

РЕЛАКСАЦІЙНІ ЕФЕКТИ В СЕЛЕНІДІ РТУТІ ЛЕГОВАНОМУ ГАДОЛІНІЄМ

Одержані монокристали $Gd_xHg_{1-x}Se$ ($0 \leq x \leq 0,01$) та досліджені їх електричні, гальваномагнітні властивості, спектри електронного спінового резонансу (ЕСР) в температурному інтервалі 77-400 К та магнітних полях до 1,6 Т. Вперше встановлено, що електричні та гальваномагнітні властивості зразків залежать від швидкості їх охолодження, причому провідність в області низьких температур змінюється майже на порядок, а холівська рухливість значно перевищує рухливість для нелегованих зразків з такою ж концентрацією носіїв. При охолодженні зразків з різною швидкістю змінюється характер залежності коефіцієнта Хола як від температури так і магнітного поля. Дослідження спектрів ЕСР дозволили встановити, що структура спектру, що спостерігається, теж залежить від швидкості охолодження досліджуваного зразка, зміна якого пов'язується із коагуляцією іонів Gd в $Gd_xHg_{1-x}Se$, що виникає в результаті зміни деформації ґратки з температурою.

Відомо, що введення атомів з незаповненою d-оболонкою в діамагнітну матрицю телуриду і селеніду ртуті приводить до цілого ряду нових явищ, невластивих для звичайних напівпровідників, і є цікавими як з чисто теоретичної так і практичної точок зору [1-6]. Що стосується експериментальних досліджень безщілинних та вузькозонних напівпровідників A^2B^6 , в діамагнітній матриці яких є атоми, що мають незаповнену f-оболонку, то вони практично не представлені в періодичній літературі. Електронна структура рідкоземельного центру заміщення в бінарному напівпровіднику в рамках локального іонного зв'язку має такий набір енергетичних рівнів: заповнені 4f-стани нижче валентної зони; електронна пастка

біля дна зони провідності; діркова пастка в нижній половині забороненої зони. Два останні стани сформовані з орбіталей атомів основної ґратки. Крім вказаних, можуть існувати резонансний заповнений рівень у валентній зоні і резонансний f-рівень в зоні провідності [7].

Така електронна структура рідкоземельних елементів (РЗМ) в сполуках A^3B^5 приводить до значної внутрішньоцентрової люмінесценції, яка знайшла застосування в розробці світлодіодів, лазерів та інших пристроїв [8]. В той же час при низьких концентраціях РЗМ виступають в якості гетера фонових домішок, концентрацію яких можна понизити на 3-4 порядки при збільшенні на порядок їх рухливості [9]. Тому виникає науковий інтерес до експериментальних досліджень селеніду ртуті легованого РЗМ, оскільки саме в селеніді ртуті виявлено цілий спектр аномальних властивостей при легуванні 3d-елементами. З іншого боку легування HgSe РЗМ елементами можливо дозволить понизити концентрацію носіїв, або навіть змінити тип провідності, оскільки, до цього часу селенід ртуті p-типу провідності не отриманий.

В даній роботі вперше проведені дослідження електричних, гальваномагнітних властивостей, а також спектрів ЕСР на зразках $Gd_xHg_{1-x}Se$ в інтервалі складів $0 \leq x \leq 0,01$ і температурній області 77-400 К. Гадоліній вибраний в якості домішки, як єдиний представник сімейства церію, електронна структура якого враховує існування на 5d-орбіталі одного електрона і в чистому вигляді володіє ферромагнітними властивостями.

Монокристали $Gd_xHg_{1-x}Se$ отримували з елементів методом вертикальної направленої кристалізації в графітованих кварцових ампулах при швидкості росту 1,2 мм/год і градієнті температур на границі кристалізації ≈ 30 К/см. В якості вихідних компонент використовували селен ОСЧ-22-4, ртуть марки Р⁶ і дистилат гадолінію ГдМД-2Д. Для вимірів використовували зразки розмірами $1,5 \times 2,5 \times 10$ мм³, вирізані із злитків перпендикулярно напрямку росту. Після механічної обробки зразки хімічно полірували розчином бром у метиловому спирті. В якості контактів використовували мідні дротинки діаметром 0,10 мм, припаяні до зразка індієм.

Дослідження спектрів ЕСР проведені на радіоспектрометрі з робочою частотою $\approx 36,04$ ГГц.

Температурні залежності коефіцієнту Хола зразків $Gd_xHg_{1-x}Se$ ($x=0.01$) представлені на рис.1.

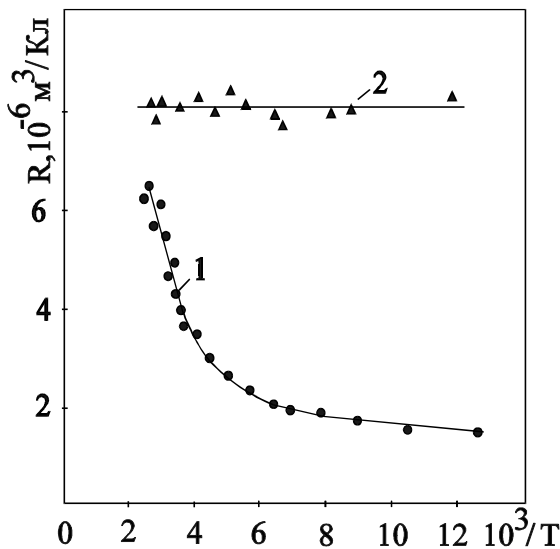


Рис.1. Температурні залежності коефіцієнта Хола зразків $Gd_{0,01}Hg_{0,99}Se$.

1-оохолоджені до 77 К на протязі 30 хвилин;

2- оохолоджені безпосереднім занурюванням в рідкий азот.

Як видно з рисунку, при оохолодженні зразка від 300 К до 77 К на протязі 30 хвилин, залежність $R(T)$ має вигляд (крива 1), тобто до температури 200 К, R - слабо змінюється з температурою, а при подальшому збільшенні T , R - збільшується. Якщо цей же зразок оохолодити безпосереднім зануренням в рідкий азот, то залежність $R(T)$ має дещо інший вигляд (крива 2), тобто в цьому випадку R не залежить від температури.

На рис.2 представлені температурні залежності рухливості і провідності для цих же зразків (μ - криві 1,2; σ - криві 3,4). Видно, що температурна залежність рухливості μ для зразків оохолоджених з різною швидкістю однакова, і аналогічна залежності "чистого"

селеніду ртуті, причому значення її в низькотемпературній області значно вищі. При охолодженні зразка на протязі 30 хвилин від 300 до 77 К провідність збільшується в низькотемпературній області майже на порядок (крива 3).

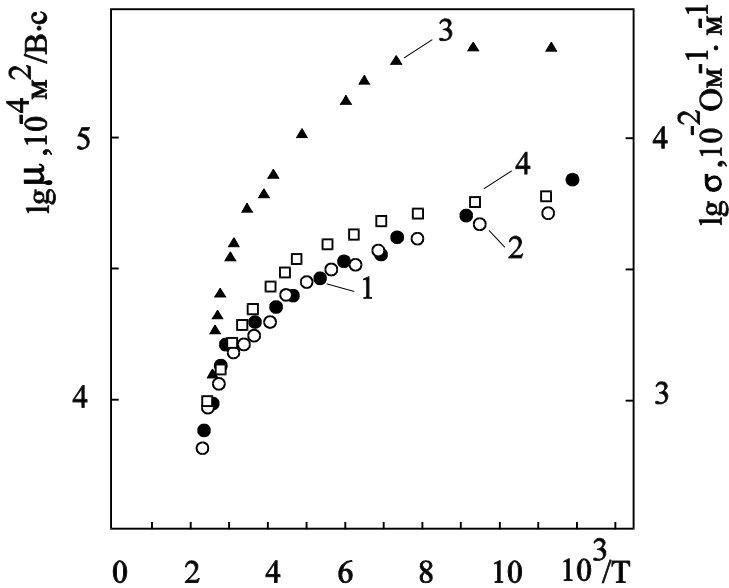


Рис.2. Температурні залежності електропровідності та холівської рухливості зразків $\text{Gd}_{0,01}\text{Hg}_{0,99}\text{Se}$ μ -1,2 ; σ -3,4; 1,3 - охолоджені до 77 К на протязі 30 хв.; 2,4 охолоджені безпосереднім занурюванням в рідкий азот.

Виявилось, що польова залежність коефіцієнту Хола має різний характер в залежності від швидкості охолодження (рис.3). Якщо зразок охолоджувати порівняно повільно (на протязі 30 хв.) то $R(H)$ має вигляд (крива 1), тобто з ростом H величина R збільшується. При швидкому охолодженні зразка R не залежить від H (крива 2). Аналогічні залежності $\mu(T)$, $\sigma(T)$, $R(T)$ характерні і для зразків HgSe , що містять Gd з концентраціями $5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 10^{20} cm^{-3} .

Відмітимо, що різні значення $R(H)$ спостерігаються при охолодженні зразка без магнітного поля і охолодженні його в різних магнітних полях.

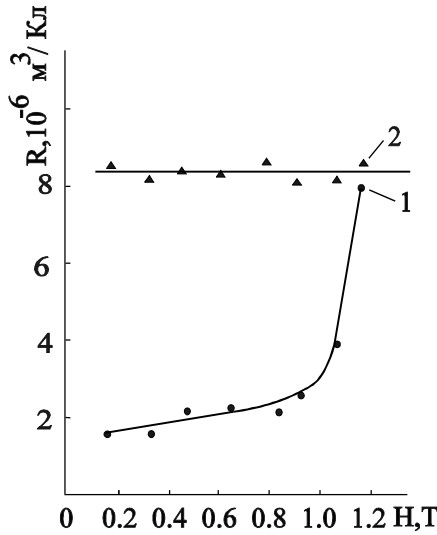


Рис.3. Залежність коефіцієнта Хола від магнітного поля при 77 К для $Gd_{0,01}Hg_{0,99}Se$, охолоджені до 77 К на протязі 30 хвилин; 2- охолоджені безпосереднім занурюванням в рідкий азот.

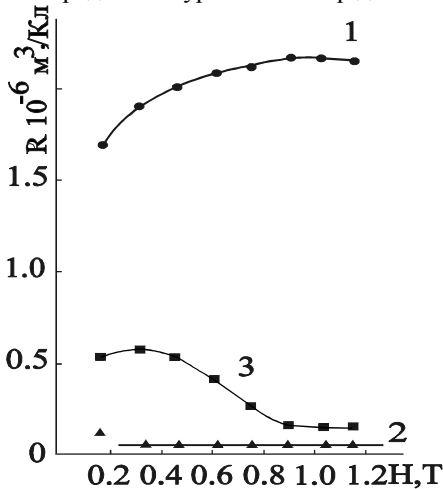


Рис.4. Залежність коефіцієнта Хола від магнітного поля при 77 К для $HgSe:Gd$ $N_{Gd}=5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$: 1-охолоджені до 77 К на протязі 30 хвилин; 2- охолоджені до 77 К на протязі 30 хвилин при $H=0,18 \text{ T}$; 3- охолоджені до 77 К на протязі 30 хвилин при $H=1,2 \text{ T}$.

В якості прикладу на рис.4 представлена залежність $R(H)$ зразка $\text{HgSe}:\text{Gd}$ з $N_{\text{Gd}}=5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, охолодженого без магнітного поля (крива 1) і в магнітному полі $H=0,18 \text{ Т}$ (крива 2) і $H=1,2 \text{ Т}$ (крива 3).

Дослідження спектрів ЕСР показали, що характер спектру залежить також від швидкості охолодження досліджуваного зразка. Так, при охолодженні зразка зі швидкістю 20 К/хв спектр починає спостерігатись при температурі $\sim 80 \text{ К}$. Структура спектру, що складається з семи анізотропних ліній поглинання відповідає іону Gd^{3+} . Ширина кожної лінії спектру в середньому рівна $0,003 \text{ Т}$ (рис.5, крива 1).

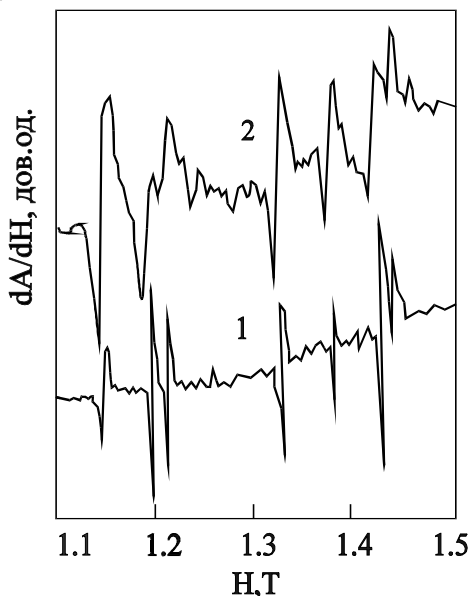


Рис.5. Спектр ЕСР в $\text{HgSe}:\text{Gd}$ ($N_{\text{Gd}}=10^{20} \text{ см}^{-3}$), що спостерігався при швидкості охолодження зразка 20 К/хв (1) та 15 К/хв (2).

Зменшення швидкості охолодження зразка до 15 К/хв приводить до збільшення ширини кожної лінії спектру в середньому до $0,01 \text{ Т}$ при незмінних їх резонансних полях (рис.5, крива 2).

При швидкості охолодження 1 К/хв структура спектру вже не відповідає іону Gd^{3+} . В цьому випадку спектр починає

спостерігатись при 120 К і складається з двох ізотропних широких ліній (рис.6, крива 1). Резонансні поля і ширини ΔH цих ліній відповідно рівні: $H_1=1,175$ Т, $\Delta H_1=0,092$ Т і $H_2=1,4$ Т, $\Delta H_2=0,2$ Т.

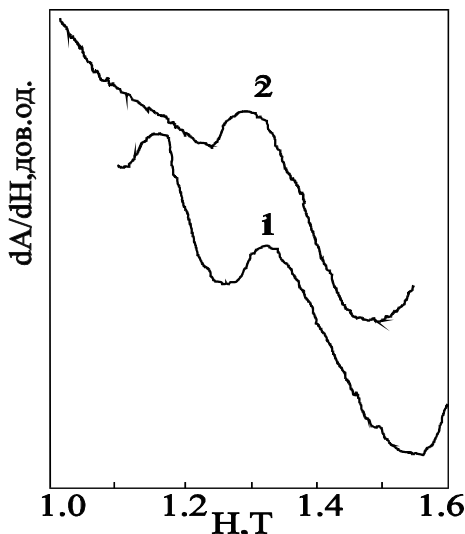


Рис.6. Спектр ЕСР в HgSe:Gd ($N_{Gd}=10^{20}$ см⁻³), що спостерігався при швидкості охолодження зразка 1К/хв та температурах $T>65$ К (1) і $T<65$ К (2).

Структура спектру з подальшим пониженням температури не змінюється до 65 К. При $T<65$ К лінія поглинання в меншому магнітному полі перестає спостерігатись, а в більшому полі дещо зсувається в сторону магнітного поля з незначним зменшенням її ширини (рис.6, крива 2).

Одержані експериментальні результати можна пояснити так: при повільному охолодженні зразка під дією пружної деформації, що виникає в ньому при зміні температури, відбувається коагуляція іонів Gd в кристалі в процесі якої змінюються електричні, гальваноманітні властивості і структура спектру ЕСР.

Зміна структури спектру ЕСР обумовлена, по всій ймовірності, утворенням двох магнітних спин-центрів, про що свідчать дві лінії спектру поглинання, що спостерігаються, і які ведуть себе по

різному при зміні температури. У випадку швидкого охолодження іони в кристалі не встигають приймати участь у процесі коагуляції, тобто відбувається свого роду гартування матеріалу і ми спостерігаємо спектр ЕСР, що відповідає Gd^{3+} .

Таким чином, на зразках селеніду ртуті легованого гадолінієм, вперше проведені дослідження електричних, гальвано-магнітних властивостей а також спектрів ЕСР в температурному інтервалі 77- 400 К і в магнітних полях до 1,6 Т.

Аналіз експериментальних результатів показує, що:

релаксаційні ефекти, що спостерігаються пов'язані з пружною деформацією, яка виникає в зразках при зміні температури;

при охолодженні зразків з швидкістю ≤ 15 К/хв пружна деформація, що виникає в зразках, приводить до коагуляції іонів гадолінію;

при швидкому охолодженні зразків (~ 1 К/хв) іони гадолінію не встигають приймати участь в процесі коагуляції;

явища, що спостерігаються при легуванні РЗМ безцілїнних та вузькозонних напівпровідників, без сумніву будуть стимулом для подальших теоретичних та експериментальних досліджень.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Mycielski A. Fe-Based Semimagnetic Semiconductors // J. Appl. Phys.- 1988.- **63**, №8.- P.3279-3284.
2. Эффект Шубникова-де Гааза в твердых растворах $Hg_{1-x}Fe_xSe$ / Глузман Н.Г., Сабирзянова Л.Д., Цидильковский И.М., Паранчич С.Ю. // ФТП.-1986.-**20**, в.11.- С.1994-1998.
3. Specific Heat Study of Based Nerrow-and Wide-Gap Diluted Magnetic Semiconductors / Jonge W.J.M., Swagtent H.J.M., Gerrits C.E.P., Twardowski A. // Semicond. Sci. and Technol.-1985.-**5**,№38.- P.270-273.
4. Twardowski A. Magnetik peoperties of Fe - based diluted magnetik semiconductors (invited) // J.Appl.Phys.-1990.-**67**,№ 9.-P.5108-5113.
5. Dietl T. Transport Properties of 2-6 Semimagnetic Semiconductors // J. Crystal Growth.-1990.- **101**.-P.808 -817.

6. Цидильковский И.М. Электронный спектр бесщелевых полупроводников.-Свердловск, 1991.-(Препр./ УрО АН СССР: №13.- 224с.
7. Ильин Н.П., Мастеров В.Ф. Расчет энергетического спектра бинарных полупроводников, легированных редкоземельными элементами // Физика и техника полупроводников.-1995.-**29**, №9.- С.1592-1602.
8. Фотолюминесценция эпитаксиальных слоев $\text{JnP}<\text{Vb}>$ / Захаренков Л.Ф., Касаткин В.А., Кесанианлы Ф.П. и др. // Физика и техника полупроводников.-1981.-**13**, №8.-С.1631-1632.
9. Мастеров В.Ф., Захаренков А.Ф. Редкоземельные элементы в полупроводниках A^3B^5 // Физика и техника полупроводников.-1990.-**24**, №4.-С.610-628.

SUMMARY

ROMANYK O.S.

RELAXATION EFFECT IN MERCURY SELENID DOPED WITH GADOLINI

The single crystals of $\text{Gd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$ ($0 \leq x \leq 0.01$) were grown by Bridgman method. The electric, galvanomagnetic properties and spectra of electron spin resonance were studied in the temperature range of 77- 400 K in magnetic fields up to 1.6 T. For the first time we discovered that the electric and galvanomagnetic properties of the samples depend on the speed of cooling. The conductivity increases in the low temperature range and the mobility of Hall higher than the mobility for the undoped samples with the same electron concentration. Character of dependence of Hall coefficient changes with the temperature and magnetic field . The structure of ESR spectrs depends on the cooling speed of samples too. This change was explained coagulation of Gd ions in $\text{Gd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$ which arise as a result of the change of lattice deformation with temperature.