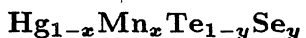


©1995 г.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА
ПОЛУМАГНИТНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ*В.А.Кульбачинский, П.Д.Марьянчук, И.А.Чурилов*

Московский государственный университет,

119899, Москва, Россия

(Получена 23 мая 1994 г. Принята к печати 16 января 1995 г.)

Представлены результаты исследований монокристаллов твердых растворов $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$, с $y = 0.01$ и $x = 0.03, 0.05, 0.14, 0.30$. Изучались магнитные свойства (в интервале температур 300–4.2 К), температурные зависимости сопротивления от 300 до 4.2 К и магнитосопротивления при 4.2 К в магнитных полях до 35 Тл. Для двух последних составов наблюдались переходы в состояние спинового стекла. Особенности магнитных свойств объясняются возникновением кластеров типа Mn–Te–Mn–Te, Mn–Se–Mn–Se и Mn–Te–Mn–Se и антиферромагнитным взаимодействием атомов Mn внутри кластеров. При 4.2 К наблюдается гигантское отрицательное магнитосопротивление, связанное с изменением перекрытия волновых функций акцепторов в магнитном поле. Инверсия знака коэффициента Холла при увеличении температуры и его сложное поведение в магнитном поле объясняются существованием трех групп носителей — электронов и двух типов дырок, для которых получены температурные зависимости подвижности.

Введение

Полумагнитные полупроводники, или разбавленные магнитные полупроводники, являются твердыми растворами в которых одна из компонент замещается на атом переходного элемента М с нескомпенсированным магнитным моментом. В настоящее время наиболее изучены и поняты соединения группы $A^{II}B^{VI}$, в которых компонента A^{II} замещена на М, т.е. соединения типа $A^{II}_{1-x}M_xB^{VI}$. Среди твердых растворов $A^{II}_{1-x}M_xB^{VI}$ полумагнитные полупроводники типа $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ относительно хорошо изучены [1–3]. Однако соединение $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$, например, всегда имеет n -тип проводимости с высокой концентрацией электронов [4]. В то же время $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ можно получить с небольшой концентрацией дырок с необычным поведением носителей в примесной акцепторной зоне. Представлялось интересным синтезировать и изучить магнитные и транспортные свойства смешанного полумагнитного полупроводника $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$.

В данной работе представлены результаты исследования магнитной восприимчивости в интервале температур 300–4.2 К, эффекта Холла и отрицательного магнитосопротивления при низких температурах нового узкощелевого полумагнитного полупроводника $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$.

Образцы

Монокристаллы $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$ выращивались методом Бриджмена из химически чистых компонент. После синтеза полученные соединения подвергались термообработке в парах компонентов. Для измерений из слитков электроэрозионным методом вырезались образцы с характерными размерами $0.6 \times 0.6 \times 5 \text{ мм}^3$. Содержание марганца уточнялось с помощью измерений абсолютной величины магнитной восприимчивости при комнатной температуре. Содержание Se указано по загрузке компонент при росте кристаллов. Рентгеновским, микрондовым анализом и магнитными измерениями установлено отсутствие в образцах включений других фаз и их гомогенность. Однородность образцов контролировалась также по измерениям коэффициента Холла R_H по длине образцов. (Разница значений R_H не превышала нескольких процентов, что свидетельствует о высокой однородности исследуемых образцов).

Электрические измерения проводились на свежепротравленных образцах на постоянном токе 4-контактным методом. Исследовались образцы с $y = 0.01$ и $x = 0.03, 0.05, 0.14$. Некоторые параметры исследованных монокристаллов приведены в таблице.

Параметры исследованных образцов при 4.2 К

| N обр. | x | n , 10^{14} см^{-3} | p_2 , 10^{15} см^{-3} | p_1 , 10^{17} см^{-3} | μ_e , $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ | μ_{p2} , $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ | μ_{p1} , $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ |
|-----------|------|------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--|---|---|
| 1 | 0.03 | 5.9 | 0.53 | 1.8 | $-1.6 \cdot 10^4$ | 1300 | 1000 |
| 2 | 0.05 | 5.3 | 7.2 | 2.8 | $-1.5 \cdot 10^4$ | 2000 | 715 |
| 3 | 0.14 | 0.3 | 9.0 | 2.7 | $-6.0 \cdot 10^4$ | 3000 | 820 |

Примечание. n , p_1 , p_2 — концентрации электронов и дырок соответственно, μ_e , μ_{p1} , μ_{p2} — подвижности электронов и дырок, x — концентрация Mn в образцах.

Известно, что на электрические и гальваномагнитные свойства полупроводниковых твердых растворов на основе теллурида ртути существенное влияние оказывает приповерхностная область [5]. С целью исключения этого эффекта образцы непосредственно перед измерением протравливались. Специальные исследования показали, что выдержка протравленных образцов на воздухе в течение нескольких дней не изменяет их электрофизических свойств, в частности сложное поведение коэффициента Холла в магнитном поле при разных температурах, т. е. приповерхностная область не влияет на полученные результаты.

Результаты измерений и обсуждение

1. *Магнитные свойства.* Магнитная восприимчивость измерялась в температурном интервале 300–4.2 К. При понижении температуры магнитная восприимчивость χ следует закону Кюри-Вейса

$$\chi(T) = C/(T - \theta). \quad (1)$$

При этом наблюдаются изломы в зависимости $\chi^{-1}(T)$, указывающие на образование кластеров в магнитной подсистеме ионов Mn. Кластеры характерны как для $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ [1–3], так и для $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ [1,2,6].

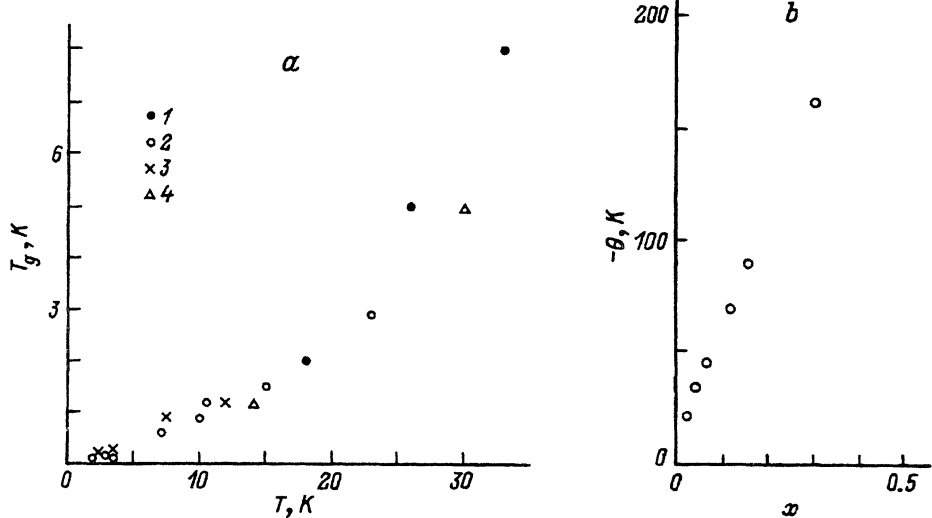


Рис. 1. *a* — магнитная фазовая диаграмма $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ по данным работ: 1 — [8], 2 — [6], 3 — [9]; 4 — температура перехода в состояние спинового стекла для $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$; *b* — зависимость температуры Кюри θ для $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$ от содержания Mn.

Из зависимостей обратной магнитной восприимчивости от температуры определялись эффективный магнитный момент атомов Mn и парамагнитные температуры Кюри θ . В высокотемпературной области эффективный магнитный момент μ^* (в единицах магнетона Бора) после термообработки уменьшается от примерно 5.9 до 5.1–5.2. Величина θ изменяется от -20 K до $-50 \div -70$ K.

Исходя из этих данных мы предполагали, что особенности магнитных свойств кристаллов $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$ ($x \geq 0.01$) обусловлены кластерами Mn–Te–Mn–Te, Mn–Se–Mn–Se или смешанного типа Mn–Te–Mn–Se, в которых между атомами Mn осуществляется косвенное обменное взаимодействие антиферромагнитного характера через атомы Se или Te. Четырехкомпонентные кристаллы $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$ обладают характерными для $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ дефектами: вакансиями ртути, селена, теллура; межузельной ртутью и т. д. В процессе термообработки в парах селена, например, атомы Se заполняют вакансии и возникает косвенное обменное взаимодействие атомов Mn, которые до термообработки были разделены вакансиями селена. Таким образом такая термообработка приводит к образованию новых кластеров или изменяет размеры существующих. Изменение размеров кластеров приводит к изменению обменного взаимодействия внутри кластера и изменяет эффективный магнитный момент μ^* и величину парамагнитной температуры Кюри θ . Увеличение θ и уменьшение μ^* свидетельствует, с одной стороны, об усилении обменного взаимодействия в кластерах, а с другой — означает, что размеры кластеров в результате термообработки возрастают.

Термообработка образцов $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$ в парах ртути приводит к увеличению магнитной восприимчивости, что можно объяснить увеличением числа невзаимодействующих между собой атомов Mn после такой термообработки. Этот вклад преобладает над диамагнитным вкладом от атомов ртути, диффундировавших в образец в процессе отжига в ее парах.

Термообработка в парах теллура приводит к резкому ухудшению монокристалличности образцов $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$, вплоть до образования второй фазы MnTe , MnTe_2 . При исследовании магнитной восприимчивости в области низких температур с помощью СКВИД-магнетометра в магнитном поле Земли наблюдается характерный для перехода в спиновое стекло излом в зависимости $\chi^{-1}(T)$, который исчезает при измерениях в большем магнитном поле. На рис. 1, *a* мы приводим магнитную фазовую диаграмму для $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ по данным работ [6-9] и данным, полученным в настоящей работе. Характерной особенностью исследованных образцов $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$ является понижение температуры перехода в спиновое стекло по сравнению с $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$, у которого в свою очередь температуры перехода ниже, чем у $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ [1,2]. На рис. 1, *b* приведена зависимость температуры Кюри θ от концентрации Mn согласно измерениям при комнатной температуре. Экстраполируя эту зависимость к $x = 1$, можно определить температуру θ_0 и по формуле

$$J = 3k\theta_0/2zS(S + 1) \quad (2)$$

определить интеграл обменного взаимодействия $J = -7.46$ К, учитывая, что координационное число $z = 12$, спин $S = 5/2$. Согласно данным [1], $J = -7.15$ К для $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ и $J = -10.9$ К для $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$, так что наше значение кажется вполне обоснованным. Действительно, согласно экспериментальным данным, образцы $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$ характеризуются однородным распределением по размерам магнитных кластеров. А согласно модели Шерингтона и Кирпатрика [10], более однородное распределение может привести к понижению температуры перехода в состояние спинового стекла.

2. *Гальваномагнитные явления.* При понижении температуры сопротивление всех образцов возрастает (рис. 2). При температурах ниже $T = 30$ К проявляется отрицательное магнитосопротивление. При этом в слабых магнитных полях наблюдается небольшое отрицательное магнитосопротивление, затем положительное, а далее — гигантское отрицательное магнитосопротивление. В качестве примера на

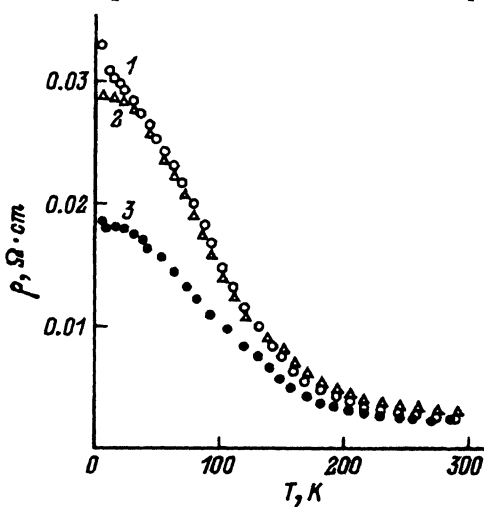


Рис. 2. Зависимости сопротивления от температуры образцов $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$ с различным содержанием Mn, x : 1 — 0.03, 2 — 0.05, 3 — 0.14.

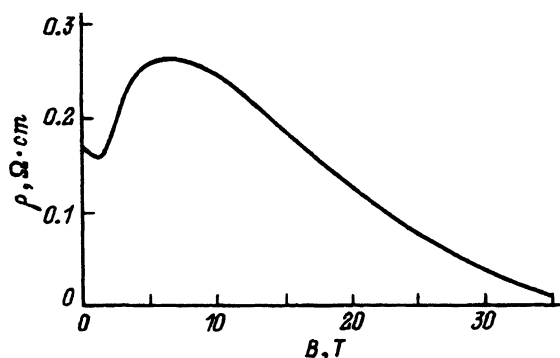


Рис. 3. Зависимость сопротивления от магнитного поля в образце $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$ с $x = 0.14$.

рис. 3 приведена зависимость сопротивления от магнитного поля $\rho(B)$ для образца 3 (см. таблицу). Начальный участок отрицательного магнитосопротивления можно объяснить разрушением магнитным полем слабой локализации, характерной для разупорядоченных систем [11]. Отрицательное магнитосопротивление в больших магнитных полях можно объяснить увеличением проводимости по примесной зоне, характерной для $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ [2,3], в связи с перекрытием волновых функций акцепторов в магнитном поле. Явление получило название магнитного вскипания дырок [12-16].

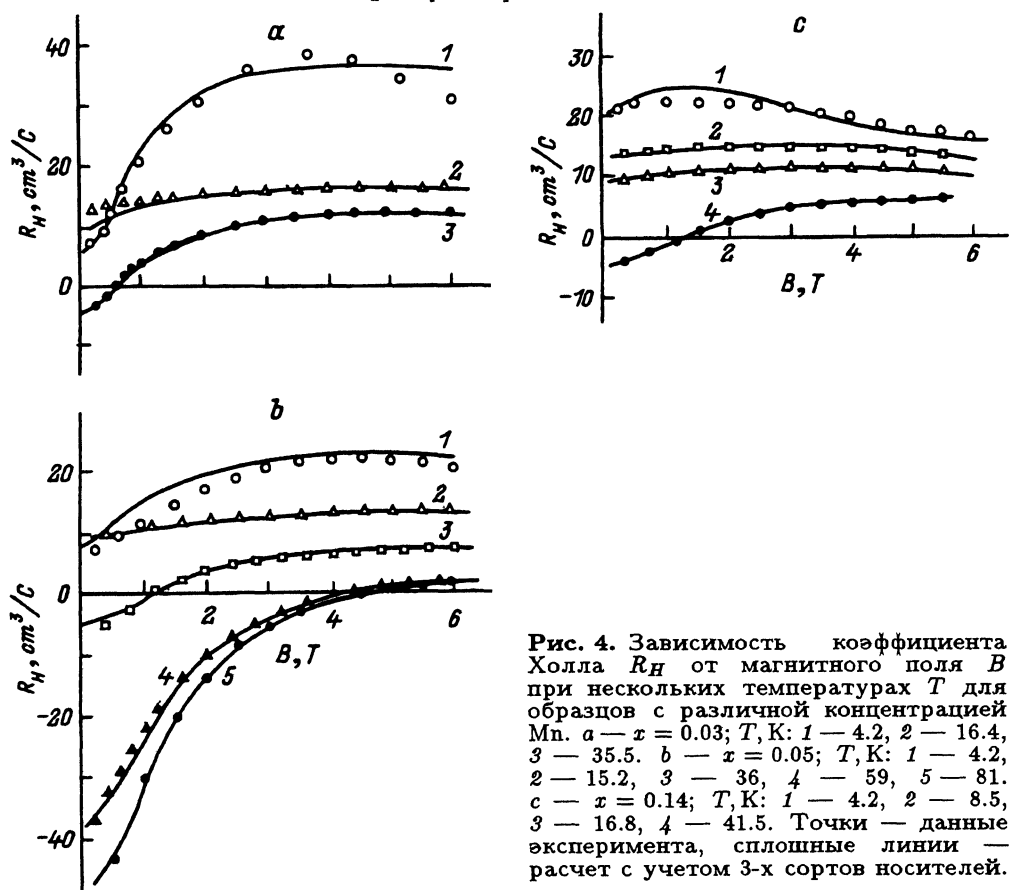


Рис. 4. Зависимость коэффициента Холла R_H от магнитного поля B при нескольких температурах T для образцов с различной концентрацией Mn. а — $x = 0.03$; T , К: 1 — 4.2, 2 — 16.4, 3 — 35.5. б — $x = 0.05$; T , К: 1 — 4.2, 2 — 15.2, 3 — 36, 4 — 59, 5 — 81. с — $x = 0.14$; T , К: 1 — 4.2, 2 — 8.5, 3 — 16.8, 4 — 41.5. Точки — данные эксперимента, сплошные линии — расчет с учетом 3-х сортов носителей.

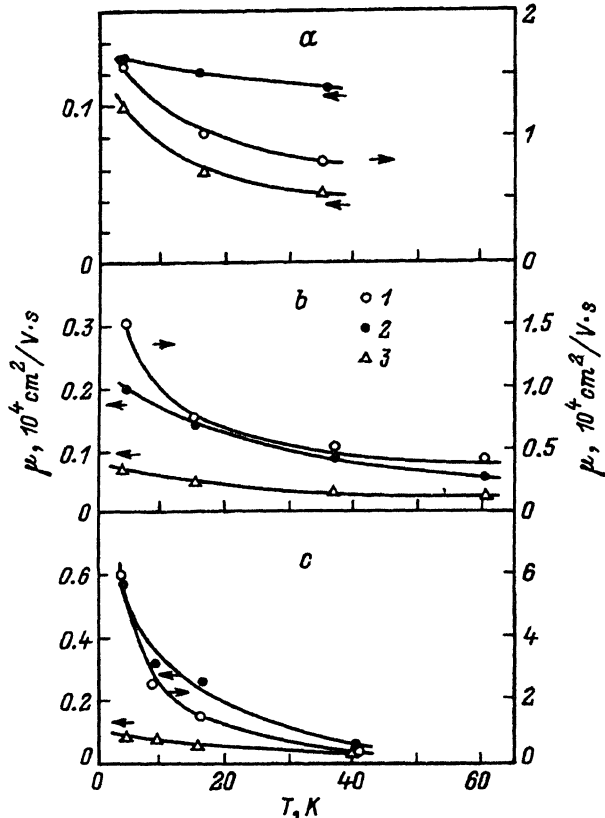


Рис. 5. Зависимости подвижности от температуры для образцов: *a* — $x = 0.03$, *b* — $x = 0.05$, *c* — $x = 0.14$; 1 — электроны (правая шкала), 2, 3 — дырки двух типов (левая шкала).

Наиболее сложно поведение коэффициента Холла при разных температурах в зависимости от магнитного поля (рис. 4). Если при 4.2 К $R_H > 0$ в слабых полях, то при увеличении температуры знак R_H изменяется. Количественно удалось удовлетворительно описать приведенные на рис. 4 зависимости $R_H(B)$ лишь при учете 3 типов носителей: зонных электронов и 2 типов дырок с различными концентрациями и подвижностями. Коэффициент Холла при этом зависит от магнитного поля следующим образом:

$$R_H(B) = \frac{a}{b^2 + a^2 B^2}, \quad (3)$$

$$a = e n \mu_e^2 / (1 + \mu_e^2 B^2) + e p_1 \mu_{p1}^2 / (1 + \mu_{p1}^2 B^2) + e p_2 \mu_{p2}^2 / (1 + \mu_{p2}^2 B^2),$$

$$b = e n \mu_e / (1 + \mu_e^2 B^2) + e p_1 \mu_{p1} / (1 + \mu_{p1}^2 B^2) + e p_2 \mu_{p2} / (1 + \mu_{p2}^2 B^2).$$

Холл-фактор для всех групп носителей мы взяли равным 1. На рис. 4 сплошными линиями проведены рассчитанные зависимости $R_H(B)$ при учете указанных 3 групп носителей. В таблице показаны концентрации и подвижности электронов и дырок при температуре 4.2 К, полученные

из подгонки зависимости $R_H(B)$. Подгонка экспериментальных зависимостей $R_H(B)$ при разных температурах позволила определить температурные зависимости подвижности для 3 групп носителей, которые приведены на рис. 5. Наиболее высокие значения электронной подвижности, что не удивительно для бесщелевых составов $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-y}Se_y$ с $x < 0.07$ (образцы 1, 2), либо составов с небольшой прямой запрещенной зоной (образец 3).

Таким образом, в полумагнитном полупроводнике $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-y}Se_y$ магнитные свойства определяются наличием кластеров с косвенным взаимодействием атомов марганца. Транспортные свойства определяются как электронами, так и двумя группами дырок в отличие от $Hg_{1-x}Mn_xTe$, где достаточно учета электронов и дырок примесной акцепторной зоны, или $Hg_{1-x}Mn_xSe$, где существуют лишь электроны. Один из сортов дырок у $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-y}Se_y$, по-видимому, относится к дыркам примесной акцепторной зоны, что характерно и для веществ типа $Hg_{1-x}Mn_xTe$, а другой принадлежит к дыркам валентной зоны.

Список литературы

- [1] J.K. Furdyna. J. Appl. Phys., **64**, R29 (1988).
- [2] N.B. Brandt, V.V. Moshchalkov. Adv. Phys., **33**, 194 (1984).
- [3] Н.Б.Брандт, В.В. Мошалков, А.О. Орлов, Л. Скрбек, И.М. Цидильковский, С.М. Чудинов. ЖЭТФ, **84**, 1059 (1983).
- [4] Ж.Т. Исмаилов, В.А. Кульбачинский, С.М. Чудинов, Н.П. Гавалешко, П.Д. Марьянчук. ФТП, **22**, 375 (1988).
- [5] V.I. Ivanov-Omskii, N.N. Berchenko, A.I. Elizarov. Phys. St. Sol. (a), **103**, 11 (1987).
- [6] Н.Б. Брандт, Ж.Т. Исмаилов, В.А. Кульбачинский, С.М. Чудинов, Н.П. Гавалешко, П.Д. Марьянчук. ФНТ, **12**, 215 (1986).
- [7] S. Nagata, R.R. Galazka, D.P. Mullin, H. Akbazadeh, G.D. Khattak, J.K. Furdyna, P.H. Keezom. Phys. Rev. B, **22**, 3331 (1980).
- [8] G.D. Khattak, C.D. Amarasekara, S. Nagata, R.R. Galazka, P.H. Keezom. Phys. Rev. B, **23**, 3553 (1981).
- [9] R.R. Galazka, W.J.M. de Longe, A.T.A.M. de Waele. Sol. St. Commun., **68**, 1047 (1988).
- [10] D. Sherrington, S. Kirkpatrick. Phys. Rev. Lett., **75**, 1792 (1975).
- [11] Т.А. Полянская, Ю.В. Шмарцев. ФТП, **23**, 3 (1989).
- [12] J. Mycielski. *Recent Development in Condensed Matter Physics*, ed. by J.T. de Vreese (Plenum, N.Y., 1981) v. 1.
- [13] L.R. Gawron, J. Trylski. *Physics of Narrow Gap Semiconductors, Proceedings of the Lintz Conference*, 1981, ed. by E. Gornik, H. Heinrich, L. Palmethofer (Berlin, Springer, 1982).
- [14] A. Mycielski, J. Mycielski. J. Phys. Soc. Japan., Suppl. A, **49**, 807 (1980).
- [15] W.B. Johnson, J.R. Anderson, D.R. Stone. Phys. Rev. B, **29**, 6679 (1984).
- [16] A.B. Davydov, B.B. Ponikarov, I.M. Tsidilkovskii. Phys. St. Sol. (b), **101**, 127 (1980).

Редактор Т.А. Полянская

Electrical and magnetic properties of diluted magnetic $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$ semiconductors

V.A. Kulbachinskii, P.D. Marianchuk, I.A. Churilov

M.V. Lomonosov Moscow State University, 119899 Moscow

Magnetic (in the temperature range 300–77 K) and transport (in the temperature range 300–4.2 K) properties of a diluted magnetic semiconductor $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$ were investigated in magnetic field up to 35 T. A giant negative magnetoresistance at $T = 4.2$ K is connected with conductivity in impurity acceptor band. The temperature and magnetic field dependencies of the Hall coefficient are connected with three groups of carriers in $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$, there are electrons and two types of holes of different mobilities. For these groups temperature dependencies of the mobility were obtained.
