

Влияние носителей заряда на магнитные свойства ферромагнитного полупроводника CdCr_2Se_4

© Г.И. Виноградова, Л.В. Анзина, В.Г. Веселаго, М.В. Глушков, Т.Н. Менщикова*, Э.Г. Жуков*

Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук,
119991 Москва, Россия

* Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
119991 Москва, Россия

E-mail: giv@smp.gpi.ru

(Поступила в Редакцию 8 августа 2006 г.)

Приводятся результаты исследования влияния состава отжиговых смесей на температуру Кюри монокристаллов ферромагнитного полупроводника CdCr_2Se_4 . Проведен анализ механизма легирования монокристаллов и определена роль каждого из компонентов отжиговых смесей. Сделан вывод о косвенном обмене через носители заряда n -типа вблизи примесных ионов галлия как о причине резкого роста температуры фазового перехода (от 130 до 172 К) полученных образцов. Проведено сравнение зависимостей намагниченности образцов с различной температурой фазового перехода от температуры и магнитного поля.

PACS: 75.50.Pp, 77.80.Bh, 75.30.Et

1. Введение

Магнитные полупроводниковые соединения характеризуются наличием полупроводниковой и магнитной подсистем, взаимодействие которых приводит к возникновению ряда новых магнитоэлектрических и магнитооптических явлений. В работе [1] была показана возможность эффективного косвенного обменного взаимодействия спинов d -оболочек ионов переходных металлов через подвижные носители заряда, а в работе [2] была установлена роль косвенного обмена через электроны вблизи дефекта, а также его влияние на магнитное упорядочение кристалла, приводящее к увеличению температуры Кюри T_C .

Ферромагнитный полупроводник CdCr_2Se_4 с T_C , равной 130 К, является наиболее хорошо изученным представителем класса магнитных полупроводников со структурой нормальной шпинели с ярко выраженными полупроводниковыми свойствами. Монокристаллы (МК) CdCr_2Se_4 , легированные галлием и индием, с n -типом проводимости характеризуются рядом специфических особенностей: максимумом на температурной зависимости электросопротивления и гигантским отрицательным магнетосопротивлением вблизи T_C [3–5], а также аномальными фотогальваномагнитными свойствами [6,7] в отличие от образцов с p -типом проводимости. Это указывает на сильное взаимодействие носителей тока n -типа с магнитоупорядоченными спинами ионов хрома Cr^{3+} . В ряде работ (см., например, [8]) показано, что проводимость n -типа и все связанные с ней особенности в легированном индием или галлием кристалле имеют место только при дефиците халькогена. Создавая дефицит халькогена и управляя его уровнем путем отжига кристаллов в вакууме, можно менять концентрацию электронов, но прямого влияния равновесных заряженных носителей на магнитные свойства нелегированных ферромагнитных полупроводниковых шпинелей

установить до сих пор не удавалось. Как известно, характер и температуру магнитного упорядочения в халькогенидных шпинелях определяют сверхобменные взаимодействия, и поэтому внесение примесных ионов может приводить к изменению магнитных характеристик кристалла вследствие локального искажения кристаллической решетки и изменения характера распределения электронной плотности. Известно, что легирование МК CdCr_2Se_4 и HgCr_2Se_4 элементами третьей группы — Ga [9] и In [10] — приводит к понижению температуры Кюри с ростом их содержания.

Ранее в МК CdCr_2Se_4 и HgCr_2Se_4 нами был обнаружен и изучен эффект фотоиндуцированной намагниченности в окрестности фазового перехода, что соответствует сдвигу температуры Кюри на ~ 1 К в сторону увеличения [11]. Этот эффект наблюдался только в МК, содержащих малые добавки Ga, при концентрации фотовозбужденных носителей порядка 10^{19} cm^{-3} .

Значительный рост температуры фазового перехода (из парамагнитного в ферромагнитное состояние) от 130 до 172 К был получен для МК CdCr_2Se_4 , легированных Ga, путем отжига в присутствии отжиговой смеси сложного состава ($\text{Ga}_2\text{Se}_3 + \text{Ga}$) [12]. Установлено, что увеличение температуры Кюри сопровождается резким (на четыре–шесть порядков) ростом электронной проводимости.

Цель настоящей работы состоит в определении условий, необходимых для усиления ферромагнитного обмена и, как следствие, роста температуры Кюри МК CdCr_2Se_4 .

2. Эксперимент

МК CdCr_2Se_4 были выращены методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве [13]. Для исследования отбирались качественные МК с естественной

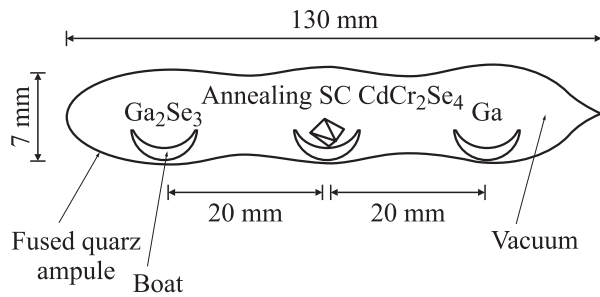


Рис. 1. Схема отжига МК CdCr_2Se_4 .

огранкой и размером ребра октаэдра 2–4 мм. Полученные кристаллы имели $T_C = 129$ К.

Легирование МК CdCr_2Se_4 проводилось путем отжига в присутствии отжиговых смесей различного состава: металлические галлий, индий, а также их полуторные селениды Ga_2Se_3 , In_2Se_3 и Se как независимо, так и в различных комбинациях. Ga_2Se_3 и In_2Se_3 синтезировались из исходных элементов, при этом использовались Ga и In чистоты 99.9997 и селен квалификации свч. МК CdCr_2Se_4 , порошок соответствующей шпинели (для уменьшения испарения летучих компонентов из основного монокристалла) и легирующий материал загружали в отдельные лодочки из плавленного кварца (рис. 1) и помещали в кварцевые ампулы диаметром 7 мм, длиной 130 мм, откачиваемые до давления $5 \cdot 10^{-3}$ Па. Вес навески МК составлял 0.1–0.13 г. Отжиг проводился в горизонтальной печи с последующим быстрым охлаждением ампул на воздухе. Температура и длительность отжига подбирались опытным путем. Выбранная температура отжига обеспечивала достаточную скорость диффузии примесей в МК, приемлемое давление паров компонентов легирующей шихты и отсутствие признаков термического разложения основного материала. Свойства МК после отжига зависели не столько от упругости паров легирующих добавок, сколько от соотношения масс загруженных кристаллов, галлия и селенида галлия. Пропорциональное увеличение загрузки ампулы приводит практически к тем же результатам. Значительное изменение свойств МК после отжига с Ga_2Se_3 либо с In_2Se_3 , несмотря на малое давление паров селенидов, позволило предположить, что в этом случае протекают транспортные реакции. После отжига кристалла поверхность, свойства которой могли существенно отличаться от объемных, подвергалась механической шлифовке и полировке или травлению (три части HCl и одна часть HNO_3).

МК исследовались методом рентгеновской дифракции на различных этапах обработки. Содержание примеси Ga и In в МК, прошедших термическую обработку, определялось на лазерном масс-спектрометре, на атомно-абсорбционном спектрометре, а также методами химического анализа.

Проводилась оценка электрического сопротивления исходных и отожженных образцов, рассматривался его

температурный ход от комнатной до азотной температуры и определялся тип проводимости при комнатной температуре по знаку эффекта Зеебека.

Температура Кюри МК определялась высокочастотным методом в слабых магнитных полях по изменению магнитной проницаемости $\mu(T)$ образца в области фазового перехода [14]. МК, находящийся внутри катушки индуктивности, помещался в прокачанную азотную криостат. Катушка индуктивности была включена в колебательный контур автогенератора, изменение частоты которого зависит от величины магнитной проницаемости образца. Вид температурной зависимости частоты автогенератора в области фазового перехода позволял судить о степени однородности магнитных свойств в объеме образца. Абсолютная погрешность температурных измерений составляла ~ 1 К, а разрешение по температуре и воспроизводимость ~ 0.03 К. Таким образом, можно сравнивать T_C двух образцов с погрешностью ~ 0.05 К. Скорость развертки температуры выбиралась так, чтобы температурный градиент между образцом и термопарой не превышал ~ 0.02 К. Температура определялась термопарой Fe/FeCu, спай которой фиксировался в держателе образца вблизи кристалла, причем положение его относительно МК не менялось при замене последнего.

Кривые зависимостей намагниченности от величины магнитного поля $M(H)$ и температуры $M(T)$ были получены на вибрационном магнитометре фирмы PAR-155.

3. Результаты и обсуждение

Получить МК, легированные Ga, с максимально высокой температурой Кюри $T_C = 172$ К удалось лишь при проведении легирования путем отжига МК в присутствии отжиговой смеси сложного состава (Ga + Ga_2Se_3). Как оказалось, эти МК обладают высокой проводимостью n -типа на четыре–шесть порядков выше, чем исходные (до отжига). Последнее позволило нам предположить, что наблюдаемый рост T_C обусловлен возникновением косвенного обмена через подвижные носители заряда n -типа. Для понимания роли каждого из компонентов отжиговой смеси в механизме процесса легирования был проведен последовательно отжиг одних и тех же МК CdCr_2Se_4 в два этапа. Полученные результаты представлены в табл. 1. Видно, что на первом этапе МК CdCr_2Se_4 отжигались только в присутствии полуторного селенида Ga_2Se_3 и при этом МК, прошедшие отжиг, оставались высокоомными, а их T_C уменьшалась с ростом содержания Ga_2Se_3 в шихте в соответствии с ростом содержания Ga в МК.

На втором этапе те же самые МК, первоначально легированные галлием в процессе отжига в Ga_2Se_3 (первый этап) и обладающие температурой менее 130 К (T_C нелегированных МК), отжигались в присутствии металлического Ga (второй этап), в результате чего были получены МК CdCr_2Se_4 с высокой T_C и высокой проводимостью n -типа. Отжиг МК, легированных Ga,

Таблица 1. Результаты, полученные при двухэтапном отжиге МК CdCr_2Se_4

Параметр	Значение		
	Масса нелегированных МК CdCr_2Se_4 , g	0.1207	0.1121
ρ , $\Omega \cdot \text{cm}$	10^6 ($\rho_{300\text{K}}$) \rightarrow 10^8 ($\rho_{77\text{K}}$)		
T_C , K	130		
Первый этап — отжиг с Ga_2Se_3			
	↓	↓	↓
Масса Ga_2Se_3 , g	0.010	0.020	0.030
ρ , $\Omega \cdot \text{cm}$	10^3 ($\rho_{300\text{K}}$) \rightarrow 10^5 ($\rho_{77\text{K}}$)		
T_C , K	120	110	100
Второй этап — отжиг с Ga			
	↓	↓	↓
Масса Ga, g	0.001	0.001	0.001
ρ , $\Omega \cdot \text{cm}$	0.1 ($\rho_{300\text{K}}$) \rightarrow 0.1 ($\rho_{77\text{K}}$)		
T_C , K	153	165	172

с самой низкой T_C (первый этап) в присутствии металлического Ga (второй этап) ведет к получению МК CdCr_2Se_4 с самой высокой T_C . Таким образом, возникающий ферромагнитный обмен через подвижные электроны не только обеспечивает рост T_C от 130 K (нелегированный МК) но и компенсирует ранее полученное уменьшение T_C (первый этап). Становится ясно, что наличие в отжиговой шихте металлического Ga позволяет создать концентрацию подвижных электронов, необходимую для возникновения косвенного обмена, определяющего рост ферромагнетизма и, как следствие, получение МК со значительно повышенной T_C . Все МК, прошедшие двухэтапный отжиг, становятся вырожденными полупроводниками, т.е. различие образцов по температуре Кюри после второго этапа отжига, по видимому, связано с концентрацией Ga, вошедшего в кристаллы в процессе их отжига с Ga_2Se_3 (первый этап).

Представленные на рис. 2 зависимости намагниченности от поля $M(H)$ для образца CdCr_2Se_4 с максимально высокой $T_C = 172$ K имеют характерный вид четко выраженного перехода к ферромагнитному упорядочению. Анизотропия высокотемпературных МК не превышает анизотропии исходных нелегированных МК, что следует из полученных угловых зависимостей намагниченности насыщения M_s .

На рис. 3 представлены зависимости намагниченности от температуры $M(T)$, полученные для трех МК, сравнение которых показывает, что кристаллы после отжига с Ga_2Se_3 характеризуются существенно более низкой температурой T_C (кривая 3), чем нелегированные МК (кривая 1), в то время как МК, прошедшие второй этап отжига и обладающие высокой проводимостью, имеют T_C (кривая 2), значительно превышающую 130 K. Из тех же зависимостей следует, что у МК, прошедших разный

отжиг и имеющих соответственно T_C как ниже, так и выше 130 K, величина M ($T < \sim 100$ K) существенно ниже, чем у нелегированного МК. Это указывает на понижение суммарного магнитного момента, что может являться результатом замещения ионов Cr^{3+} ионами Ga^{3+} , т.е. в результате имеем разбавленные ферромагнетики (кривые 2 и 3), причем существенно различающиеся по температуре фазового перехода.

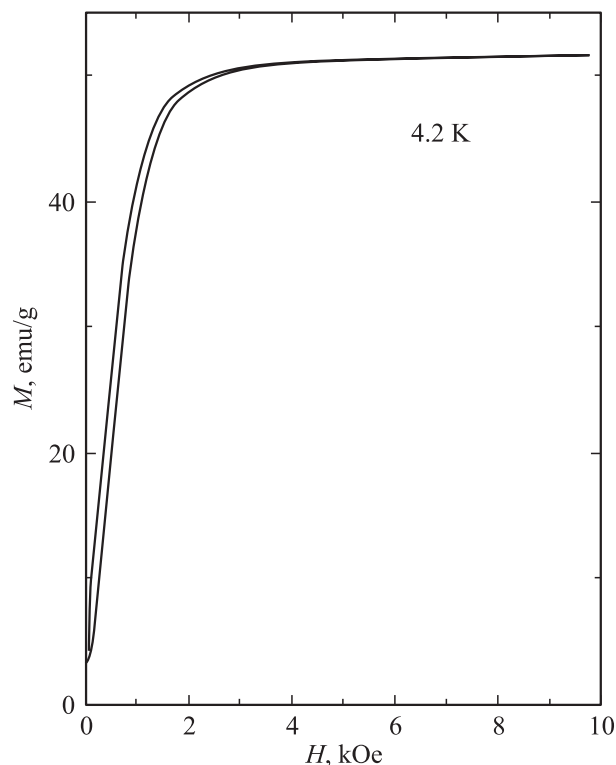
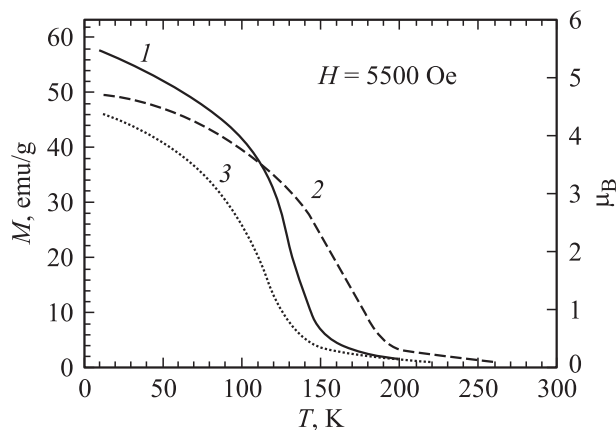
**Рис. 2.** Кривая зависимости намагниченности $M(H)$ для МК CdCr_2Se_4 с $T_C = 172$ K с незначительным гистерезисом. Кривая получена при изменении величины магнитного поля от нуля до максимума и обратно.**Рис. 3.** Зависимости намагниченности M от температуры T для образцов CdCr_2Se_4 с различными значениями T_C . T_C , K: 1 — 130, 2 — 172, 3 — 110.

Таблица 2. Параметры кристаллов, прошедших отжиг, и составы отжиговой шихты

Номер образца	Масса, g			T_C , К	$\rho_{300-77\text{ К}}$, $\Omega \cdot \text{см}$
	МК CdCr_2Se_4	Ga	Ga_2Se_3		
1	0.1020	—	0.02	110	$5 \cdot 10^4 - 10^6$ (p -тип)
2	0.1086	0.001	0.02	172	~ 0.3 (n -тип)
3	0.1034	0.001	—	140	~ 0.1 (n -тип)
		In	In_2Se_3		
4	0.1205	—	0.01	115	$10^4 - 10^6$ (p -тип)
5	0.1128	0.001	0.03–0.01	96–115	~ 8 (n -тип)
6	0.1158	0.001	—	125–131	~ 0.3 (n -тип)
		In	Ga_2Se_3		
7	0.1227	0.002	0.02	165	~ 0.3 (n -тип)
		Al	Ga_2Se_3		
8	0.1308	0.003	—	75	~ 5 (n -тип)
9	0.1354	0.005	0.02	172	~ 0.1 (n -тип)
		Cd	Ga_2Se_3		
10	0.1314	0.002	0.02	163	~ 0.2 (n -тип)
11	0.1285	0.01	—	128	~ 0.3 (n -тип)

Наличие ряда особенностей в свойствах МК CdCr_2Se_4 , легированных не только Ga, но и In, позволило предположить, что в результате проведения отжига МК CdCr_2Se_4 в присутствии отжиговой смеси $\text{In} + \text{In}_2\text{Se}_3$ можно аналогично получить рост температуры фазового перехода. Однако было обнаружено лишь понижение T_C , хотя образцы при этом обладали высокой проводимостью n -типа. В табл. 2 суммированы результаты, полученные при отжиге МК CdCr_2Se_4 , проведенных для определения составов отжиговых смесей, необходимых для получения МК с повышенной температурой Кюри. Представленные данные указывают на то, что только отжиг МК в присутствии комбинированных составов $\text{Al} + \text{Ga}_2\text{Se}_3$, $\text{In} + \text{Ga}_2\text{Se}_3$, $\text{Cd} + \text{Ga}_2\text{Se}_3$ позволяет достичь максимально высокой T_C при наличии высокой электронной проводимости, при этом все МК становятся вырожденными полупроводниками. Атомно-абсорбционный анализ МК на примеси показал одновременное наличие In и Ga (в количестве 1.9 и 1.5 wt.% соответственно) в МК, легированных в присутствии $\text{In} + \text{Ga}_2\text{Se}_3$. Для МК, прошедших отжиг в присутствии металлического In, характерны незначительные изменения температуры Кюри при высоком уровне проводимости n -типа, как и в случае отжига с металлическим Al, однако температура Кюри МК сильно понижается. Отжиг МК с Al_2Se_3 или с $\text{Al} + \text{Al}_2\text{Se}_3$ практически не изменяет T_C . Заметим, что некоторый рост проводимости и смена типа проводимости с p на n , которые происходят при отжиге МК с In_2Se_3 или с Ga_2Se_3 , по всей вероятности, связаны с дефицитом Se, так как отжиг с добавлением элементарного Se позволяет сохранить высокоомность исходных нелегированных образцов.

Кристаллы, отожженные в парах Cd, также обладают высокой проводимостью n -типа, вероятно обусловленной дефицитом Se, но их T_C остается неизменной.

Следует отметить, что можно первоначально отжечь МК CdCr_2Se_4 в парах In, Ga, Al, Cd и получить МК с высокой электронной проводимостью, а затем провести их повторный отжиг в присутствии полоторного селенида галлия Ga_2Se_3 (или наоборот) и таким образом получить МК со значительно возросшей температурой фазового перехода.

Описанные выше факты указывают на особую роль ионов Ga в наблюдаемом усилении ферромагнитного обмена через электроны проводимости. Ясно, что в данном случае Ga не является донором, а приводит к изменению величины сверхобмена, что выражается в уменьшении его ферромагнитной составляющей и, как следствие, понижении температуры фазового пе-

Таблица 3. Характеристики основных и легирующих элементов, входящих в состав хромовой халькогенидной шпинели CdCr_2Se_4

		Электронные конфигурации	Валентность	Ионные радиусы, Å
Катионы в А-позиции	Cd	$^{48}\text{Cd } 4d^{10}5s^2$	+2	0.99
Легирующие элементы	Ga	$^{31}\text{Ga } 4s^24p^1$	+3	0.62
	In	$^{49}\text{In } 5s^25p^1$	+3	0.92
	Al	$^{13}\text{Al } 3s^23p^1$	+3	0.57
Катионы в В-позиции	Cr	$^{24}\text{Cr } 3d^54s^2$	+3	0.64
Анионы в X-позиции	Se	$^{34}\text{Se } 4s^24p^4$	-2	1.93

рехода. Наиболее вероятно, что при этом происходит изовалентное замещение ионов Cr^{3+} ионами Ga^{3+} в октаэдрических позициях, так как их ионные радиусы практически равны (табл. 3). Замещение ионов Cr^{3+} ионами Ga^{3+} приводит к разбавлению магнитной подрешетки исходного МК и уменьшению магнитного момента. Также при изовалентном замещении сохраняется высокоомность исходного нелегированного МК, что и наблюдается экспериментально в случае легирования в присутствии полупроводника галлия.

Как мы считаем, высокая концентрация носителей заряда в полученных МК $\text{CdCr}_{2-x}\text{Ga}_x\text{Se}_4$, индуцирующая косвенный обмен, ведет к резкому усилению ферромагнетизма, что и является уникальным свойством магнитных полупроводников. Максимальный прирост температуры Кюри составляет 60 К (110 К — минимально возможная температура монокристаллов при максимальном содержании Ga, 170 К — максимальная достигнутая нами температура).

Высокую проводимость n -типа можно получить путем замещения ионов Cd^{2+} в тетраэдрических позициях ионами In^{3+} , Ga^{3+} , Al^{3+} , которые в такой ситуации будут играть роль доноров. Как показывает опыт, ни отжиг в присутствии металлических In, Ga, Al, ни отжиг в парах Cd не приводят к усилению ферромагнитного обмена, хотя и способствуют резкому росту проводимости n -типа; и только легирование МК галлием в процессе отжига с полупроводником Ga_2Se_3 позволяет получить МК со значительно возросшей T_C . По-видимому, эффективный косвенный обмен через примесные электроны проводимости, вызывающий рост T_C , возможен лишь вблизи дефектов типа ионов галлия Ga^{3+} на месте иона хрома Cr^{3+} .

Заметим, что отжиг в присутствии металлических In, Ga, Al, вероятно, может привести и к образованию дефицита Se, как это происходит в случае отжига образцов в парах Cd.

4. Заключение

В результате проведенной работы были установлены необходимые для достижения максимальной температуры фазового перехода условия отжига и легирования монокристаллов CdCr_2Se_4 :

1) создание дефектов путем внедрения ионов Ga в октаэдрические позиции;

2) введение донорной примеси (галлия, индия или алюминия) на место кадмия (тетраэдрическая позиция) для достижения высокой концентрации носителей заряда n -типа ($n = 10^{20} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$).

Увеличение температуры Кюри до 172 К объясняется возникновением косвенного обмена вблизи дефектов ионов Ga за счет носителей заряда n -типа.

Авторы выражают благодарность Н.К. Бельскому и Л.И. Очертяновой за проведение атомно-абсорбционного анализа исследованных образцов CdCr_2Se_4 .

Список литературы

- [1] А.А. Бердышев. ФТТ **8**, 1383 (1966).
- [2] Э.Л. Нагаев, А.И. Подельщиков. ЖЭТФ **90**, 1360 (1986).
- [3] С. Haas. Phys. Rev. **168**, 531 (1968).
- [4] К.П. Белов, Л.И. Королева, С.Д. Баторова. Письма в ЖЭТФ **20**, 191 (1974).
- [5] С. Haas, A.M. van Run, P.F. Bongers, W. Albers. Solid State Commun. **5**, 657 (1967).
- [6] А.М. Котельникова, Л.Ф. Аленина, Ю.М. Яковлев. ФТТ **24**, 1685 (1982).
- [7] Л.Н. Новиков, Л.Л. Голик, Т.Г. Аминов, В.А. Жегалина. ФТТ **22**, 3032 (1980).
- [8] Л.Л. Голик, Л.Н. Новиков, Т.Г. Аминов, В.А. Жегалина. ФТТ **19**, 1823 (1977).
- [9] А.А. Минаков, Г.И. Виноградова, К.М. Голант, В.В. Веселаго. ФТТ **19**, 2075 (1977).
- [10] A. Amith, L. Friedman. Phys. Rev. B **2**, 434 (1970).
- [11] В.Г. Веселаго, Г.И. Виноградова, С.Г. Рудов и др. ЖЭТФ **97**, 559 (1990).
- [12] Д.А. Тархов, Г.И. Виноградова, В.Г. Веселаго, Т.К. Менщикова, Г.Ф. Губская, Э.Г. Жуков. Неорган. материалы **30**, 484 (1994).
- [13] Т.Г. Аминов, Н.К. Бельский, Е.С. Вигелева, Г.И. Виноградова, В.Т. Калиников, Г.Г. Шабунина. Неорган. материалы **12**, 1297 (1976).
- [14] К.М. Голант, В.Е. Махоткин, В.Г. Веселаго. ФТТ **17**, 2279 (1975).