]), изоструктурных моносulfидов марганца. Так же как в халькогенидах европия, в моносulfиде марганца магнитный переход из парамагнитного в антиферромагнитное состояние сопровождается деформацией решетки ромбоэдрического типа, вызванной обменно-стрикционными механизмами [14]. Антиферромагнитный переход в катион-замещенных sulfидах  $Fe_xMn_{1-x}S$ , по-видимому, имеет аналогичную природу. С ростом степени катионного замещения от  $x = 0$  до  $x \sim 0.3$  в  $Fe_xMn_{1-x}S$  увеличивается температура Нееля от 150 ( $x = 0$ ) до 230 К ( $x \sim 0.3$ ) [2,3], что указывает на расширение температурной области существования антиферромагнитного состояния. При этом, как следует из данных по эффекту Холла, концентрация носителей заряда  $p$ -типа уменьшается, а их подвижность растет. Этот факт свидетельствует о том, что природа антиферромагнитного перехода в твердых растворах  $Fe_xMn_{1-x}S$  связана с уменьшением концентрации носителей заряда  $p$ -типа и увеличением их подвижности.

Природу КМС в магнитных полупроводниках (например, в EuSe, CdCr<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>, HgCr<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>) многие авторы связывают с эффектом красного смещения дна зоны проводимости и локализацией носителей заряда в примесных состояниях типа „феррон“ [6]. Зависимость концентрации и подвижности носителей заряда от величины магнитного поля, наблюдаемую в этих веществах, связывают с делокализацией электронов в ферронных состояниях, которая приводит к смене знака носителей заряда, росту концентрации и подвижности электронов.

На основании представленных выше экспериментальных результатов исследований гальваномагнитных свойств sulfидов  $Fe_xMn_{1-x}S$  можно сделать заключение, что в магнитных полях  $H \leq 10$  кОе sulfиды  $Fe_xMn_{1-x}S$  ( $x \leq 0.29$ ) в интервале температур

77–300 К являются полупроводниками  $p$ -типа аналогично моносulfиду марганца. При увеличении  $x$  от нуля до  $\sim 0.29$  концентрация носителей  $p$ -типа снижается на пять порядков, а их подвижность возрастает на пять порядков (относительно  $\alpha$ -MnS,  $x = 0$ ). В области составов  $x \sim 0.3$  наблюдается смена знака носителя заряда: основными являются носители заряда  $n$ -типа. Найденные величины энергии активации проводимости  $E_a \sim 10^{-1}$  eV, концентрации носителей заряда  $n \sim 10^{11} - 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  и подвижности  $\mu \sim 10^3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  для sulfидов  $Fe_xMn_{1-x}S$  с  $0.25 \leq x \leq 0.3$  типичны для полупроводников с узкими запрещенными зонами и малыми ( $m^*/m \sim 10^{-2}$ ) эффективными массами носителей заряда (например, PbS, Ge, Si) [11].

Известно, что в магнитных полупроводниках холловское сопротивление определяется как  $\rho_H = R_0 B + R_s M$ , где  $R_0$  и  $R_s$  — нормальный и аномальный (спонтанный) коэффициенты Холла,  $B$  — индукция в образце,  $M$  — намагниченность. Для геометрии образца с размагничивающим фактором, равным единице, индукция  $B = H$ . Исследования эффекта Холла для моносulfида марганца [10] показали, что постоянная Холла  $R_0$  в интервале температур 77–300 К имеет очень низкие значения, находящиеся в пределах ошибки измерения. Аналогичная ситуация, как следует из наших исследований, наблюдается в образце  $Fe_xMn_{1-x}S$  с  $x \sim 0.25$  в области температур  $\sim 200 - 300$  К. При температурах ниже 200 К в антиферромагнитной фазе постоянная Холла резко возрастает (рис. 3, а). В ферромагнитных образцах с  $x \sim 0.29$  и  $x \sim 0.3$  эффект Холла проявляется во всем диапазоне температур 77–300 К. Можно предположить, что постоянная Холла, наблюдаемая в интервале 200–300 К, соответствует аномальной составляющей  $R_s$ . Она имеет положительный знак для состава с  $x \sim 0.29$  и отрицательный в случае с  $x \sim 0.3$ . Смена знака носителя заряда с дырочного на электронный в моносulfиде марганца ( $x = 0$ ) наблюдается при температуре выше  $\sim 480$  К [10]. Учитывая этот факт и результаты исследования эффекта Холла в катион-замещенных sulfидах, изучаемые нами вещества можно отнести к полупроводникам со смешанным типом проводимости, носителями заряда в которых являются и дырки, и электроны. Соотношение между концентрациями электронов и дырок определяет тип носителя заряда, который изменяется в зависимости от температуры и состава. Аналогичное воздействие, по-видимому, оказывает магнитное поле для состава с  $x \sim 0.29$  в области температур 77–200 К, где наблюдаются КМС и сосуществование антиферромагнитной и ферромагнитной фаз [15]. Резкий рост подвижности носителей  $p$ -типа при увеличении степени катионного замещения  $x$  в sulfидах  $Fe_xMn_{1-x}S$  по сравнению с исходным моносulfидом марганца указывает либо на образование примесной зоны „легких“ носителей, либо на уменьшение поляронных или ферронных эффектов, как в магнитных полупроводниках La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>, HgCr<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> [6–8].

В работе [16] для объяснения концентрационного перехода антиферромагнитный полупроводник–ферромагнитный металл, наблюдаемого в  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  в нулевом магнитном поле при изменении состава, была предложена схема электронного спектра, включающая  $p$ - $d$ -гибридизированную валентную зону  $E_1$  и узкую призмическую зону  $E_2$ . Было показано, что при увеличении  $x$  в сульфидах  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  реализуется андерсоновский переход за счет сдвига порога подвижности  $E_c$  и пересечения уровня Ферми  $E_F$ . Подобие поведения удельного электросопротивления в зависимости от концентрации  $x$  (рис. 1) и от магнитного поля  $H$  (рис. 2) позволяет предположить, что механизм концентрационного перехода и уменьшение удельного электросопротивления в магнитном поле (эффект отрицательного КМС) имеют один и тот же (перколяционный) характер. Это предположение согласуется с моделью электронного и магнитного разделения фаз [1], близкой к теории протекания в сильнолегированных полупроводниках [17].

## Список литературы

- [1] Э.Л. Нагаев. УФН **166**, 8, 833 (1996).
- [2] Г.А. Петраковский, Л.И. Рябинкина, Г.М. Абрамова, Н.И. Киселев, Д.А. Великанов, А.Ф. Бовина. Письма в ЖЭТФ **69**, 12, 895 (1999).
- [3] Г.А. Петраковский, Л.И. Рябинкина, Г.М. Абрамова, А.Д. Балаев, Д.А. Балаев, А.Ф. Бовина. Письма в ЖЭТФ **72**, 2, 99 (2000).
- [4] P. Chen, Y.W. Du. J. Phys. Soc. Jap. **71**, 1, 209 (2001).
- [5] G.A. Petrakovskii, L.I. Ryabinkina, G.M. Abramova, N.I. Kiselev, D.A. Balaev, O.B. Romanova, G.I. Makovetskii, K.I. Yanushkevich, A.I. Galyas, O.F. Demidenko. Phys. Met. Met. **93**, 1, 82 (2002).
- [6] Н.И. Солин, Н.М. Чеботаев. ФТТ **39**, 5, 848 (1997).
- [7] Р.И. Зайнуллина, Н.Г. Бебенин, В.В. Машкауцан, В.В. Устинов, В.Г. Васильев, Б.В. Слободин. ФТТ **40**, 11, 2085 (1998).
- [8] В.В. Машкауцан, Р.И. Зайнуллина, Н.Г. Бебенин, В.В. Устинов, Я.М. Муковский. ФТТ **45**, 3, 468 (2003).
- [9] В.В. Чечерников. Магнитные измерения. МГУ, М. (1969). 387 с.
- [10] H. Heikens, C.F. van Bruggen, C. Haas. J. Phys. Chem. Sol. **39**, 8, 833 (1978).
- [11] Н. Мотт, Э. Девис. Электронные процессы в некристаллических веществах. Мир, М. (1982). Т. 2. 662 с.
- [12] Л.И. Рябинкина. Автореф. канд. дис. Институт физики СО РАН, Красноярск (1993). 18 с.
- [13] Y. Shapira, S. Foner, T.V. Reed. Phys. Rev. B **8**, 5, 2299 (1973).
- [14] B. Morosin. Phys. Rev. B **1**, 1, 236 (1970).
- [15] G. Petrakovskii, V. Roessli, L. Ryabinkina, G. Abramova, D. Balaev, O. Romanova. Book of Abstracts Moscow Int. Symp. on Magnetism. М. (2002). P. 167.
- [16] Г.В. Лосева, Л.И. Рябинкина, С.Г. Овчинников. ФТТ **33**, 11, 3420 (1991).
- [17] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. Электронные свойства легированных полупроводников. Наука, М. (1979). 416 с.