

УДК 537.633.9

© 1991

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ НА ФОТОПРОВОДИМОСТЬ В HgCr_2Se_4

Р. Ю. Адушнаева, Г. Н. Север, С. В. Наумов, Н. М. Чеботаев

Обнаружено сильное влияние магнитного упорядочения на фотопроводимость (ФП) ферромагнитного полупроводника HgCr_2Se_4 . Оно проявляется в характере температурных и полевых зависимостей ФП, а также в «гигантском» влиянии магнитного поля на ФП в районе точки Кюри T_c . Так, наблюдалось увеличение ФП в 7 раз в магнитном поле $H=10$ кЭ при $T=114$ К. Аномальное по сравнению со случаем немагнитных полупроводников поведение ФП в HgCr_2Se_4 объясняется на основе сильного обменного взаимодействия между носителями тока и магнитными моментами ионов хрома. При интерпретации электрических и фотоэлектрических свойств данного соединения существенным является также учет наличия в нем примесей и дефектов.

Взаимосвязь оптических, электрических и магнитных свойств ртутной халькогенидной шпинели HgCr_2Se_4 , сочетание в ней ферромагнитного упорядочения ($T_c=106\div 110$ К) с большой подвижностью носителей тока позволяют отнести это соединение к числу перспективных материалов микроэлектроники.

Цель работы состояла в исследовании влияния магнитного упорядочения на ФП в HgCr_2Se_4 . Исследования фотоэлектрических эффектов позволяют получать информацию как об энергетическом спектре, так и о кинетике носителей заряда. В ртутной халькогенидной шпинели влияние магнитного упорядочения на состояние носителей тока приводит к рекордной величине «красного смещения» края оптического поглощения [^{1, 2}], к аномалиям электрических свойств, в частности к «гигантскому» отрицательному магнетосопротивлению [³]. О наблюдении ФП в HgCr_2Se_4 сообщалось в [^{4, 5}], однако влияние магнитного поля на ФП не изучалось. В то же время уже первые данные о фотоэффектах в магнитных полупроводниках, например в соединениях типа EuX ($X=\text{O}, \text{S}, \text{Se}$) [⁶⁻⁸] и в CdCr_2Se_4 [^{9, 10}], свидетельствуют о существенной зависимости фотоэлектрических свойств от магнитного состояния вещества. Нами изучались температурные и полевые зависимости ФП и фотомагнетопроводимости в HgCr_2Se_4 . Особое внимание уделялось исследованиям в области температуры Кюри, где наиболее сильно проявляется взаимодействие носителей заряда с магнитной подсистемой.

В опытах использовались высокоомные монокристаллические образцы HgCr_2Se_4 , полученные методом газотранспортных реакций с использованием в качестве транспортирующего агента AlCl_3 [¹¹]. Полученные таким способом кристаллы обычно содержат большое число вакансий Se и Hg. Для уменьшения числа вакансий проводился дополнительный отжиг образцов в парах HgSe . Это приводило к росту их удельного сопротивления и увеличению роли доноров.

Из исходных тетраэдров вышлифовывались прямоугольные образцы размерами $2.1 \times 1.4 \times 0.7$ мм, освещаемая поверхность которых тщательно полировалась пастой ГОИ. На торцы образца наносились контакты с помощью $\text{In}-\text{Ga}$ фольги и припаивались тонкие медные проводники.

Исследования ФП проведены в интервале температур 200—90 К и в магнитном поле до 13 кЭ. В осветительную систему входили лампа накалива-

ния мощностью 500 Вт и монохроматор ДМР-4. Энергия фотонов $h\nu$ выбиралась больше ширины запрещенной зоны E_g для всего температурного интервала, чтобы избежать непосредственного влияния «красного смещения» края оптического поглощения на ФП. Образец освещался модулированным светом с частотой 80 Гц. Для измерения ФП был применен режим постоянного поля [12], который позволял обеспечить пропорциональность измеряемого с помощью селективного микровольтметра сигнала ФП.

Влияние магнитного упорядочения на электрические свойства и ФП халькогенидных шпинелей существенным образом зависит от степени их легирования, нестехиометрии [11, 13]. Чтобы получить дополнительную к данным о ФП информацию об исследуемых образцах, были проведены измерения сопротивления и магнетосопротивления в области 300—90 К, а также эффекта Холла, который удалось обнаружить при температуре 300—200 К.

На рис. 1 показана зависимость сопротивления образца R от температуры, а на вставке — влияние магнитного поля на R в области T_c . Зависимость $R(T)$ в парамагнитной области температур носит полупроводниковый характер и в районе

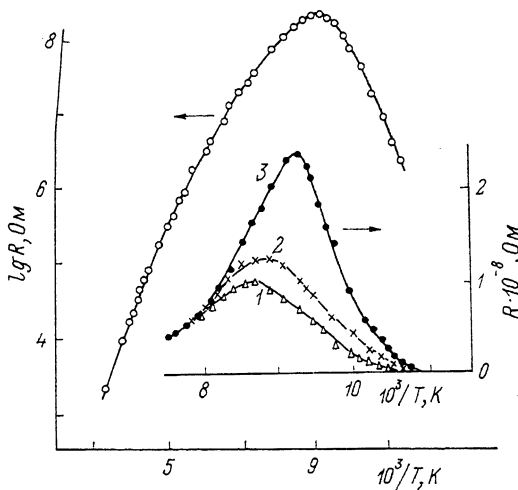


Рис. 1. Зависимость сопротивления образца R от температуры.

На вставке — зависимость $R(10^3/T)$ в районе T_c для $H=0$ (3), 3 (2) и 6 кЭ (1).

300—200 К может быть охарактеризована энергией активации ~ 0.23 эВ. Согласно [13], образцы с таким сопротивлением и энергией активации относятся к наиболее чистым, так как поглощение в окне прозрачности для них очень мало (~ 1.5 см $^{-1}$ при 80 К).

Измерения эффекта Холла показали, что при комнатной температуре проводимость определяется дырками, но с понижением температуры до 200 К их концентрация и подвижность падают. Аналогичные данные для дырок получены также в [14] в более низкоомных образцах. Как следует из [15], при дальнейшем уменьшении температуры можно ожидать инверсию знака эффекта Холла и переход к n -типу проводимости. Косвенным подтверждением увеличения роли электронной проводимости является температурная зависимость сопротивления в ферромагнитной области (рис. 1). Уменьшение сопротивления с понижением температуры может быть объяснено увеличением концентрации и подвижности электронов [14, 16]. Огромное отрицательное магнетосопротивление (см. вставку) также характерно для образцов с преобладанием электронного вклада в проводимость. Подобные результаты для магнетосопротивления были получены, в частности, на образцах $HgCr_2Se_4$, легированных In [8].

Температурная зависимость ФП ΔG для образца, обладающего указанными электрическими свойствами, приведена на рис. 2. Как видно из этого рисунка, при понижении температуры ФП вначале возрастает, достигает максимума при ~ 170 К, затем обнаруживает глубокий минимум при ~ 118 К и резкий рост в области ферромагнитного упорядочения. Температурный ход ФП можно связывать как с подвижностью, так и с временем жизни носителей тока. К сожалению, в настоящее время отсутствуют данные о температурной зависимости времени жизни. Авторы [17] наблюдали уменьшение времени релаксации ФП в $HgCr_2Se_4$ при повышении температуры. Подобные данные были получены также для образцов EuO [7] и $CdCr_2Se_4$ [18] с аналогичным ходом температурной зависимости ФП. Ве-

роятно, уменьшение ФП в HgCr_2Se_4 с повышением температуры в парамагнитной области вызвано уменьшением времени жизни. Рост ФП в ферромагнитной области температур можно связывать с увеличением подвижности электронов. Известно [14, 16], что при понижении температуры подвижность электронов в HgCr_2Se_4 сильно возрастает (до $10^3 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ при 4.2 К).

Минимум ФП в районе T_c и ее резкий рост при магнитном упорядочении наблюдались ранее в соединениях EuX , в $n\text{-CdCr}_2\text{Se}_4$ и нелегированном образце HgCr_2Se_4 [4]. Авторы работ [6, 7] рассматривали наличие минимума ФП в районе T_c в соединениях EuX как подтверждение наличия минимума подвижности μ . Изменение $\mu(T)$ объяснялось на основе теории [19], в которой преобладающим механизмом рассеяния носителей тока

считалось их рассеяние на колебаниях спиновой системы.

В работе [20] показано, что для объяснения аномалий электрических и фотоэлектрических свойств в районе T_c необходимо также учитывать наличие примесей и дефектов, практически всегда присутствующих в маг-

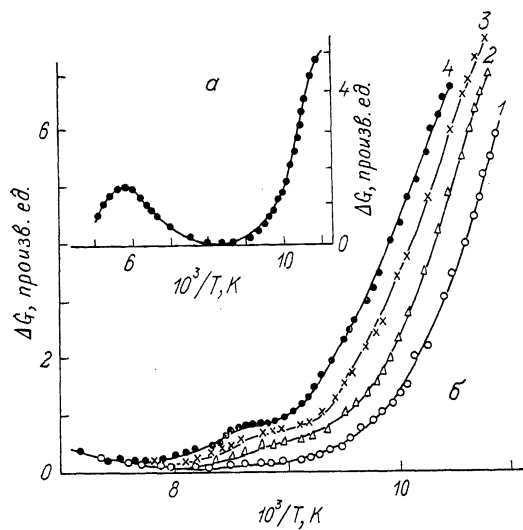


Рис. 2. Температурная зависимость ФП ΔG в HgCr_2Se_4 ($h\nu = 1.18 \text{ эВ}$) (а). Влияние магнитного поля на температурную зависимость ФП ΔG в HgCr_2Se_4 в области T_c (1 — $H=0$, 2 — 3, 3 — 6, 4 — 10 кЭ) (б).

нитных полупроводниках. При повышении температуры ближний магнитный порядок вблизи дефекта может сохраняться до более высоких температур, чем дальний порядок в кристалле. Вокруг дефекта образуются микрообласти с аномально большим магнитным моментом. Электроны проводимости из-за обменного взаимодействия рассеиваются на флуктуациях спинов, причем их рассеяние особенно велико на спинах, входящих в кластер. Возможен даже захват носителей дефектами, поскольку электрону энергетически выгодно находиться в области с повышенной степенью магнитного порядка. По этой причине в дефектных полупроводниках возможен также минимум времени жизни неравновесных носителей тока вблизи T_c .

В соединении HgCr_2Se_4 обычно присутствуют анионные и катионные вакансии [11, 13], образующие в запрещенной зоне соответственно донорные и акцепторные уровни. Для исследуемого образца соотношение числа вакансий и их энергетических положений, по-видимому, таково, что при комнатной температуре преобладают переходы электронов с валентной зоны на акцепторные уровни. При дальнейшем понижении температуры в области ферромагнитного упорядочения из-за «красного смещения» дна зоны проводимости уменьшается энергетический зазор между донорным уровнем и зоной, благодаря чему увеличивается электронный вклад. По-видимому, доноры могут являться как раз теми центрами, вокруг которых образуются микрообласти с повышенной степенью магнитного порядка (ферроны в [20]). Донорные состояния в HgCr_2Se_4 могут образовываться комплексами: вакансии Se и ионы хрома с пониженной валентностью Cr^{2+} [4, 13]. Связанному электрону такого комплекса энергетически выгодно поддерживать в окрестности донора ферромагнитный порядок.

В такой модели минимум ФП в районе T_c может быть связан как с рассеянием носителей на магнитных моментах этих областей, так и с их за-

хватом. Рост подвижности носителей тока в области ферромагнитного упорядочения обусловлен уменьшением рассеяния на магнитных моментах феррионов и на флуктуациях намагниченности. В литературе он объясняется также расширением зоны проводимости, переходом проводимости в узкой d -зоне в проводимость по широкой s -зоне [14], гибридизацией d -состояний с зоной проводимости, наличием порога подвижности [21] и другими способами.

Влияние внешнего магнитного поля на ФП в HgCr_2Se_4 иллюстрируется

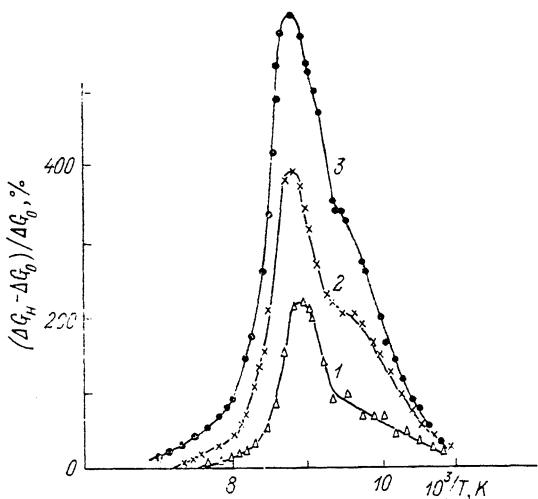


Рис. 3. Температурные зависимости фотомагнетопроводимости $(\Delta G_H - \Delta G_0) / \Delta G_0$ в HgCr_2Se_4 для $H=3$ (1), 6 (2) и 10 кЭ (3).

рис. 2, 3. Как видно из рис. 2, ФП в температурной области в районе T_c в поле H возрастает, при этом участки резкого роста $\Delta G(T)$ сдвигаются в сторону более высоких температур. В ферромагнитной области при понижении температуры заметно уменьшение влияния поля. Относитель-

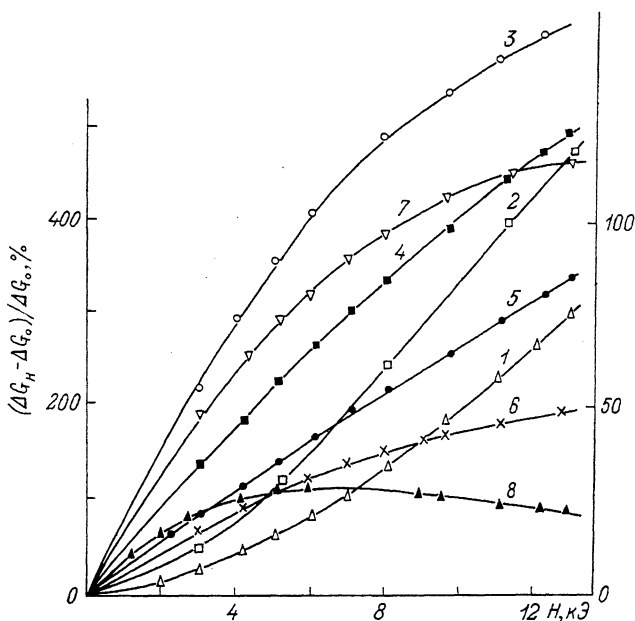


Рис. 4. Полевые зависимости фотомагнетопроводимости $(\Delta G_H - \Delta G_0) / \Delta G_0$ в HgCr_2Se_4 при $T=122$ К (1), 118 (2), 113 (3), 109 (4), 103 (5), 99 (6) (левая шкала) и 97 (7), 92 (8) (правая шкала).

ное изменение ФП в поле $(\Delta G_H - \Delta G_0) / \Delta G_0$ (рис. 3) достигает «гигантской» величины. ФП в поле ΔG_H увеличивается по сравнению с ФП при $H=0$ ΔG_0 в 7 раз при $T \sim 114$ К и $H=10$ кЭ. На этом рисунке относительное изменение ФП в поле приведено в процентах, как это принято для немагнитных полупроводников, для которых такое поведение ФП является аномальным.

Рост ФП в поле можно объяснить увеличением подвижности носителей тока вследствие уменьшения их рассеяния флуктуациями намагниченности. В поле увеличивается дальний магнитный порядок и кинетическая энергия фотоэлектронов, в результате чего ослабляется их рассеяние на магнитных моментах ферронов [20]. Из-за «красного смещения» дна зоны проводимости в поле возможно также изменение числа фотоэлектронов вследствие взаимодействия их с ловушками.

Полевые зависимости относительного изменения ФП в поле существенным образом зависят от температуры. Как видно из рис. 4, наблюдаются кривые, обнаруживающие тенденцию к насыщению, с почти линейной и близкой к квадратичной зависимостью от H . Вопрос о магнетопольевых зависимостях ФП, к сожалению, в теоретических работах не рассматривался. С намагниченностью M относительное изменение ФП в поле может не коррелировать, так как его величина скорее зависит от локальной намагниченности в окрестности донора, чем от намагниченности всего кристалла. В области низких температур ферроны не играют существенной роли и величина $(\Delta G_H - \Delta G_0)/\Delta g_0$ может уменьшаться и менять знак за счет изменения орбитального движения носителей тока под действием поля H , как в обычных полупроводниках. Этим, по-видимому, можно объяснить уменьшение отношения $(\Delta G_H - \Delta G_0)/\Delta G_0$ с понижением температуры. Наблюдаемое различие в полевых зависимостях ФП и темновой проводимости может быть обусловлено тем, что в изменение сопротивления образца под действием поля дает вклад также и изменение концентрации темновых носителей тока.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о сильном влиянии магнитного упорядочения на ФП в ферромагнитном полупроводнике HgCr_2Se_4 . Обнаруженная возможность управления фотоэлектрическими эффектами в HgCr_2Se_4 с помощью внешнего магнитного поля (см. также [22]) может быть использована при конструировании новых полупроводниковых приборов на основе данного соединения.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность Э. Л. Нагаеву за участие в обсуждении результатов работы, а также Н. Н. Лошкаревой и Б. А. Гижевскому за ряд ценных советов.

Список литературы

- [1] Arai T., Wakaki M., Onari S., Kudo K., Satoh T., Tsushima T. // J. Phys. Soc. Jap. 1973. V. 34. N 1. P. 68—73.
- [2] Кунькова З. Э., Голик Л. Л., Паксеев В. Е. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 6. С. 1877—1879.
- [3] Minematsu K., Miyatani K., Takahashi T. // J. Phys. Soc. Jap. 1971. V. 31. N 1. P. 123—128.
- [4] Hadjiev V. G., Stoyanov S. G., Iliev M. N. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1984. V. 17. N 10. P. 293—296.
- [5] Wakaki M., Yamamoto K., Onari S., Arai T. // Solid State Commun. 1982. V. 43. N 12. P. 957—959.
- [6] Kajita K., Masumi T. // Solid State Commun. 1970. V. 8. N 13. P. 1039—1042.
- [7] Llinares C., Gouskov L., Duchemin C., Bordure G. // J. Phys. Chem. Solids. 1975. V. 36. N 6. P. 567—573.
- [8] Mauger A., Godort C. // Phys. Rep. 1986. V. 141. N 2. P. 51—170.
- [9] Новиков Л. Н., Голик Л. Л., Аминов Т. Г., Жегалина В. А. // ФТТ. 1980. Т. 22. № 10. С. 3032—3039.
- [10] Белов К. П., Третьяков Ю. Д., Гордеев И. В., Королева Л. И., Кеслер Я. А. Магнитные полупроводники — халькогенидные шпинели. М., МГУ, 1981. 279 с.
- [11] Чеботаев Н. М., Симонова М. И., Арбузова Т. И., Гижевский Б. А., Самохвалов А. А. // Изв. АН СССР, неорг. матер. 1985. Т. 221. № 1. С. 1468—1470.
- [12] Рывкин С. М. Фотоэлектрические явления в полупроводниках. М., 1963. 484 с.
- [13] Лошкарева Н. Н., Сухоруков Ю. П., Гижевский Б. А., Чеботаев Н. М., Симонова М. И., Самохвалов А. А. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 7. С. 2231—2233.
- [14] Самохвалов А. А., Гижевский Б. А., Лошкарева Н. Н., Арбузова Т. И., Симонова М. И., Чеботаев Н. М. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 11. С. 3467—3469.
- [15] Голакт К. М., Филатов А. В. // Кр. сооб. по физике. ФИАН. 1981. С. 9—13.
- [16] Selmi A., Mauger A., Heritier M. // J. Magn. and Magn. Mater. 1987. V. 66. N 3. P. 295—316.
- [17] Викторавичус В., Галдикас А., Гребинский С., Захаров С., Ягминас И. // Лит. физ. сб. 1987. Т. 27. № 41. С. 448—454.

- [18] Бержанский В. Н., Чернов В. К. // ФТТ. 1980. Т. 22. № 10. С. 3179—3181.
[19] Haas C. // Phys. Rev. 1968. V. 168. N 2. P. 531—538.
[20] Нагаев Э. Л. Физика магнитных полупроводников. М.: Наука, 1979. 432 с.
[21] Веселаго В. Г., Голант К. М., Ковалева И. С., Юрич И. М. // ЖЭТФ. 1981. Т. 86. № 5. С. 1857—1861.
[22] Адушнаева Р. Ю., Север Г. Н., Наумов С. В., Чеботаев Н. М. // Тез. докл. XI Всес. школы-семинара «Новые магнитные материалы микроэлектроники». Ташкент, 1988. С. 322.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило в Редакцию
10 августа 1990 г.