Физика низких температур, 1995, т. 21, № 5, с. 576–578

Краткие сообщения

УДК 538.915; 621.315.592

Исследование энергетических и зарядовых состояний ионов Co в $Hg_{1-x}Co_xSe$

В. Д. Прозоровский, И. Ю. Решидова, Ю. С. Паранчич

Донецкий физико-технический институт НАН Украины, Украина, 340114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 72

Статья поступила в редакцию 18 октября 1994 г., после переработки 3 января 1995 г.

Представлены результаты исследований энергетических и зарядовых состояний ионов Co в $Hg_{1-x}Co_xSe$ с помощью электронного спинового резонанса и осцилляций Шубникова—де Гааза на СВЧ. Анализ этих результатов показал, что в $Hg_{1-x}Co_xSe$ существуют два магнитных спин-центра. Один из них характеризуется g-фактором, равным 2,23, и образуется ионами Co^{2+}, уровни которых лежат в валентной зоне, а второй — g-фактором, равным 2,02, и образуется кластерами, уровни которых лежат на (0,13 ± 0,01) эВ выше дна зоны проводимости.

Подано результати досліджень енергетичних та зарядових станів іонів Co в $Hg_{1-x}Co_xSe$ за допомогою електронного спінового резонансу і осциляцій Шубникова—де Гааза на НВЧ. Аналіз цих результатів довів, що в $Hg_{1-x}Co_xSe$ існують два магнітних спін-центри. Один з них характеризується g-фактором, який дорівнює 2,23 і утворюється іонами Co^{2+}, рівні яких лежать у валентній зоні, а другий — g-фактором, який дорівнює 2,02 і утворюється кластерами, рівні яких лежать на (0,13 ± 0,01) еВ вище дна зони провідності.

Исследования узкозонных полупроводниковых твердых растворов, в диамагнитной матрице которых часть атомов замещена атомами элементов группы железа, показали большую перспективность их практического применения [1], но непонимание физики процессов, происходящих в этих материалах, тормозит создание на их основе устройств с принципиально новыми свойствами и не позволяет однозначно установить природу наблюдаемых физических явлений. К этому классу материалов относится твердый раствор $Hg_{1-x}Co_xSe$, который еще недостаточно исследован, а результаты проведенных исследований порой являются противоречивыми. Так, вычисления, выполненные в [2], показали, что энергетический уровень ионов Co^{2+} в $Hg_{1-x}Co_xSe$ расположен в валентной зоне, а авторы [3] на основе гальваномагнитных измерений делают вывод, что уровень Co расположен в зоне проводимости и зарядовое состояние иона — Co^{3+}.

Для определения энергии уровня иона Co и его зарядового состояния в $Hg_{1-x}Co_xSe$ были проведены исследования электронного спинового резонанса (ЭСР) и квантовых осцилляций Шубникова—де Гааза (ШдГ) на СВЧ в монокристаллических образцах $Hg_{1-x}Co_xSe$, концентрация атомов кобальта N_{Co} в которых варьировалась в пределах $6\cdot10^{17}-8\cdot10^{18}$ см$^{-3}$.

Измерения проводились на радиоспектрометре, работающем на частотах 26,1 и 36,04 ГГц, в интервале температур 1,55–20 К. Конструкция радиоспектрометра позволяла проводить исследования при $\mathbf{K}\perp\mathbf{H}$ (конфигурация Войгта), где $\mathbf{K}$ — волновой вектор, и при $\mathbf{K}\parallel\mathbf{H}$ (конфигурация Фарадея) в магнитных полях от 0 до 16 кЭ. Образцы имели форму плоскопараллельных дисков диаметром ~ 1,5 мм и толщиной ~ 0,3 мм, температура которых во время эксперимента измерялась и стабилизировалась с точностью ± 0,05 К с помощью устройства, описанного в [4].

Исследование ЭСР в $Hg_{1-x}Co_xSe$ показало, что при $N_{Co} < 10^{18}$ см$^{-3}$ спектр состоит из одной линии поглощения, далее упоминаемой как линия a, а при $N_{Co} \geq 10^{18}$ см$^{-3}$ в спектре появляется вторая линия, далее упоминаемая как линия b. Резонансные магнитные поля линий a и b отвечают g-факторам, равным соответственно 2,23 ± 0,005 и 2,02 ± 0,01. В пределах ошибки эксперимента не было обнаружено ни анизотропии g-факторов, ни их зависимости от частоты. В условиях данного эксперимента спектр ЭСР наблюдался в интервале температур 1,55–12 К, причем с повышением температуры амплитуда линий уменьшалась, а шири-

© В. Д. Прозоровский, И. Ю. Решидова, Ю. С. Паранчич, 1995

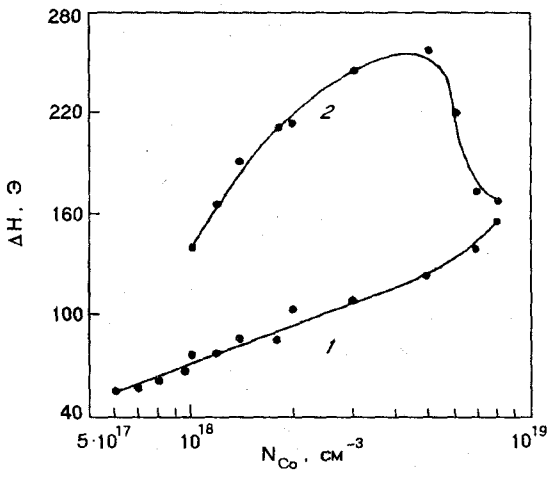

Рис. 1. Зависимость ширины ΔH спектральных линий *a* (*1*) и *b* (*2*) от концентрации атомов Co при 2 K.

на оставалась примерно постоянной. Представляет интерес поведение спектра ЭСР, состоящего из двух линий, в зависимости от N_{Co}. Оказалось, что с изменением N_{Co} ширина каждой из линий меняется по-разному (рис. 1). Различный характер изменения имеют также интегральные интенсивности этих линий (рис. 2, кривые *1* и *2*). Кроме того, форма спектральной линии *b*, наблюдаемой в большем магнитном поле, частично меняется при изменении направления H относительно кристаллографических осей исходного кристалла. Исходя из этих экспериментальных данных можно утверждать, что в данной системе при $N_{Co} \geq 10^{18}$ см$^{-}$ спектр ЭСР, состоящий из двух линий, обусловле двумя магнитными спин-центрами.

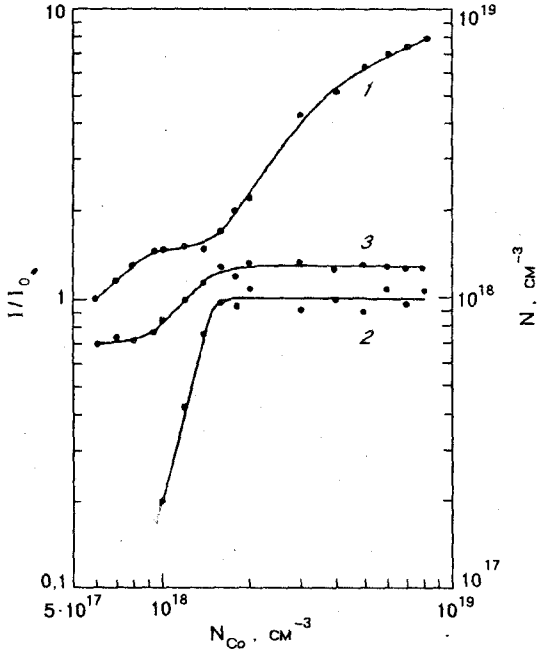

Рис. 2. Зависимости интегральных интенсивностей I_a (*1*), I_b (*2*) и концентрации электронов проводимости N (*3*) от концентрации атомов Co при 2 K (I_0 — интегральная интенсивность линии поглощения ДФПГ).

Исследования в конфигурации Войгта пр $E \perp H$(E — электрический вектор СВЧ поля) прс изводной коэффициента поглощения по магнитнс му полю dA/dH в образцах $Hg_{1-x}Co_xSe$ $N_{Co} \geq 10^{18}$ см$^{-3}$ показали четкий осцилляцион ный характер изменения A от H в интервале тем пературы 1,55–3 K, который не реализовался в кон фигурации Фарадея. Наблюдаемые осцилляции A периодичны по обратному магнитному полю $1/H$ Согласно [5], это свидетельствует о том, что ос цилляции A обусловлены изменением концентра ции электронов проводимости N при пересечени уровнями Ландау уровня Ферми E_F, т.е. наблюда ются осцилляции ШдГ на СВЧ при условии, чтс $E_F(H) = \text{const}$. Последнее выполняется в случае фиксации E_F на примесном уровне, лежащем в зоне проводимости [6]. Машинная обработка осцилляций ШдГ, согласно методике [5], позволила нам определить N в зависимости от N_{Co} и энергию залегания примесных уровней, на которых фиксируется уровень Ферми. Оказалось, что уровни примеси лежат на $(0{,}13 \pm 0{,}01)$ эВ выше дна зоны проводимости. Необходимо заметить, что в образцах с $N_{Co} < 10^{18}$ см$^{-3}$, в которых не наблюдались осцилляции ШдГ, концентрация электронов проводимости определялась с помощью эффекта Холла. Полученная в итоге зависимость $N(N_{Co})$, представленная на рис. 2 (кривая *3*), свидетельствует о том, что при $N_{Co} < 10^{18}$ см$^{-3}$ величина N почти не зависит от N_{Co}, при 10^{18} см$^{-3} \leq N_{Co} \leq$ $\leq 1{,}6 \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$ величина N изменяется пропорционально изменению N_{Co} и при значении $N_{Co} \geq$ $\geq 1{,}6 \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$ концентрация электронов проводимости не зависит от N_{Co}. Такой характер изменения, как мы полагаем, вызван тем, что при $N_{Co} \geq 10^{18}$ см$^{-3}$ в зону проводимости выше E_F попадают уровни, которые образованы ионами кобальта с зарядовым состоянием Co^{2+}, поскольку Co является примесью замещения в решетке HgSe [3]. При этом происходит автоионизация Co^{2+} с образованием Co^{3+} и отдачей одного локализованного электрона в зону проводимости, что и приводит к росту N. Этот процесс происходит до тех пор, пока E_F не достигнет примесных уровней или пока не прекратится генерация ионов Co, уровни которых попадают в зону проводимости. В обоих случаях дальнейшее увеличение N_{Co} уже не будет приводить к увеличению концентраций электронов проводимости и ионов Co^{3+}. Об этом также свидетельствует зависимость интегральной

интенсивности $I_b(N_{Co})$ линии поглощения b в спектре ЭСР (рис. 2, кривая 2). Заметим, что подобные явления наблюдались также в образцах $Hg_{1-x}Fe_xSe$ и $Hg_{1-x}Cr_xSe$ [5,7].

Как видно из рис. 2, зависимость интегральной интенсивности $I_a(N_{Co})$ линии поглощения a растет примерно с одинаковой скоростью при $N_{Co} \le 10^{18}$ см$^{-3}$ и $N_{Co} \ge 1{,}6 \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$, а линия b при $N_{Co} < 10^{18}$ см$^{-3}$ в спектре ЭСР не наблюдается. На основании этих экспериментальных данных и с учетом результатов [2] можно заключить, что линия поглощения a в спектре ЭСР обусловлена ионами Co^{2+}, уровни которых расположены в валентной зоне.

Экспериментально наблюдаемый рост зависимостей I_b и N от N_{Co} в интервале значений 10^{18} см$^{-3} \le N_{Co} \le 1{,}6 \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$ мы связываем с генерацией ионов Co^{2+}, уровни которых попадают в зону проводимости, с последующей их автоионизацией и образованием Co^{3+}. Это согласуется с работой [8], в которой показано, что в одном и том же образце ионы замещающей примеси, имеющие одинаковые зарядовые состояния, но находящиеся в различных деформационных полях вследствие наличия или отсутствия ассоциированных дефектов на соседних узлах, могут давать различающиеся по энергиям уровни и проявлять себя как различные магнитные спин-центры в спектре ЭСР. Поскольку в HgSe ассоциированные дефекты существуют в виде нейтральных комплексов $(V_{Hg})^0Se_2$ (где V_{Hg} — вакансия ртути), ион Co^{2+}, который в сочетании с ассоциированным дефектом, находящимся в соседнем узле, образует ионный кластер, в данном случае будет иметь энергетические уровни в зоне проводимости, а уровни иона Co^{2+}, не находящегося вблизи указанного дефекта, — в валентной зоне. Насыщение I_b и рост I_a при $N_{Co} \ge 1{,}6 \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$ вызваны прекращением генерации ионов Co^{2+}, уровни которых попадают в зону проводимости, связанное, очевидно, с ограниченным количеством дефектов, участвующих в образовании кластеров. Как следует из эксперимента, концентрация дефектов должна быть меньше $1{,}6 \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$, что согласуется с величиной $1{,}45 \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$, приведенной в [9] для концентрации нейтральных комплексов $(V_{Hg})^0Se_2$.

Кластерная модель указанных магнитных спин-центров подтверждается частичным изменением формы спектральной линии b при изменении направления внешнего магнитного поля относительно кристаллографических осей, имеющем место при некотором вероятностном распределении этих спин-центров по ориентациям [8,10]. Необходимо заметить, что если бы энергетические уровни, расположенные в зоне проводимости, не образовывались указанными кластерами, а, к примеру, кластерами, состоящими только из ионов Co, то характер зависимости I_a от N_{Co} отличался бы от наблюдаемого тем, что после достижения уровнем Ферми уровней кластеров, интенсивность этой линии не возрастала бы с ростом N_{Co}.

Таким образом, на основании полученных экспериментальных данных и их анализа можно заключить, что в $Hg_{1-x}Co_xSe$ существуют два магнитных спин-центра. Один из них образуется ионами Co^{2+}, уровни которых лежат в валентной зоне, а второй образуется кластерами, уровни которых лежат на $(0{,}13 \pm 0{,}01)$ эВ выше дна зоны проводимости.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда фундаментальных исследований Государственного комитета Украины по вопросам науки и технологий.

1. J. K. Furdyna, *J. Appl. Phys.* **64**, R29 (1988).
2. T. Dietl, *J. Crystal Growth* **101**, 808 (1990).
3. I. M. Tsidilkovskii, N. K. Lerinman, L. D. Sabirzyanova, S. Yu. Paranchich, and Yu. S. Paranchich, *Phys. Status Solidi* **B171**, 153 (1992).
4. В. Д. Прозоровский, Ю. М. Николаенко, *А. с. 1319000 СССР, МКИ*^{4}*G 05 D 23/19*, Опубл. 23.06.87, Бюл. № 23.
5. В. Д. Прозоровский, И. Ю. Решидова, С. Ю. Паранчич, Л. Д. Паранчич, *ФТТ* **32**, 3290 (1990).
6. И. М. Цидильковский, Г. И. Харус, Н. Г. Шелушинина, *Примесные состояния и явления переноса в бесщелевых полупроводниках*, УНЦ АН СССР, Свердловск (1987).
7. В. Д. Прозоровский, И. Ю. Решидова, С. Ю. Паранчич, Ю. С. Паранчич, *ФТТ* **34**, 882 (1992).
8. C. A. Bates and K. W. H. Stevens, *Rep. Progr. Phys.* **49**, 783 (1986).
9. Н. П. Гавалешко, П. Н. Горлей, В. А. Шендеровский, *Узкозонные полупроводники. Получение и физические свойства*, Наукова думка, Киев (1984).
10. Г. М. Жидомиров, Я. С. Лебедев, С. Н. Добряков и др., *Интерпретация сложных спектров ЭПР*, Наука, Москва (1975).

Investigation of the energy and charge states of Co ions in $Hg_{1-x}Co_xSe$

V. D. Prozorovskii, I. Yu. Reshidova, and Yu. S. Paranchich

The results on the energy and charge states of the Co ions in $Hg_{1-x}Co_xSe$ are given, which were obtained by means of electron spin resonance and Shubnikov-de Haas oscillations at super-high frequences. The analysis of the results has shown that in $Hg_{1-x}Co_xSe$ there exist two magnetic spin centers. One of them is characterized by the g-factor equal to 2.23. It is formed by the Co^{2+} ions whose levels are in the valence band. The other is marked by the g-factor equal to 2.02 and it is formed by clusters whose levels are 0.13 ± 0.01 eV higher than the conduction-band bottom.