

УДК 669.3.24.775.871 : 538.24

МАГНЕТОТЕРМОЭДС И ЭФФЕКТ ХОЛЛА В МАГНИТНОМ ПОЛУПРОВОДНИКЕ HgCr_2Se_4

Л. И. Королева, М. Г. Михеев, Н. В. Флорентьева, Э. Г. Жуков,
 В. А. Левшин, Е. С. Полуляк

В ферромагнитной шпинели HgCr_2Se_4 впервые исследована зависимость магнито-термоэдс $\Delta\alpha/\alpha$ от температуры T и намагниченности и проведено подробное исследование эффекта Холла. Обнаружено, что магнито-термоэдс составляет несколько процентов; ее зависимость от намагниченности σ отличается от квадратичной в районе точки Кюри T_c , а именно, показатель степени n отличается от квадратичной в районе точки Кюри T_c , а именно, показатель степени $n \geq 6$ в выражении $\Delta\alpha/\alpha = B\sigma^n$. На кривых коэффициента термоэдс $\alpha(T)$ и нормального коэффициента Холла $R_0(T)$ обнаружены особенности в T_c : минимум $|\alpha(T)|$ сочетается с максимумом $|R_0(T)|$. Большая величина n и эти особенности объяснены наличием примесных ферронов, образующихся у донорных центров — вакансий Se^{2-} , а при измерениях α еще значительным вкладом в проводимость дырок из-за наличия акцепторов-вакансий Hg^{2+} . Этот вклад приводит к точке компенсации на кривой $\alpha(T)$. Однако на кривой $R_0(T)$ нет точки компенсации, поскольку магнитное поле, в котором производятся измерения эффекта Холла, значительно уменьшает энергетический зазор между дном зоны проводимости и донорным уровнем из-за гигантского красного сдвига края поглощения, и электронная проводимость здесь доминирует.

Соединение HgCr_2Se_4 обладает рекордным среди магнитных полупроводников красным сдвигом края поглощения, что свидетельствует о сильном влиянии $s-d$ -обменного взаимодействия на ширину запрещенной зоны в этой шпинели [1]. Вследствие этого изменение магнитного упорядочения оказывает значительное влияние на энергетический спектр электронов [1-6].

Можно полагать, что магнитное упорядочение должно оказывать значительное влияние и на термоэлектрические свойства этого соединения. Между тем этот вопрос экспериментально мало исследован: имеется лишь одна статья по изучению термоэдс [5] и совсем не исследована магнито-термоэдс в этом соединении. В данной работе поставлена задача восполнить этот пробел. С этой целью была изучена термоэдс горячепрессованного образца HgCr_2Se_4 в зависимости от температуры T и намагниченности образца. На том же образце были измерены эффект Холла и удельное электросопротивление в широком интервале температур, включая точку Кюри T_c . Обнаруженные особенности в поведении указанных эффектов связываются с наличием в полупроводнике HgCr_2Se_4 сильного $s-d$ -обменного взаимодействия и примесных ферронов (в районе T_c) [7].

1. Эксперимент

Образцы были получены прессованием порошка из HgCr_2Se_4 , помещенного в откачанную капсулу под давлением 1—1.5 ГПа и температуре 700 К в течение 10 мин. Такие горячепрессованные образцы были технически прочными, с блестящей поверхностью без видимых следов окисления. Рентгенографический анализ в камерах Гинье (Сг K_α -излучение), а также на дифрактометре ДРОН-1 (Cu K_α -излучение) показал однофазность образцов.

Образец для измерения коэффициента термоэдс имел форму параллелепипеда с поперечными размерами 1.65×3.4 мм и длиной 10 мм, между концами которого поддерживалась разность температур в 2–3 К, так что градиент температуры по длине образца не превышал 3 град/см. Изучалось влияние магнитного поля H на термоэдс, при этом поле было перпендикулярно тепловому потоку и эффект измерялся вдоль теплового потока. По терминологии [8] такой продольный эффект в поперечном поле называется магнетотермоэдс. На том же образце была изучена температурная зависимость ЭДС Холла, удельного электросопротивления ρ и удельной намагниченности σ .

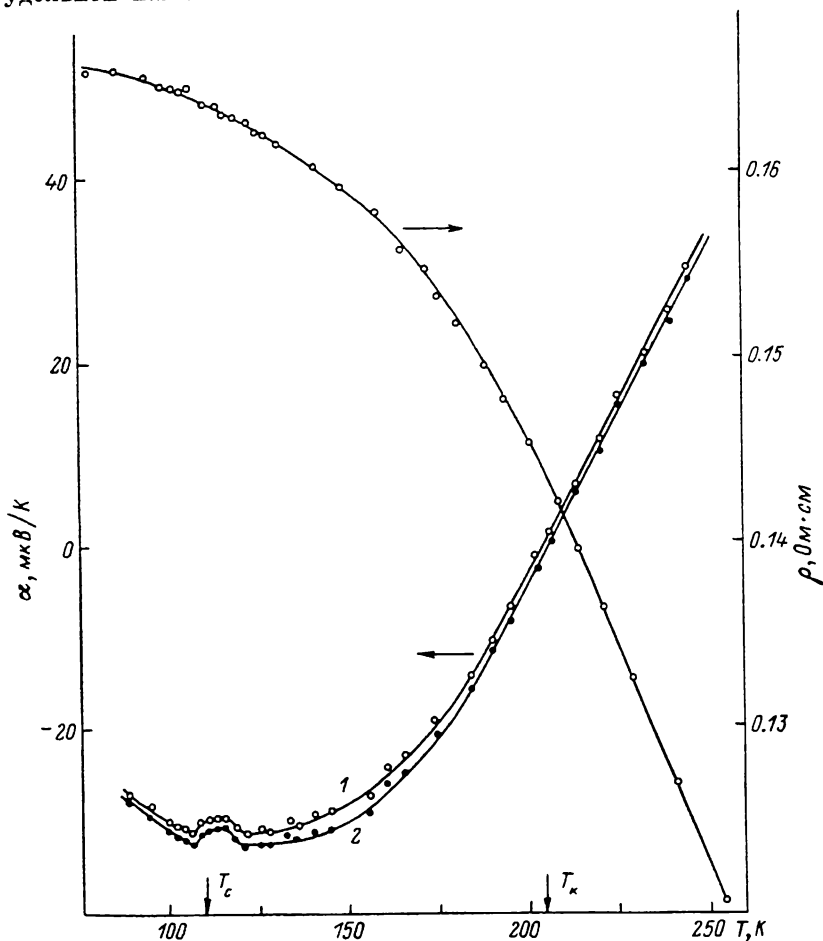


Рис. 1. Температурная зависимость удельного электросопротивления ρ и коэффициента термоэдс α .

1 — магнитное поле $H=0$, 2 — $H=9.3$ кЭ,

На рис. 1 показана температурная зависимость коэффициента термоэдс α , там же приводится эта зависимость в поле $H=9.3$ кЭ. Из рисунка видно, что величина $|\alpha|$ небольшая; она того же порядка, что в работе [6]. Следует заметить, что авторы работы [6] не наблюдали изменение знака термоэдс. Как видно из рис. 1, в исследуемом образце происходит изменение знака термоэдс от отрицательного к положительному при $T_{\kappa}=204.6$ К, т. е. при низких температурах это полупроводник n -типа, а при высоких — p -типа. Под действием поля $H=9.3$ кЭ точка компенсации смещается на ~ 1.5 К в сторону высоких температур. Точка Кюри $T_c=110$ К была определена нами из кривых $H/\sigma=f(\sigma^2)$ по методу термодинамических коэффициентов К. П. Белова. На том же рисунке приводится зависимость $\rho(T)$. Видно, что в районе T_c при $T=114$ К на кривой

$\alpha(T)$ наблюдается экстремум, а именно, при этой температуре величина $|\alpha|$ минимальна. Этот экстремум не сопровождается особенностями на кривой $\rho(T)$.

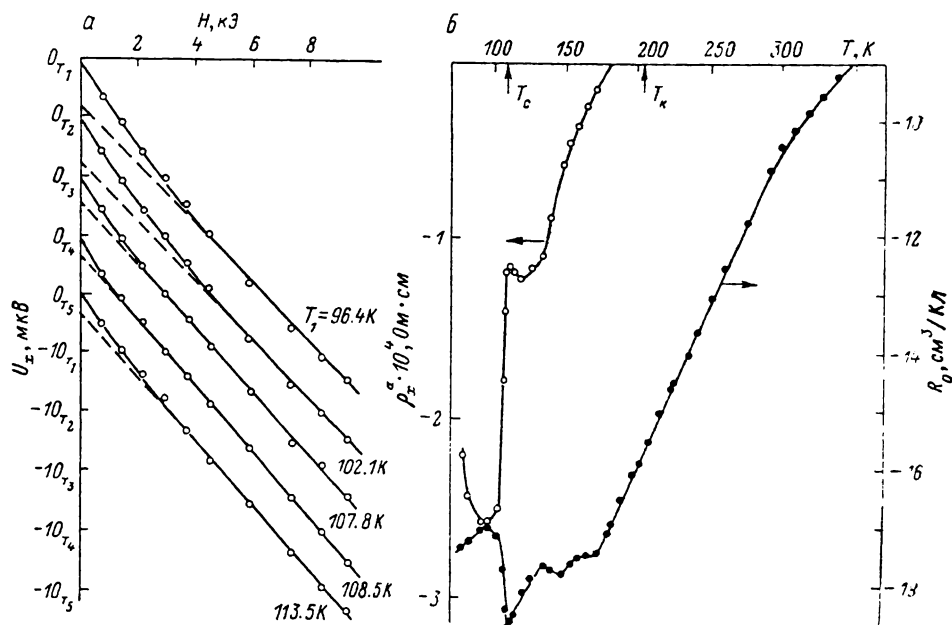


Рис. 2.

a — зависимость ЭДС Холла от величины магнитного поля в районе точки Кюри. **б** — зависимость от температуры нормального коэффициента Холла R_0 и аномального холловского сопротивления ρ_x .

На рис. 2, **a** приводятся кривые зависимости ЭДС Холла U_x от H в районе T_c , типичные и для других областей температур. Видно, что в об-

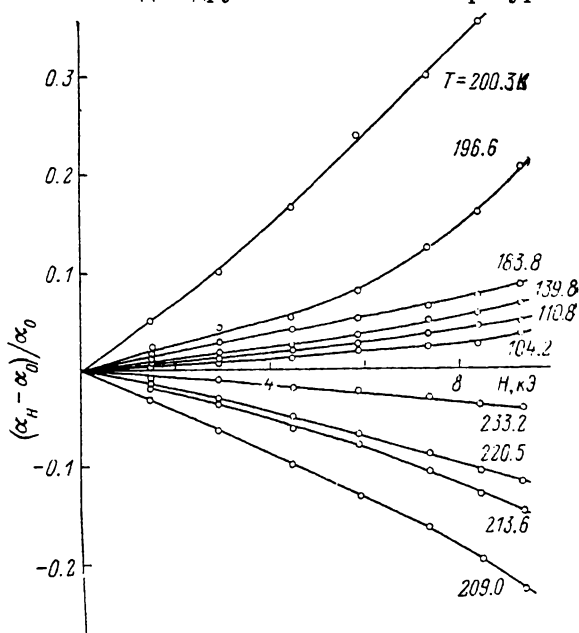


Рис. 3. Зависимость от поля магнетотермоэдс при различных температурах.

ласти полей $H > H_k \approx 5$ кЭ точки удовлетворительно ложатся на прямые. Значение H_k понижается с ростом T и при $T \approx 160$ К становится меньше 0.75 кЭ — минимального поля, используемого в наших измерениях.

Наличие линейного участка на кривых $U_x(H)$ позволило нам разделить U_x на нормальную и аномальную составляющие в соответствии с выражением

$$U_x \frac{d}{l} = \rho_x = R_0 H + \rho_x^a \quad (1)$$

здесь R_0 — нормальный коэффициент Холла, d — размер в направлении магнитного поля; I — ток через образец, ρ_x^a — аномальное холловское сопротивление. На рис. 2, б представлена зависимость $R_0(T)$ и $\rho_x^a(T)$. Следует подчеркнуть, что ввиду сложности происходящих процессов в районе T_c выражение (1) является лишь грубым приближением, а постоянные R_0 и ρ_x^a — некоторыми эффективными параметрами. Из рис. 2, б видно,

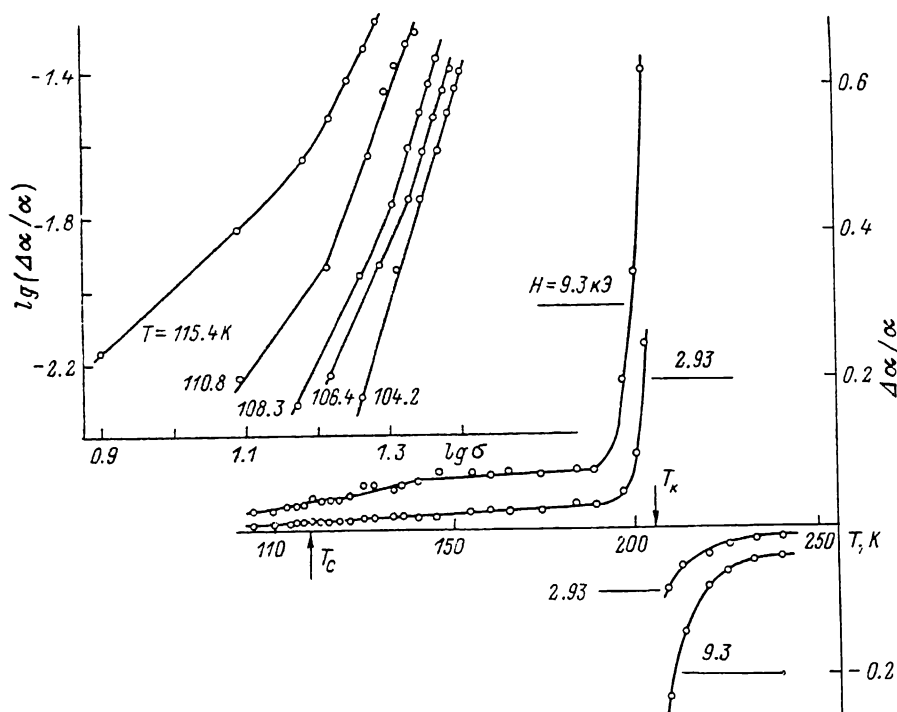


Рис. 4. Температурная зависимость магнетотермоэдс $\Delta\alpha/\alpha$ при двух значениях магнитного поля.

Точка компенсации T_k показана стрелкой. На вставке: зависимость $\lg \frac{\Delta\alpha}{\alpha}$ от логарифма удельной намагниченности σ при разных температурах.

что в отличие от α , R_0 не меняет знака. В то же время в ферромагнитной области температур вклад аномального холловского сопротивления в ρ_x довольно большой; на температурной зависимости $|\rho_x^a(T)|$ после максимума при 95 К в районе T_c наблюдается резкое падение ρ_x^a . Выше T_c ρ_x^a отлично от нуля: оно слабо изменяется в области температур $T_c \ll T \ll \Theta$ и затем плавно спадает с температурой до нуля при $T = 184 \text{ K}$ (здесь Θ — парамагнитная температура Кюри, по нашим измерениям равная 135 К). Как видно из рис. 2, б, на температурной зависимости R_0 имеется минимум при 109 К.

Нами впервые в HgCr_2Se_4 была исследована магнетотермоэдс $\Delta\alpha/\alpha$, где $\Delta\alpha = \alpha_H - \alpha_{H=0}$ (α_H — коэффициент термоэдс в поперечном поле H).

На рис. 3 показаны зависимости $\frac{\Delta\alpha}{\alpha}(H)$ при разных температурах как выше, так и ниже T_c . Видно, что эффект составляет несколько процентов в районе T_c и растет по мере приближения к точке компенсации. На рис. 4 приводится температурная зависимость указанного эффекта

при двух значениях поля, равных 2.93 и 9.3 кЭ, и на вставке к этому рисунку — зависимость $\lg\left(\frac{\Delta\alpha}{\alpha}\right)$ от $\lg z$.

2. Обсуждение результатов

Известно, что в соединении HgCr_2Se_4 имеются дефекты в основном двух типов: вакансии Hg^{2+} , являющиеся акцепторами, и вакансии Se^{2-} , являющиеся донорами. Рассмотрим зонную структуру HgCr_2Se_4 (рис. 5). Известно [1], что в HgCr_2Se_4 наблюдается гигантский красный сдвиг края поглощения [1]: так, при $T \geq 0$ ширина запрещенной зоны $\Delta E \approx 0.28$ эВ, а при $T \approx 200$ К, где этот сдвиг заканчивается, $\Delta E \approx 0.8$ эВ, т. е. ширина запрещенной зоны возрастает почти в 3 раза. Этот гигантский сдвиг отражает в основном сдвиг дна зоны проводимости, так как дно зоны проводимости образовано s - и d -состояниями магнитных катионов, тогда как верх валентной зоны — p -состояниями немагнитных анионов [1, 7].

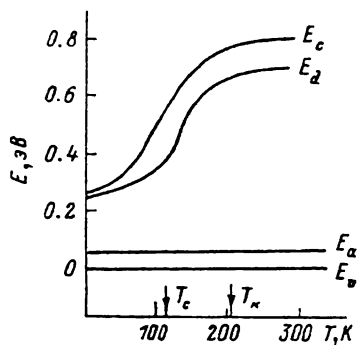


Рис. 5. Положение донорного (E_d) и акцепторного (E_a) уровней в запрещенной зоне в зависимости от температуры. ■

E_c и E_v — энергии для зоны проводимости и верха валентной зоны соответственно.

В то же время донорный уровень двигается с ростом температуры слабее, чем дно зоны проводимости, так как ферромагнитный (ФМ) порядок вблизи донора выше, чем в среднем по кристаллу из-за выигрыша в энергии $s-d$ -обмена [7]. В районе T_c , где ФМ порядок разрушен в значительной степени, электрон донора оказывается энергетически выгодным локализоваться около донора, поддерживая вокруг него ФМ порядок, т. е. вокруг доноров образуются ФМ микрообласти — ферроны [7].

Поскольку при низких температурах основными носителями тока являются электроны, при $T=0$ все акцепторы (вакансии Hg^{2+}) компенсированы электронами доноров (вакансии Se^{2-}). По мере возрастания T из-за малой ширины запрещенной зоны происходят термические возбуждения электронов с отрицательно заряженных акцепторов в зону проводимости, вследствие чего проводимость при $T > 0$ становится смешанной. Действительно, из-за малой энергии активации проводимости ΔE_n для дырок, равной по нашим измерениям при $T < T_k \sim 0.01$ эВ (а она мало меняется с температурой), уже при низких температурах появившиеся из-за термической раскомпенсации нейтральные акцепторы становятся источниками дырочной проводимости по валентной зоне. На величину смешанной проводимости может оказывать влияние и непосредственное возбуждение электронов с отрицательно заряженных акцепторов на ионизованные доноры. Действительно, величина энергетического зазора между акцепторными и донорными уровнями, которая при $T=0$ не превышает 0.28 эВ, увеличивается с ростом T значительно слабее, чем ширина запрещенной зоны. Проводимость при $0 < T < T_k$, следовательно, имеет сложный характер. Величина электронной части проводимости определяется с одной стороны, непрерывным возрастанием энергии активации доноров ΔE_n в основном из-за возрастания ширины запрещенной зоны от 0.28 эВ при $T \geq 0$ К до 0.8 эВ при $T=200$ К, а с другой стороны, локализацией электронов вблизи доноров с образованием ферронов в области точки Кюри. Таким образом, с повышением температуры электронная проводимость падает, а дырочная возрастает и при $T > T_k$ становится основной.

Известно, что в полупроводнике со смешанной проводимостью величина α определяется следующими процессами. Когда полупроводник об-

ладает только n -типом проводимости и в нем имеется градиент температуры, электроны диффундируют от холодного конца к горячему, создавая таким образом разность потенциалов между концами образца. Эта разность потенциалов создает обратный поток электронов. В результате создается статистическое равновесие, когда оба эти потока становятся равными. Если полупроводник только p -типа, диффундирует положительный заряд, который создает разность потенциалов противоположного знака по отношению к случаю электронного полупроводника. Когда же в полупроводнике наблюдается смешанная проводимость, электрическое поле, вызванное диффузией дырок, будет вычитаться из электрического поля, вызванного диффузией электронов, и в точке компенсации суммарное поле равно нулю. В случае смешанной проводимости для невырожденного полупроводника величина α определяется выражением

$$\alpha = k_p \left\{ U_n n \left[\frac{A + \ln^2 (2\pi m_n^* kT)^{3/2}}{h^3 n} \right] - U_p p \left[A + \ln \frac{2(2\pi m_p^* kT)^{3/2}}{h p} \right] \right\}, \quad (2)$$

где k — постоянная Больцмана, h — постоянная Планка, n — концентрация электронов, p — концентрация дырок, U_n и U_p — подвижность электронов и дырок соответственно, m_n^* и m_p^* — эффективные массы электронов и дырок соответственно, A — постоянная, зависящая от механизма рассеяния.

Из рис. 1 видно, что при $T < T_c$ величина $|\alpha|$ возрастает под действием магнитного поля, а при $T > T_c$ падает. Очевидно, это явление можно объяснить возрастанием $U_n n$ под действием магнитного поля. Действительно, если пренебречь величинами выражений в квадратных скобках формулы (2) по сравнению с величинами $U_n n$, $U_p p$, то величина α определяется разностью $U_n n - U_p p$. Очевидно, в силу вышесказанного, изменение α под действием магнитного поля вызвано в основном возрастанием произведения $U_n n$. Концентрация электронов под действием магнитного поля увеличивается в основном из-за сильного понижения дна зоны проводимости (~ 0.03 эВ в поле 3 кЭ [1]) и разрушения ферронов. Следует ожидать и увеличения U_n под действием поля, особенно в районе T_c . Действительно, внешнее магнитное поле увеличивает степень магнитного порядка в кристалле, приближая намагниченность в матрице к намагниченности внутри ферронов и увеличивает кинетическую энергию электронов, что и приводит к уменьшению их рассеяния на магнитных моментах ферронов. В то же время магнитное поле значительно слабее действует на произведение $p U_p$. В самом деле, как видно из рис. 5, величина энергетического зазора между акцепторным уровнем и верхом валентной зоны практически не меняется под действием поля, а так как дырки движутся по немагнитным анионам, их рассеяние очень слабо зависит от степени магнитного порядка в кристалле.

На рис. 1 видно, что в районе T_c наблюдается минимум $|\alpha|$. Очевидно, резкое уменьшение величины $U_n n$ и является причиной этого минимума. Именно в районе T_c происходит локализация электронов около доноров, т. е. образование ферронов, а значит, и появление рассеяния свободных электронов на магнитных моментах ферронов. Эту особенность на кривой $\alpha(T)$ нельзя связать только со сдвигом дна зоны проводимости, поскольку сдвиг дна зоны проводимости происходит плавно (рис. 5) без особенностей в T_c .

Другим подтверждением наличия ферронов в этом соединении является зависимость $\frac{\Delta\alpha}{\alpha}(\sigma)$. В районе T_c эта зависимость отличается от классической квадратичной для магнетиков: $\frac{\Delta\alpha}{\alpha} = B\sigma^m$ ($m = 2$). Из вставки к рис. 4 видно, что на зависимости $\lg \left| \frac{\Delta\alpha}{\alpha} \right|$ от $\lg \sigma$ можно выделить две области: область слабых полей ($H \leq 5$ кЭ) и область сильных полей ($H > 5$ кЭ), в которой эта зависимость значительно сильнее. В таблице представлена

величина m как для области слабых полей, так и сильных. Если в области слабых полей m близко к 2, то в сильных полях m значительно больше. Обращает на себя внимание тот факт, что в самой T_c величина $m \cong 6$ в сильных полях. Это свидетельствует о том, что под действием сильного магнитного поля разрушаются резервуары электронов — ферроны.

Известно, что в случае смешанной проводимости поведение R_0 описывается выражением

$$R_0 = \frac{pU_p^2 - nU_n^2}{(pU_p + nU_n)^2} \frac{A}{ec}, \quad (3)$$

где e — заряд электрона и c — скорость света. В T_c из-за уменьшения n и U_n должен был бы наблюдаться минимум $|R_0|$ подобно тому, как наблюдался минимум величины $|\alpha|$.

Однако, как видно из рис. 4, вместо минимума мы наблюдали максимум $|R_0|$. Это, по-видимому, связано с тем, что измерения эффекта Холла производятся в магнитном поле, которое оказывает большое влияние на величину энергетического зазора между донорным уровнем и дном зоны проводимости ΔE_n , уменьшая его. Вследствие этого концентрация электронов n возрастает настолько, что величина pU_p становится малой по сравнению с nU_n , и выражение для R_0 приближенно выглядит как для случая электронного типа проводимости

$$R_0 = - \frac{A}{esc}. \quad (4)$$

Максимум величины $|R_0|$ в T_c в этом случае вызван резким уменьшением n вследствие локализации электронов около доноров с образованием ферронов. Из-за описанного выше уменьшения ΔE_n мы не наблюдали также точки компенсации при измерениях эффекта Холла. По нашему мнению, данные измерений α и дают более правильную информацию о кинетических характеристиках HgCr_2Se_4 , чем данные эффекта Холла, поскольку они получены в отсутствие магнитного поля, существенно изменяющего его зонную структуру. Однако в $[2^{-6}]$ концентрация носителей тока и их подвижность обычно определялись с помощью эффекта Холла. Пользуясь данными R_0 и ρ , мы грубо оценим концентрацию и подвижность электронов, а именно, $n \sim 10^{17} \div 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и $U_n \leq 10^2 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ в исследованном температурном интервале от 78 до 250 К.

Обсудим поведение аномального холловского сопротивления ρ_x^a , показанного на рис. 2, б. Известно $[9]$, что в магнитных полупроводниках аномальный эффект Холла обусловлен спин-орбитальным взаимодействием носителей тока при рассеянии на флуктуациях намагниченности. Поскольку немного ниже T_c наблюдается максимум $|\rho_x^a|$ (рис. 2, б), флуктуации намагниченности здесь максимальны. Однако в T_c величина $|\rho_x^a|$ не становится нулевой, а уменьшается всего на $\sim 20\%$ и при дальнейшем понижении температуры вплоть до Θ мало меняется. В области температур $\Theta \leq T_c \leq 184 \text{ К}$ величина ρ_x^a плавно уменьшается до 0. Напомним, что красный сдвиг края поглощения, связанный с существованием ближнего магнитного порядка, почти заканчивается при T_c , когда ρ_x^a становится нулевым. Таким образом, поведение ρ_x^a является новым подтверждением существования ближнего магнитного порядка в HgCr_2Se_4 выше T_c в области температур, почти вдвое превышающей T_c .

Мы благодарны К. П. Белову за обсуждение результатов.

Показатель степени m в выражении $\Delta\alpha/\alpha = B\sigma^m$ при разных температурах в районе T_c

Температура, К	Область низких полей	Область высоких полей
115.4	1.76	3.48
110.8	2.45	5.22
108.3	3.90	6.45
103.4	4.19	5.88
104.2	6.25	6.25

Л и т е р а т у р а

- [1] Белов К. П., Третьяков Ю. Д., Гордеев И. В., Королева Л. И., Кислер Я. Н. Магнитные полупроводники — халькогенидные шпинели. М.: Изд-во МГУ, 1981. 279 с.
- [2] Goldstein L., Gibart P., Selmi A. J. Appl. Phys., 1978, vol. 49, N 3, p. 1474—1476.
- [3] Гижевский Б. А., Самохвалов А. А., Костылев В. А., Лошкарева Н. Н., Сузороков Ю. П., Арбузова Т. И., Чеботаев Н. М. ФТТ, 1984, т. 26, № 9, с. 2647—2650.
- [4] Hadjiev V. G., Stoyanov S. G., Iliev M. N. J. Phys. ser. C, 1984, vol. 17, p. L293—L296.
- [5] Chaves M. R., Ribeiro J. L., Selmi A., Gibart P. Phys. St. Sol., ser. a, 1985, vol. 92, N 1, p. 263—271.
- [6] Selmi A., Heritier M., Gibart P. Progr. Crystal Growth and Charact., 1986, vol. 13, N 1, p. 121—143.
- [7] Хагаев Э. Л. Физика магнитных полупроводников. М.: Наука, 1979. 431 с.
- [8] Вонсовский С. В. Магнетизм. М.: Наука, 1971. 1032 с.
- [9] Хагаев Э. Л., Соколова Э. Б. ФТТ, 1977, т. 19, № 3, с. 732—739.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Москва

Поступило в Редакцию
16 сентября 1987 г.