

МАГНІТНА СПРИЙНЯТЛИВІСТЬ КРИСТАЛІВ $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1-y}\text{S}_y$

На основі залежностей магнітної сприйнятливості кристалів $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1-y}\text{S}_y$ від температури, одержаних методом Фарадея в інтервалі температур $T \approx 77 \div 300$ К, визначено магнітні параметри та встановлена їх залежність від вмісту Mn у кристалах. Особливості даних залежностей зумовлені наявністю в кристалах кластерів типу Mn-S-Mn-S, Mn-Te-Mn-Te та Mn-Te-Mn-S різних розмірів, в яких між атомами Mn через атоми S або Te здійснюється непряма обмінна взаємодія антиферромагнітного характеру.

On the basis of temperature dependences of magnetic susceptibility obtained by Faraday method in $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1-y}\text{S}_y$ crystals in the interval of $T \approx 77 \div 300$ K there have been received magnetic parameters and their dependences on Mn content in crystals. The peculiarities of these dependences were caused by presence of Mn-S-Mn-S, Mn-Te-Mn-Te and Mn-Te-Mn-S clusters of various sizes, where the indirect exchange interaction of antiferromagnetic character take is realized place between Mn atoms through atoms of S and Te.

Дослідження напівмагнітних напівпровідникових твердих розчинів $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1-y}\text{S}_y$, проведені нами в [1-7], показали, що вони володіють досить цікавими властивостями. Тому являло інтерес розширити діапазон досліджень, тобто одержати і дослідити тверді розчини, які містять сірку.

Літературні джерела вказують на можливість існування твердих розчинів $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1-y}\text{S}_y$, оскільки в системі HgS-HgTe розчинність майже необмежена [8,9], а в системі MnTe-MnS розчинність обмежена (7 мол.% на основі I і менше 1 мол.% на основі II) [8]. Марганцевмісні тверді розчини, з яких утворюється $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1-y}\text{S}_y$, існують в широкій області складів: $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($0 < x \leq 0,35$) [8] та $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ ($0 < x \leq 0,375$) [9].

Тверді розчини $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1-y}\text{S}_y$ повинні бути напівпровідниками зі змінною в залежності від складу шириною забороненої зони E_g і належати до напівмагнітних напівпровідників. Наявність у кристалах атомів Mn з некомпенсованим магнітним моментом дає можливість контролювати наявність у зразках включень другої фази магнітними методами (зокрема за допомогою вимірів магнітної сприйнятливості кристалів).

Кристали $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1-y}\text{S}_y$ ($0 < x < 0,15$, $y = 0,01$) одержані нами методом Бріджмена. При виборі температури синтезу й вирощування кристалів користувались діаграмами стану твердих розчинів, які входять до складу $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1-y}\text{S}_y$.

Вимірювання магнітної сприйнятливості χ $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1-y}\text{S}_y$ проведені методом Фарадея в інтервалі температур $T \approx 77-300$ К при $H = 12\pi$ А/м (розмір зразків $\sim 8 \times 2 \times 2$ мм³). Похибка вимірювань значень χ не перевищувала 1%.

На рис.1 для зразків $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1-y}\text{S}_y$ зображені температурні залежності оберненої магнітної сприйнятливості атомів марганцю (магнітної компоненти)

$$\chi_{\text{Mn}}^{-1} = (\chi - \chi_0)^{-1}, \quad (1)$$

де χ – виміряні значення магнітної сприйнятливості, χ_0 – діамагнітний вклад кристалічної ґратки, створений атомами Hg, Te, S та Mn (без вкладу 3d-електронів). Проведені оцінки показали, що величина $\chi_0 \approx \chi_{\text{ґрат}}^{\text{діа}}(\text{HgTe}) = -0,345 \cdot 10^{-6}$ см³/г.

Вкладом носіїв заряду в χ кристала нехтували. Встановлено, що на експериментальних залежностях $1/\chi_{\text{Mn}} = f(T)$ є злами і ці залежності складаються з декількох прямолінійних ділянок різного нахилу, які описуються законом Кюрі-Вейсса:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}, \quad (2)$$

де C – постійна Кюрі:

$$C = \frac{xN_0 g^2 S(S+1)\mu_B^2}{3k_B M_0}, \quad (3)$$

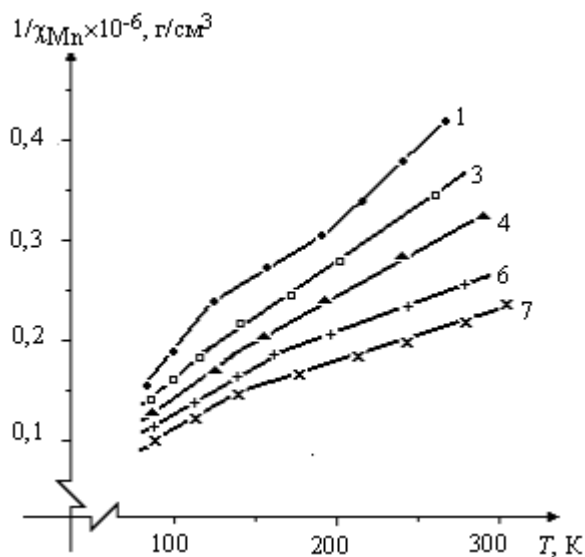


Рис. 1. Температурна залежність $1/\chi_{Mn}$ для ($y=0,01$) $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-y}S_y$ (номера залежностей відповідають номерам зразків у таблиці 1).

де N_0 – число Авогадро, M_0 – молекулярна вага, x – вміст магнітних іонів Mn, μ_B – магнетон Бора, S – спин ($S=5/2$) і g – фактор іонів марганцю ($g=2$).

Парамагнітна температура Кюрі θ для прямолінійних ділянок $1/\chi_{Mn}=f(T)$ від'ємна, що вказує на наявність між атомами Mn обмінної взаємодії антиферомагнітного характеру.

У таблиці 1 наведені параметри, які визначені на основі одержаних $1/\chi_{Mn}=f(T)$ для зразків $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-y}S_y$ а саме: вміст магнітної компоненти x (одержаний на основі "усереднених" високотемпературних ділянок $1/\chi_{Mn}=f(T)$ при $T \sim 300$ К), парамагнітна температура Кюрі θ , температура зламу T_c , значення ефективного магнітного моменту атомів марганцю μ_{ef} . Для даного x нижній рядок параметрів стосується більш високотемпературної ділянки залежності $1/\chi_{Mn}=f(T)$.

Причиною зламів на залежностях $1/\chi_{Mn}=f(T)$ може бути наявність у кристалах $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-y}S_y$ кластерів або включень других фаз, а точніше їх перехід із магнітопорядкованого в парамагнітний стан при T_c або T_N .

До можливих інших фаз можна віднести MnS_2 ($T_N \approx 60$ К, $\theta = -592$ К), $MnTe_2$ ($T_N = 87$ К, $\theta = -528$ К), MnS ($T_N = 155$ К, $\theta = -982$ К), $MnTe$ ($T_N = 307$ К, $\theta = -690$ К), Mn ($T_N = 100$ К). Всі вказані фази є антиферомагнітними і їх наявність у кристалах повинна приводити до особливостей на $1/\chi_{Mn}=f(T)$ при відповідних T_N . Але оскільки особливостей на $1/\chi_{Mn}=f(T)$ при вказаних температурах Нееля

T_N не спостерігали, то, напевно, ці фази у кристалах відсутні.

Тому для інтерпретації результатів скористаємось моделлю, обґрунтованою в [10,11,1] для $Hg_{1-x}Mn_xSe$ та $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-y}S_y$. З цієї моделі витікає, що в $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-y}S_y$ можуть утворюватись кластери з атомів Mn, які займають близькорозташовані вузли в підґратці ртуті. У цих кластерах, що відповідають вказаним фазам, антиферомагнітна взаємодія проявляється слабше або сильніше в залежності від розмірів кластерів і температури. Зі збільшенням розмірів кластерів параметри θ і T_c , які їх характеризують, будуть зростати, наближаючись до параметрів фаз: MnS_2 , $MnTe_2$, MnS , $MnTe$, Mn , що відповідають даним кластерам, а при виділенні цих фаз збіжуться з ними.

Із таблиці 1 видно збільшення значень θ з ростом вмісту Mn, яке вказує на збільшення розмірів кластерів з ростом x , але значення θ і T_c для всіх досліджених зразків не досягають значень θ і T_N ні для однієї із можливих фаз, що може свідчити про відсутність у зразках включень других фаз.

Отже, за особливості на залежностях $1/\chi_{Mn}=f(T)$ відповідають кластери різних типів і розмірів. Як видно з таблиці 1 високотемпературні злами на залежностях $1/\chi_{Mn}=f(T)$ знаходяться при таких $T=T_c$, при яких всі можливі включення фаз (а тим більше відповідні їм кластери), крім $MnTe$, перебувають в парамагнітному стані і не можуть приводити до зламів на залежностях $1/\chi_{Mn}=f(T)$. Отже, ці злами на $1/\chi_{Mn}=f(T)$ зумовлені переходами при $T=T_c$ із магнітопорядкованого у парамагнітний стан кластерів типу Mn-Te-Mn-Te та змішаних типу Mn-Te-Mn-S різних розмірів, в яких непряма обмінна взаємодія антиферомагнітного характеру здійснюється між атомами Mn через атоми Te і S.

Низькотемпературні злами на $1/\chi_{Mn}=f(T)$ (таблиця 1) спричинені переходом у парамагнітний стан кластерів різних типів Mn-Te-Mn-Te, Mn-Te-Mn-S (менших розмірів, ніж розглянуті вище) та Mn-S-Mn-S.

Свідченням того, що при $T=T_c$ дійсно відбувається перехід кластерів із антиферомагнітного в парамагнітний стан, є збільшення μ_{ef} з ростом температури (таблиця 1).

Обмінна взаємодія між атомами Mn і магнітне впорядкування всередині кластерів Mn-S-Mn-S,

Таблиця 1. Магнітні параметри зразків $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-y}S_y$.

№ зразка	x	y	θ , К	μ_B , μ_B	T_c , К	Дослідження зразка в процесі
1	0,06	0,01	-48	5,81	133	охолодження
			-114	6,78		
			-16	5,57		
2	0,08	0,01	-24	5,07	115	охолодження
			-72	5,88		
3	0,09	0,01	-39	5,22	127	нагрівання
			-79	5,83		
4	0,09	0,01	-40	5,28	115	нагрівання
			-70	5,78		
			-96	6,06	185	охолодження
			-55	5,59		
5	0,09	0,01	-83	5,90	137	охолодження
			-33	4,79		
			-86	5,48		
			-43	4,34	202	нагрівання
			-18	4,50		
6	0,10	0,01	-83	5,37	133	нагрівання
			-138	5,87		
			-58	5,57		
7	0,14	0,01	-88	5,93	166	нагрівання
			-79	5,28		
			-150	6,15		
			-7	4,87	142	охолодження
					252	

Mn-Te-Mn-S та Mn-Te-Mn-Te в інтервалі $T \approx 77 \div 300$ К зумовлюють і температурний гістерезис χ кристалів $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-y}S_y$ (рис.2) (аналогічно $Hg_{1-x}Mn_xSe$ [12]).

У [13] у рамках високотемпературного наближення ($k_B T \gg E_A$, де E_A – енергія обмінної взаємодії між атомами, які володіють власними магнітними моментами) одержано вираз для величини парамагнітної температури Кюрі θ :

$$\theta(x) = -\frac{2}{3} x S(S+1) \sum_p J_p \frac{z_p}{k_B} = \theta_0 x, \quad (4)$$

де J_p – інтеграл обмінної взаємодії для пари сусідів, k_B – постійна Больцмана, z_p – число катіонних станів у p – координаційній сфері, а $S=5/2$ для атомів Mn. Константа θ_0 відповідає граничній величині $\theta(x)$ для гіпотетичного магнітного напівпровідника з $x=1$ і структурою напівпровідників типу $A^{II}B^{VI}$.

Цей вираз дозволяє визначити величину обмінного інтеграла J_1 пари сусідів (пари атомів Mn у випадку $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-y}S_y$) в першій координаційній сфері ($z=12$):

$$\frac{J_1}{k_B} = \frac{3}{2} \frac{\theta_0}{zS(S+1)}. \quad (5)$$

Екстраполяція до нуля усереднених в області

високих температур залежностей $1/\chi_{Mn} = f(T)$, які описуються законом Кюрі-Вейсса, дає значення θ для зразка із заданим складом "x" і "y".

Експериментальна залежність $\theta(x)$, одержана для $y=0,01$ – пряма лінія (рис.3). Екстраполяція цієї залежності до $x=1$ дає $\theta_0 = -650$ К.

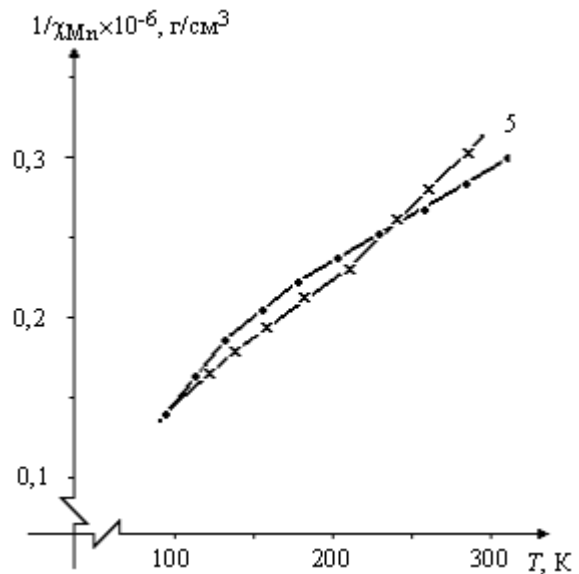


Рис.2. Температурний гістерезис $1/\chi_{Mn}$ для ($x=0,09$, $y=0,01$) $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-y}S_y$: хрестики – охолодження зразка від 300 до 77 К, темні кружки – нагрівання зразка від 77 до 300 К.

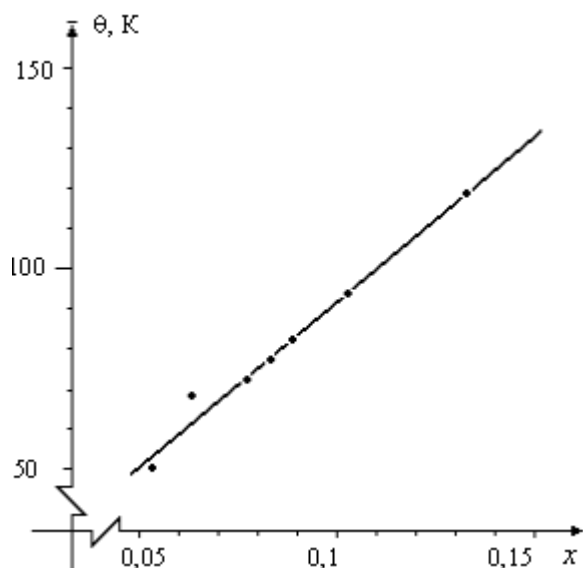


Рис.3. Залежність парамагнітної температури Кюрі від вмісту марганцю в зразках $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-y}S_y$ ($y=0,01$).

Отримане значення θ_0 дозволяє визначити величину обмінного інтеграла $J_1/k_B = -9,3$ К.

Величина обмінного інтеграла (як "усереднена" величина пар Mn-S-Mn, Mn-Te-Mn) у кристалах $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-y}S_y$ ($y=0,01$) більша порівняно з кристалами $Hg_{1-x}Mn_xTe$, в яких мають місце лише пари Mn-Te-Mn, що характеризуються меншим за величиною $J_1/k_B = -7,15$ К порівняно з парами Mn-S-Mn [14,15].

Непропорційно велике збільшення θ_0 для $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-y}S_y$ ($y=0,01$) ($\theta_0 = -650$ К) порівняно з $Hg_{1-x}Mn_xTe$ ($\theta_0 = -505$ К [14]) можна пояснити утворенням в кристалі $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-y}S_y$ кластерів великих розмірів типу Mn-S-Mn-S та Mn-Te-Mn-S, що пов'язано з малою розчинністю в системі MnTe-MnS [8] (для $Hg_{1-x}Mn_xS$ [15] як і для MnS зі структурою сфалериту $\theta_0 \approx -(950-980$ К)).

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Гавалешко Н.П., Мар'янчук П.Д., Падалко А.М. Особенности магнитной восприимчивости монокристаллов $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-y}Se_y$ // Изв. вузов. Физика. - 1991. - **34**, №4. - С.60-62.
2. Гавалешко Н.П., Мар'янчук П.Д., Падалко А.М. Влияние термообработки на кластерную и дефектную подсистемы кристаллов $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-y}Se_y$ // Изв. вузов. Физика. - 1993. - **36**, №5. - С.48-51.
3. Мар'янчук П.Д., Падалко А.М. Вплив температури магнітного поля та термообробки на кінетичні коефіцієнти кристалів $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-y}Se_y$ // УФЖ. - 1993. - **38**, №10. - С.1554-1558.
4. Крылов К.Р., Леринман Н.К., Пономарёв А.И., и др. Магнитная восприимчивость и магнитные свойства полумономагнитного полупроводника $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-y}Se_y$ // ФТП. - 1994. - **28**, №8. - С.1382-1392.
5. Кульбачинский В.А., Мар'янчук П.Д., Чурилов И.А. Электрические и магнитные свойства полумономагнитных полупроводников $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-y}Se_y$ // ФТП. - 1995. - **29**, №11. - С.2007-2014.
6. Кульбачинский В.А., Чурилов И.А., Мар'янчук П.Д., Лукин Р.А. Гальваномагнитные свойства полумономагнитных полупроводников $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-y}Se_y$ // ЖЭТФ. - 1997. - **112**, вып.5(11). - С.1809-1815.
7. Мар'янчук П.Д., Цеханський В.Д. Залежність параметрів обмінної взаємодії від складу твердих розчинів $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-y}Se_y$ // Науковий вісник ЧДУ. Вип.50: Фізика. - Чернівці: ЧДУ. - 1999. - С.61-62.
8. Твёрдые растворы в полупроводниковых системах: Справочник. - М.: Наука, 1978.
9. Томашик В.Н., Грыцив В.И. Диаграммы состояния систем на основе полупроводниковых соединений $A^{IV}B^{VI}$. - Киев: Наук. думка, 1982.
10. Мар'янчук П.Д. О природе кластеров в кристаллах $Mn_xHg_{1-x}Se_y$ // Изв. вузов СССР. Физика. - 1984. - **27**, №1. - С.122-124.
11. Мар'янчук П.Д., Гавалешко Н.П. Неупорядоченные твердые растворы $Mn_xHg_{1-x}Se$ // Изв. АН СССР. Неорган. матер. - 1987. - **23**, №8. - С.1271-1274.
12. Мар'янчук П.Д. Температурний гістерезис магнітної сприйнятливості напівмагнітних напівпровідників // УФЖ. - 1993. - **38**, №10. - С.1551-1553.
13. Spalek J., Lewicki F., Tarnawski Z., Furdyna J.K., Galazka R.R., Obuszko Z. Magnetitic susceptibility of semimagnetic semiconductors: the high-temperature regime and role of superexchange // Phys. Rev B. - 1986. - **33**, №5. - P.3407-3418.
14. Furdyna J.K. Deluted magnetic semiconductors // J. Appl. Phys. - 1988. - **64**, №5. - P.R29-R64.
15. Pajaczkowska A., Pauthenet R. Magnetic studies of $Hg_{1-x}Mn_xS$ and $Hg_{1-x}Mn_xSe$ solid solutions // J. of Magnetism and Magnetic Materials. - 1979. - №10. - P.84-86.