

Магнитные транспортные свойства полумагнитного полупроводника $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cr}_x\text{Mn}_y\text{Se}$

В. Д. Прозоровский, И. Ю. Решидова, А. И. Пузыня

*Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина НАН Украины,
Украина, 340114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 72
E-mail: prohorov@host.dipt.donetsk.ua*

С. Ю. Паранчич

*Черновицкий государственный университет им. Ю. Федьковича,
Украина, 274012, г. Черновцы, ул. Коцюбинского, 2*

Статья поступила в редакцию 2 марта 1998 г., после переработки 20 апреля 1998 г.

Представлены экспериментальные результаты исследования монокристаллических образцов твердого раствора $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cr}_x\text{Mn}_y\text{Se}$, которые свидетельствуют, во-первых, о существенном влиянии атомов марганца, введенных в $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$, на абсолютные значения таких физических параметров, как магнитная восприимчивость, температура фазового перехода, подвижность электронов проводимости и промежутки времени, за который образцы приходят в равновесное состояние, и, во-вторых, о получении материала с улучшенной электрофизической и ярко выраженной магнитной характеристиками по сравнению с образцами $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ с такой же концентрацией ионов хрома.

Представлено експериментальні результати дослідження монокристалічних зразків твердого розчину $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cr}_x\text{Mn}_y\text{Se}$, які свідчать, по-перше, про суттєвий вплив атомів марганцю, впроваджених в $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$, на абсолютні значення таких фізичних параметрів, як магнітна сприйнятливість, температура фазового переходу, рухливість електронів провідності та проміжок часу, за який зразки приходять у рівноважний стан, і, по-друге, про одержання матеріалу з поліпшеною електрофізичною та яскраво виявленою магнітною характеристиками у порівнянні із зразками $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ з тією самою концентрацією іонів хрому.

PACS: 71.55.Gs, 76.30.Fc

Интенсивное развитие научно-технического потенциала фундаментальной и прикладной физики полупроводников ставит все новые задачи, решение которых требует поиска новых полупроводниковых материалов целевого назначения и направленного изучения их физических свойств. К таким материалам можно отнести узкозонные полумагнитные полупроводники (ПМПП), неослабевающий интерес к которым многих исследователей определяется спецификой их свойств и перспективностью, состоящей в способности решения проблем тепловидения, квантовой электроники, космической связи в инфракрасном диапазоне посредством изготовления материалов соответствующего состава. В основе практического использования узкозонных ПМПП лежат эффекты сильного спинового расщепления энергетических уровней и фарадеевского

вращения, обусловленные $sp-d$ обменным взаимодействием. В частности, эффекты спинового расщепления в халькогенидах ртути с Mn достигают максимального проявления при температурах жидкого гелия. Поэтому приборы, разрабатываемые на базе этих материалов (регулируемые магнитным полем детекторы и генераторы ИК излучения), могут работать только в области гелиевых температур. Экспериментальные исследования, проведенные нами на целом ряде представителей данного класса полупроводников, позволили обнаружить наиболее широкий спектр новых физических эффектов в системе $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ [1–3] и установить, что в этой системе большое спиновое расщепление может реализоваться в области азотных температур [2]. Ясно, что это важное в практическом плане преимущество твердого раствора $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ делает исследования его

свойств предпочтительнее перед другими ПМП в настоящее время. Однако расположение уровней ионов Cr в зоне проводимости $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ [1,3,4] приводит к дополнительному рассеянию электронов проводимости на этих уровнях и, следовательно, к ухудшению электрофизических характеристик материала. В связи с этим были предприняты попытки получения на базе $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ материала с меньшей концентрацией ионов Cr, но с сохранением или улучшением его магнитных характеристик и улучшением электрофизических. Поскольку в халькогенидах ртути примесные уровни ионов Mn в отличие от уровней других примесных ионов попадают в валентную зону [5], следовало ожидать, что введение атомов Mn в $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ позволило бы получить материал, удовлетворяющий этим требованиям. Следуя этим принципам, была получена новая четверная система $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cr}_x\text{Mn}_y\text{Se}$, результаты исследования которой изложены ниже.

1. Электронный спиновый резонанс и магнитная восприимчивость

Ранее при исследовании системы $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ был впервые обнаружен и исследован спектр электронного спинового резонанса (ЭСР) на ионах Cr^{3+} [1,3,4]. Спектр наблюдался от гелиевых до комнатных температур и характер его зависел от концентрации ионов хрома и температуры T . На основе исследований ЭСР и магнитной восприимчивости было установлено, что при охлаждении кристалла ниже определенной температуры T_f начинает нарушаться кубическая симметрия решетки, а при некоторой критической температуре $T_g < T_f$ происходит явление, интерпретированное нами как переход $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ в фазу спинового стекла.

С целью установления влияния добавки атомов Mn в $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ на значения температур начала искажения решетки T_f и фазового перехода T_g , а также на величину магнитной восприимчивости проведены комплексные исследования с помощью ЭСР и измерения магнитной восприимчивости χ в ряде образцов $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cr}_x\text{Mn}_y\text{Se}$ с концентрациями ионов хрома $N_{\text{Cr}} \approx 10^{20} \text{ см}^{-3}$ и марганца $N_{\text{Mn}} \approx 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, вырезанных из различных участков слитка.

Спектр ЭСР исследовался на радиоспектрометре с рабочей частотой 36,04 ГГц. Измерения χ проводились индукционным методом на установке, представляющей собой модифицированный нами дифференциальный магнитометр с модуляцией низкочастотным

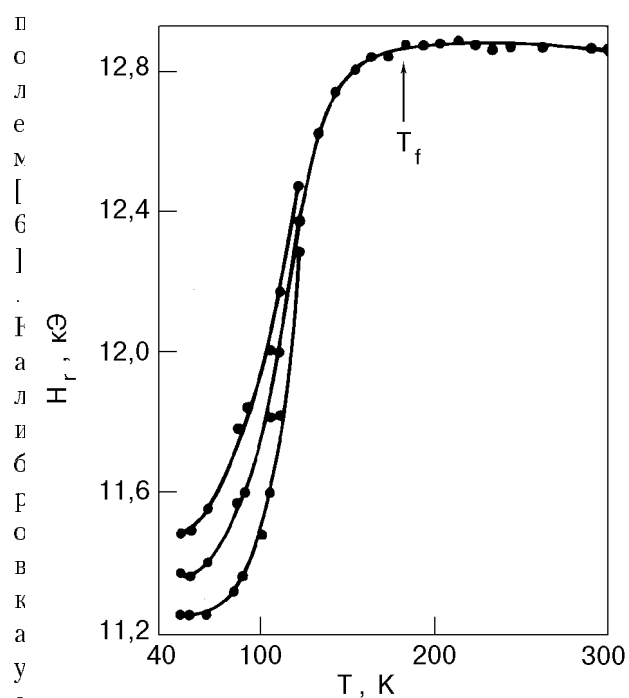


Рис. 1. Температурная зависимость величин резонансных долей спектра ЭСР в образцах $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cr}_x\text{Mn}_y\text{Se}$, соответствующих переходам Cr^{3+} (сверху вниз при $50 \text{ К} \leq T \leq 120 \text{ К}$): $|+\frac{1}{2}\rangle \leftrightarrow |+\frac{3}{2}\rangle$, $|+\frac{1}{2}\rangle \leftrightarrow |-\frac{1}{2}\rangle$, $|-\frac{1}{2}\rangle \leftrightarrow |-\frac{3}{2}\rangle$.

ки проводилась с помощью сверхпроводящей свинцовой реплики исследуемого образца. Величина амплитуды переменного магнитного поля, наводящего эдс в измерительных катушках установки, и частота плавно изменялись в пределах 0–5 Э и 60–1100 Гц соответственно. Температура образцов во время измерений стабилизировалась и определялась с точностью $\pm 0,1 \text{ К}$ с помощью электронного устройства [7].

Изменение спектра ЭСР ионов Cr^{3+} с температурой показано на рис. 1 для исследованных образцов $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cr}_x\text{Mn}_y\text{Se}$. При понижении температуры до определенной величины спектр состоит из одной симметричной изотропной линии, что свидетельствует о нахождении Cr^{3+} строго в кубическом кристаллическом поле [8]. При этом резонансное поле H_r линии поглощения не зависит от T . С понижением температуры, когда $T \leq T_f$, H_r становится зависимым от T и появляется аксиальная анизотропия спектра, установленная из угловой зависимости линии ЭСР. По мере дальнейшего понижения T проявляется тонкая структура спектра и увеличивается степень анизотропии.

Из сравнения полученной температурной зависимости H_r спектра ЭСР на ионах Cr^{3+} в системе $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cr}_x\text{Mn}_y\text{Se}$ с аналогичной

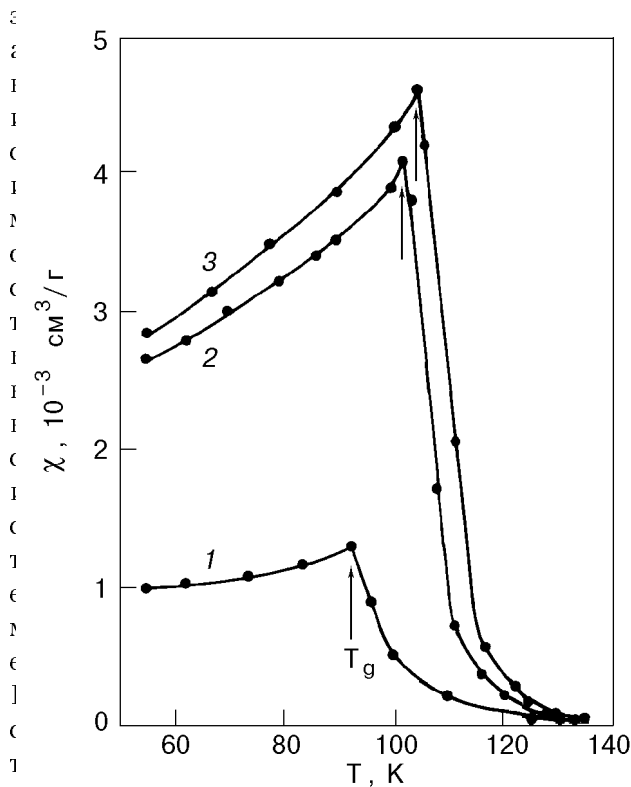


Рис. 2. Температурная зависимость магнитной восприимчивости в образцах $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ с $N_{\text{Cr}} \approx 10^{20} \text{ см}^{-3}$ (1) и $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cr}_x\text{Mn}_y\text{Se}$ с $N_{\text{Cr}} \approx 10^{20} \text{ см}^{-3}$, $N_{\text{Mn}} \approx 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (2), исследовавшихся сразу после роста кристаллов и после установления в последней системе равновесного состояния (3).

центрацией N_{Cr} [3] следует, что характер изменения структуры спектра от температуры для обеих систем аналогичен, но температура начала искажения симметрии решетки T_f для системы $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cr}_x\text{Mn}_y\text{Se}$ на (20 ± 3) К выше, чем в $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$. Погрешность T_f определялась на основе ряда значений H_f , полученных в области указанной температуры. Необходимо заметить, что спектр ЭПР ионов Mn^{2+} в нашем случае не был обнаружен. Причина этого пока не установлена.

На рис. 2 показана температурная зависимость магнитной восприимчивости $\chi(T)$, измеренная на этих же образцах $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cr}_x\text{Mn}_y\text{Se}$, взятых сразу после роста кристалла (кривая 2) и по истечении 3 месяцев хранения в естественных условиях, за которые система приходит в равновесное состояние (кривая 3). На этом же рисунке для сравнения показана зависимость $\chi(T)$ [3] для $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ с $N_{\text{Cr}} \approx 10^{20} \text{ см}^{-3}$ (кривая 1). Сопоставление этих кривых показало, что характер изменения $\chi(T)$ для обоих материалов аналогичен, но абсолютные значения χ в области температуры фазового перехода, а также при

$T \leq T_g$ существенно отличаются. Кроме того, температура фазового перехода T_g для системы $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cr}_x\text{Mn}_y\text{Se}$ на 12,5 К выше, чем для $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ с той же концентрацией N_{Cr} .

Таким образом, из исследований спектра ЭСР на ионах Cr^{3+} и измерений χ в $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cr}_x\text{Mn}_y\text{Se}$ следует, что добавка атомов Mn в $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ влияет на значения температуры начала искажения симметрии решетки кристалла T_f и температуры фазового перехода в спиновое стекло T_g , а также на величину магнитной восприимчивости в области температуры фазового перехода и при $T \leq T_g$. Из этого следует, что добавка атомов Mn в $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ улучшает его магнитную характеристику $\chi(T)$, которая становится более выразительной.

2. Гальваномагнитные измерения

Для определения влияния добавки атомов Mn в $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ на кинетические коэффициенты полученной в результате этого новой системы $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cr}_x\text{Mn}_y\text{Se}$ были выбраны образцы $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ с концентрацией $N_{\text{Cr}} \approx 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, поскольку величина магнитной восприимчивости в этом материале в области температур $T \leq T_g$, согласно [3], примерно такая же, как и измеренная нами в $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cr}_x\text{Mn}_y\text{Se}$ с $N_{\text{Cr}} \approx 10^{20} \text{ см}^{-3}$ и $N_{\text{Mn}} \approx 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (рис. 2). Это позволило определить изменение холловской подвижности μ в четверной системе относительно тройной при равнозначных магнитных характеристиках обеих систем.

В процессе гальваномагнитных измерений оказалось, что в обеих системах концентрация электронов $\approx 4,2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и не зависит от T , а

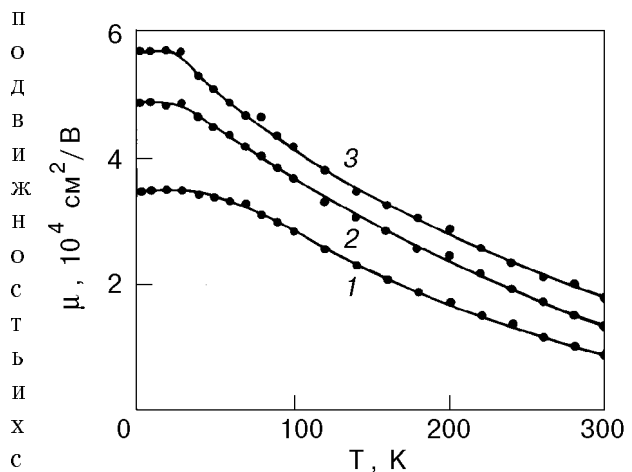


Рис. 3. Температурная зависимость подвижности электронов в образцах $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ с $N_{\text{Cr}} \approx 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ (1) и $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cr}_x\text{Mn}_y\text{Se}$ с $N_{\text{Cr}} \approx 10^{20} \text{ см}^{-3}$, $N_{\text{Mn}} \approx 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (2), исследовавшихся сразу после роста кристаллов и после установления в последней системе равновесного состояния (3).

енно отличается по величине и зависит от T , как показано на рис. 3.

Таким образом, из сопоставления экспериментально полученных кривых $\mu(T)$ (рис. 3) следует, что при равнозначных магнитных характеристиках $\chi(T)$ обеих систем холловская подвижность электронов проводимости в $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cr}_x\text{Mn}_y\text{Se}$ существенно больше подвижности в системе $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$.

3. Обсуждение и выводы

В рамках полученных нами экспериментальных результатов и литературных данных явлениям, обнаруженным в системах $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ и $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cr}_x\text{Mn}_y\text{Se}$, даны следующие объяснения.

Из сравнения экспериментальных результатов по исследованию образцов $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cr}_x\text{Mn}_y\text{Se}$ ($N_{\text{Cr}} \approx 10^{20} \text{ см}^{-3}$, $N_{\text{Mn}} \approx 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) в настоящей работе и образцов $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ с той же концентрацией атомов хрома в работах [3,4] можно сделать вывод об одинаковом качественном поведении электрофизических и магнитных характеристик обеих систем и об их количественном различии. Так, добавка атомов марганца в количестве $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ в $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ вызывает существенное повышение температуры перехода $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cr}_x\text{Mn}_y\text{Se}$ в фазу спинового стекла. Этот экспериментальный факт можно объяснить исходя их концепции перехода ПМПП в фазу спинового стекла, предложенной в работе [9].

Эта концепция основывается на образовании кластеров с ближним антиферромагнитным порядком внутри них, которое начинается с локальных флуктуаций в распределении спинов. Размеры кластеров увеличиваются с понижением температуры. Следует ожидать, что температура достигнет величины, при которой размеры кластеров будут достаточными большими, и произойдет «соприкасание» коррелированных участков. Такой процесс соприкасания разных кластеров можно отождествить с замораживанием спинов и, следовательно, с переходом ПМПП в фазу спинового стекла, температура которого T_g является возрастающей функцией величин концентрации магнитных ионов и интеграла обменного взаимодействия между ними. Поэтому

повышение температуры указанного перехода при добавлении атомов Mn в $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ мы связываем с возрастанием числа кластеров на единицу объема и, следовательно, более близким расположением их друг к другу. Кроме того, ранее нами было установлено [3,4], что изменение дефектной структуры* системы $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ существенным образом влияет на величину и характер изменения $\chi(T)$, а также на установление в системе равновесного состояния, характеризуемого уменьшением количества точечных дефектов и их упорядочением, что способствует возрастанию χ и μ . Результаты данного эксперимента свидетельствуют о том, что в образцах, пришедших в равновесное состояние, переход в фазу спинового стекла происходит при большей температуре (рис. 2, кривые 2 и 3) и сопровождается возрастанием χ в области температур $T \leq T_g$ и μ во всей области исследуемых температур (рис. 3, кривые 2 и 3). Исходя из этих экспериментальных результатов исследования обеих систем и вышеприведенной концепции, можно, по-видимому, сказать, что дефектная структура исследуемого образца влияет как на условия образования определенного количества кластеров, так и на скорость увеличения их размера с понижением температуры, а это, в свою очередь, будет приводить к изменению величин T_g и χ и к иному характеру зависимости $\chi(T)$ в области $T \leq T_g$.

Таким образом, в ходе исследований влияния атомов Mn, введенных в $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$, на его физические характеристики получены следующие результаты.

1. Система $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cr}_x\text{Mn}_y\text{Se}$ сразу после роста кристалла является метастабильной, как и система $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$, но время прихода в равновесное состояние первой системы примерно в три раза меньше, чем второй при прочих равных условиях.

2. С введением атомов Mn в $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ температура фазового перехода существенно повышается.

3. Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cr}_x\text{Mn}_y\text{Se}$ в области температур $T \leq T_g$ более ярко выражена и само значение χ в несколько раз больше, чем в $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ при равной концентрации ионов хрома в обеих системах.

* В данной работе под дефектной понимается такая структура, которую составляют собственные точечные дефекты материала, примесные ионы и их комплексы.

4. При равнозначных магнитных характеристиках обеих систем подвижность электронов проводимости существенно больше в четверной системе.

В заключение можно сказать, что с введением $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ атомов марганца в твердый раствор $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ получается система $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cr}_x\text{Mn}_y\text{Se}$ с более ярко выраженной магнитной и существенно улучшенной электрофизической характеристиками при одной и той же концентрации ионов хрома в обеих системах.

1. В. Д. Прозоровский, И. Ю. Решидова, С. Ю. Паранчич, Ю. С. Паранчич, *ФТТ* **34**, 882 (1992).
2. В. Д. Прозоровский, И. Ю. Решидова, С. Ю. Паранчич, Ю. С. Паранчич, *УФЖ* **40**, 1005 (1995).
3. В. Д. Прозоровский, И. Ю. Решидова, А. И. Пузыня, Ю. С. Паранчич, *ФНТ* **21**, 1057 (1995).
4. В. Д. Прозоровский, И. Ю. Решидова, А. И. Пузыня, Ю. С. Паранчич, *ФНТ* **22**, 1396 (1996).
5. T. Dietl, *J. Crystal Growth* **101**, 808 (1990).
6. А. Гольдштейн, С. Д. Уильямсон, С. Фоунер, *Приборы для научных исследований* № 9, 70 (1965) (*RSI* **36**, 1356 (1965)).
7. В. Д. Прозоровский, Ю. М. Николаенко, *А.с. 1319000*, БИ № 23 (1987).

8. С. А. Альшулер, Б. М. Козырев, *Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп*, Наука, Москва (1989).
9. J. K. Furdyna, *J. Appl. Phys.* **64**, R29 (1988).

Magnetic transport properties of semimagnetic semiconductor $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cr}_x\text{Mn}_y\text{Se}$

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

Single crystal of a $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cr}_x\text{Mn}_y\text{Se}$ solid solutions are investigated. The experimental data suggest that first, the manganese atoms added to $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ affect essentially the absolute values of magnetic susceptibility, phase transition temperature, conduction electron mobility and time over which the samples reach equilibrium and, second, the resulting material feature an improved electrophysical characteristic and a pronounced magnetic one as compared to the $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ samples of the same chromium concentration.