## © 2004р. П.Д. Мар'янчук, Е.В. Майструк, В.Д. Цеханський

Чернівецький національний університет ім. Ю.Федьковича, Чернівці

# КІНЕТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ЗОННІ ПАРАМЕТРИ КРИСТАЛІВ Hg<sub>1-x</sub> Mn<sub>x</sub>Te<sub>1-y</sub>S<sub>y</sub> ТА Hg<sub>1-x</sub> Mn<sub>x</sub>Se<sub>1-y</sub>S<sub>y</sub>

В інтервалі температур 77÷300 К та в інтервалі полів 0÷5 кЕ компенсаційним методом на постійному струмі досліджено кінетичні коефіцієнти кристалів напівпровідникових напівмагнітних твердих розчинів  $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-y}S_y$  та  $Hg_{1-x}Mn_xSe_{1-y}S_y$ . На основі експериментальних результатів визначено зонні параметри кристалів  $Hg_{1-x}Mn_xSe_{1-y}S_y$  (x=0,1, y=0,01).

Kinetic coefficients of semimagnetic semiconductor  $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-y}S_y$  and  $Hg_{1-x}Mn_xSe_{1-y}S_y$  solid solutions have been investigated in 77–300K interval and in magnetic field region of 0-5 kE by means of compensation method at direct current. On the basis of these experimental results band parameters of  $Hg_{1-x}Mn_xSe_{1-y}S_y$  (x=0,1, y=0,01) crystals have been.

#### Вступ

Комплексні дослідження напівмагнітних напівпровідникових твердих розчинів  $Hg_{1-x}Mn_xSe$  та  $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-y}Se_y$ , проведені нами в [1-10], вказують на їх оригінальні властивості, які обумовлені різними типами обмінних взаємодій. З огляду на це, було розширено діапазон досліджень, тобто одержано і досліджено тверді розчини, які містять сірку. Зміна вмісту S повинна впливати на обмінну взаємодію і властивості кристалів.

Літературні джерела вказують на можливість існування твердих розчинів  $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-y}S_y$ , та  $Hg_{1-x}Mn_xSe_{1-y}S_y$ . Тверді розчини  $Hg_{1-x}Mn_xSe_{1-y}S_y$ повинні існувати в досить широких областях складів ("x" і "y"), оскільки як у системі HgS– HgSe, так і в системі MnS–MnSe розчинність необмежена [11,12], а тверді розчини з марганцем, з яких утворюється  $Hg_{1-x}Mn_xSe_{1-y}S_y$ , існують при такому вмісті Mn:  $Hg_{1-x}Mn_xSe$  (0<x≤0,385) [12] та  $Hg_{1-x}Mn_xS$  (0<x≤0,375) [12].

Існування твердих розчинів  $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-y}Se_y$  – можливе, але мабуть у менш широких областях складів ("x" і "y"), порівняно з  $Hg_{1-x}Mn_xSe_{1-y}S_y$ , оскільки в системі HgS–HgTe розчинність майже необмежена [11,12], а в системі MnTe–MnS розчинність обмежена (7 мол.% на основі І і менше 1 мол.% на основі II) [10], не зважаючи на те, що марганцевмісні тверді розчини, з яких утворюється  $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-y}S_y$ , також мають широку область існування:  $Hg_{1-x}Mn_xTe$  (0<x≤0,35) [11] та  $Hg_{1-x}Mn_xS$  (0<x≤0,375) [12].

Твердий розчин  $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-y}S_y$ , а також  $Hg_{1-x}Mn_xSe_{1-y}S_y$ , 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 нескомпенсованим магнітним моментом дає можливість контролювати склад x та наявність у зразках включень другої фази магнітними методами, зокрема, за допомогою вимірів магнітної сприйнятливості кристалів.

Кристали Hg<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te<sub>1-y</sub>S<sub>y</sub> (0<x<0,15, y=0,01) та Hg<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Se<sub>1-y</sub>S<sub>y</sub> (0<x≤0,22, 0,01<y≤0,1) отримані нами методом Бріджмена. При виборі температури синтезу і вирощування зазначених кристалів користувалися діаграмами стану твердих розчинів, які входять до їх складу [12].

### Результати досліджень та їх обговорення

Кінетичні коефіцієнти кристалів напівпровідникових напівмагнітних твердих розчинів  $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-y}S_y$  та  $Hg_{1-x}Mn_xSe_{1-y}S_y$ , досліджено в інтервалі температур 77÷300 К та в інтервалі полів 0÷5 кЕ компенсаційним методом на постійному струмі. Одержані температурні і польові залежності кінетичних коефіцієнтів кристалів  $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-y}S_y$  та  $Hg_{1-x}Mn_xSe_{1-y}S_y$  наведено на рис.1-9.

Закономірності у зміні кінетичних коефіцієнтів зразків  $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-y}S_y$  та  $Hg_{1-x}Mn_xSe_{1-y}S_y$  з температурою дозволяють зробити припущення, що, в основному, на явища переносу в цих кристалах впливають вакансії у підгратці ртуті, міжвузловинна ртуть і вакансії у підгратці Te, Se або S. Відомо, що в халькогенідах ртуті і твердих розчинах на їх основі міжвузловинні атоми ртуті і вакансії в підгратці халькогену є донорами, а вакансії в підгратці Нg – акцепторами [6].

Одержані температурні залежності електропровідності  $\sigma$  для Hg<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te<sub>1-y</sub>S<sub>y</sub> (рис.1) мають напівпровідниковий характер. Температурні залежності коефіцієнта Холла  $R_H$  (рис.8) свідчать про те, що в зразках Hg<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te<sub>1-y</sub>S<sub>y</sub> у досліджуваному інтервалі температур присутні і беруть



Рис.1. Температурна залежність електропровідності в Hg<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te<sub>1-y</sub>S<sub>y</sub>: x=0,06, y=0,01 (1), x=0,09, y=0,01 (2), x=0,1, y=0,01 (3), x=0,14, y=0,01 (4).



Pric.2. Temperatypha sanewhitts enertyponposidhotti  $B Hg_{1-x}Mn_xSe_{1-y}S_y$ : x=0,05, y=0,1 (1), x=0,05, y=0,01 (2), x=0,1, y=0,01 (3).

участь в явищах переносу як дірки, так і електрони (тобто провідність зразків має змішаний характер). Інверсія знаку  $R_H$  для одних зразків і прямування до інверсії при низьких температурах (T<77К) для інших свідчить про те, що для



Рис.3. Залежність термо-ЕРС від температури для зразків  $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-y}S_y$ : *x*=0,06, *y*=0,01 (1), *x*=0,09, *y*=0,01 (2), *x*=0,10, *y*=0,01 (3), *x*=0,14, *y*=0,01 (4).





зразків  $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-y}S_y$  переважає *p*-тип провідності при низьких температурах, а при високих (*T*>77К) мають місце від'ємні значення  $R_H$ . Це можна пояснити збільшенням у зразках *p*-типу концентрації електронів при підвищенні температури, які мають рухливість набагато більшу, ніж рухливість дірок ( $\mu_n >> \mu_p$ ), що дозволяє при *p*>*n* отримати від'ємні значення  $R_H$ 

$$R_{H} = \frac{r(p\mu_{p}^{2} - n\mu_{n}^{2})}{e(p\mu_{p} + n\mu_{n})^{2}}.$$
 (1)

На відміну від  $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-y}S_y$  електропровідність кристалів  $Hg_{1-x}Mn_xSe_{1-y}S_y$  носить металічний характер, тобто зменшується з ростом температури (рис.2). Коефіцієнт Холла  $R_H = 1/(en)$ для кристалів  $Hg_{1-x}Mn_xSe_{1-y}S_y$  не залежить від температури (рис.9), що вказує на виродження електронів. Тому можна стверджувати, що температурна залежність електропровідності повністю визначається температурною залежністю рухливості електронів µ (рис.10).

Залежності 2, 3, 4 на рис.10 одержані за методикою описаною в [13] для Hg<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Se (x=0,1) з параметрами, які дуже близькі до параметрів Hg<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Se<sub>1-v</sub>S<sub>v</sub> (x=0,1, y=0,01). Тому цілком зрозуміло що в області низьких температур (Т~80 К), де повинно домінувати розсіювання електронів на п'єзоакустичних фононах, експериментальна крива  $R_H \times \sigma = f(T)$  для  $Hg_{1-x}Mn_xSe_{1-y}S_y$  (x=0,1, y= =0,01) (як і для Hg<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Se (x=0,1) в [13]) знаходиться між теоретичними залежностями Upz~T-1/2 (невироджений) та  $U_{pz} \sim T^{-1}$  (вироджений електронний газ) (рис.10) [15]. В області кімнатних температур експериментальна залежність U=f(T)добре узгоджується з теоретичною  $U_{\text{пол}} \sim T^{-2}$ , що відповідає домінуючому розсіянню електронів на полярних оптичних фононах [15] (при Т~300 К) (рис.10).

Термо-ЕРС для переважної більшості зразків  $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-y}S_y$  змінюється від  $\alpha>0$  (при 90К) до від'ємних значень (при 300К) (рис.3), що пов'язано із зростанням концентрації електронів при збільшенні температури. На відміну від цього, для кристалів  $Hg_{1-x}Mn_xSe_{1-y}S_y$  термо-ЕРС збільшується з ростом температури (рис.4) внаслідок зменшення виродження електронного газу (рівень Фермі з ростом *T* зменшується аналогічно як і в  $Hg_{1-x}Mn_xSe_{1-y}S_y$  в магнітному полі  $\Delta\alpha=\alpha(H)-\alpha(0)$  від температури наведено на рис.5.









Рис. 7. Залежність відносного магнітоопору від магнітного поля для  $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-y}S_y$ : x=0,06, y=0,01 (1), x=0,09, y=0,01 (2), x=0,10, y=0,01 (3).

Відносний магнітоопір  $\Delta \rho/\rho$ , досліджуваних зразків Hg<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te<sub>1-y</sub>S<sub>y</sub>, має чітко виражений максимум на температурній залежності (рис.6) і майже лінійно залежить від напруженості магнітного поля (рис.7). Для кристалів Hg<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Se<sub>1-y</sub>S<sub>y</sub>  $\Delta \rho/\rho$  сягає ~8% і зменшується з ростом температури, що можна пояснити зменшенням рухливості електронів при більших *T*. Із зростанням магнітного поля відносний магнітоопір зразків Hg<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Se<sub>1-y</sub>S<sub>y</sub> зростає як при кімнатній, так і при азотній температурі.



Рис.8. Температурна залежність коефіцієнта Холла зразків Hg<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te<sub>1-y</sub>S<sub>y</sub>: x=0,06, y=0,01 (1), x=0,09, y=0,01 (2), x=0,10, y=0,01 (3), x=0,14, y=0,01 (4).



Залежність  $R_H$  кристалів  $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-y}S_y$  від Hв інтервалі температур  $T=77\div300$  К і  $H\approx0\div5$  кЕ можна пояснити наявністю у зразках щонайменше двох типів носіїв заряду з різною рухливістю (аналогічно як для  $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-y}Se_y$  [6]).

Коефіцієнт Холла для досліджуваних кристалів  $Hg_{1-x}Mn_xSe_{1-y}S_y$  не залежить від величини магнітного поля, а термо-ЕРС від магнітного поля залежить слабо (рис.9).

Для дослідження зонних параметрів вибирали зразки  $Hg_{1-x}Mn_xSe_{1-y}S_y$  однакового складу x=0,1,y=0,01 (склад контролювався методом магнітної сприйнятливості), але з різною концентрацією електронів (*n* контролювалась на основі вимірів коефіцієнта Холла). На основі експериментальних залежностей кінетичних коефіцієнтів за методикою, описаною в [14,15], і формулою (2) була визначена ефективна маса електронів на рівні Фермі цих зразків  $Hg_{1-x}Mn_xSe_{1-y}S_y$ :

$$m_{\xi}^{*} = \frac{\alpha(0)(3\pi^{2}n)^{2/3}eh^{2}}{T(1+\gamma_{r})k_{\rm B}^{2}\pi^{2}}.$$
 (2)

Залежність  $m_{\xi}^*$  від концентрації n, побудована

в координатах 
$$\left[\left(\frac{m_{\xi}^{*}/m_{0}}{1-m_{\xi}^{*}/m_{0}}\right)^{2}, n^{2}/3\right]$$
 має ліній-

ний характер (рис.11) для  $Hg_{1-x}Mn_xSe_{1-y}S_y$ , що відповідає кейнівській моделі зони провідності, і дає можливість визначити такі зонні параметри:  $m_0^*$  – ефективну масу на дні зони провідності,  $E_g$  – ширину забороненої зони, P – матричний елемент міжзонної взаємодії. Значення  $m_0^*$  визначили шляхом екстраполяції залежності  $f(n^{2/3}) =$ 

$$\left(\frac{m_{\xi}^{*}/m_{0}}{1-m_{\xi}^{*}/m_{0}}\right)^{2}$$
 до *n*=0, а |*E*<sub>g</sub>| і *P* визначили за

формулою

$$\left(\frac{m_{\xi}^*/m_0}{1-m_{\xi}^*/m_0}\right)^2 = 325 \cdot 10^{-32} \frac{E_g^2}{P^4} + 8,27 \cdot 10^{-30} \frac{n^{2/3}}{P^2}, \quad (3)$$

де  $P^2$  знаходили як тангенс кута нахилу залежності  $f(n^{2/3})$ , а  $|E_g|$  через ефективну масу на дні зони провідності. Значення визначених зонних параметрів для  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}_{1-y}\text{S}_y$  (*x*=0,1, *y*=0,01) такі:  $m_0^*/m_0=0,009, E_g=0,16$  еВ, *P*=9·10<sup>-8</sup> еВ/см.



Рис.10. Температурна залежність рухливості електронів в  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}_{1-y}\text{S}_y$  (*x*=0,1, *y*=0,01): експериментальна (1),  $U_{pz} \sim T^{-1/2}$  (2),  $U_{pz} \sim T^{-1}$  (3),  $U_{\Pi \cap \Pi} \sim T^{-2}$  (4).



гис.11. Концентрацина залежність ефективної маси електронів на рівні Фермі для  $Hg_{1-x}Mn_xSe_{1-y}S_y$ . T=90 K, x=0,1, y=0,01.

Для того, щоб прослідкувати вплив сірки на зонні параметри кристалів, були досліджені температурні залежності ефективної маси електронів на рівні Фермі для зразків Hg<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Se<sub>1-y</sub>S<sub>y</sub> з однаковим вмістом Mn (*x*=0,05), але з різним вмістом S (при цьому концентрація електронів у зразках була однаковою *n*=1,5·10<sup>18</sup> см<sup>-3</sup>). Одержані залежності  $m_{\xi}^{*} = f(T)$  наведені на рис.12.

Для аналізу залежностей  $m_{\xi}^{*}(T)$ , крім фактора  $E_{g}(T)$ , необхідно враховувати зміну непараболічності зонного спектру зі складом і температурою [13]. Непароболічність зонного спектру – це будь-яке відхилення закону дисперсії E(k) від

квадратичної форми [3]. Під "змінною непараболічності зони" внаслідок дії температури або вмісту *х* розуміють зміну кривизни зони провідності і валентної зони, тобто виду закону дисперсії E(k). Це, в свою чергу, змінює густину станів в зонах, а значить, і положення рівня Фермі в зоні (при *n*=const), що впливає на величину  $m_{\varepsilon}^{*}$ .

Отже, знак  $d m_{\xi}^{*}/dT$  (для певного значення x) буде визначатися знаком  $dE_g/dT$  і впливом непараболічності зони провідності, що залежить від температури (при n=const). Збільшення непараболічності зони провідності при зміні T веде до зменшення густини станів у зоні, що при n=const в даному інтервалі температур приводить до збільшення рівня Фермі. Для непараболічного зонного спектра зайняття електронами станів з більшим E(k) супроводжується збільшенням їх ефективної маси. Отже, збільшення непараболічності зонного спектру призводить до зростання  $m_{\xi}^{*}$  а її зменшення – до зниження  $m_{\xi}^{*}$ .

На величину  $m_{\xi}^*$  при спаданні *T* впливають два конкуруючих фактори: зменшення  $E_g$  (аналогічно як в Hg<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Se [3]) приводить до зменшення  $m_{\xi}^*$ , а збільшення при цьому непараболічності зони провідності – до зростання  $m_{\xi}^*$ . Отже, зміна  $m_{\xi}^*$  визначається переважаючим із вказаних конкуруючих факторів [3].



На залежностях  $m_{\xi}^{*}(T)$  на рис.12, збільшення  $m_{\xi}^{*}$  з пониженням T в інтервалі 90÷190 К пояснюється переважанням фактору збільшення непараболічності зони провідності при пониженні T над фактором  $dE_g/dT>0$ , який повинен викликати в цьому випадку зменшення  $m_{\xi}^{*}$ . В інтервалі  $T=190\div300$  К  $dm_{\xi}^{*}/dT>0$  обумовлене переважанням впливу фактора  $dE_g/dT>0$ .

Отже зміна з температурою величини забороненої зони і непараболічності зонного спектру суттєво впливає на температурну залежність ефективної маси носіїв заряду на рівні Фермі.

На рис.12 видно, що в області низьких температур (90-190 К), де  $m_{\xi}^{*}$  визначається з більшою точністю, ефективна маса електронів на рівні Фермі у зразках  $Hg_{1-x}Mn_xSe_{1-y}S_y$  (x=0,05) слабо залежить від вмісту сірки в зразках (змінюється з складом "y" в межах похибки). Тому, важко щось сказати про вплив сірки в зразках

 $Hg_{1-x}Mn_xSe_{1-y}S_y$  на  $m_{\xi}^*$ .

## Висновки

1. Кристали  $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-y}S_y$  володіють змішаним типом провідності, електропровідність має напівпровідниковий характер, а термо-ЕРС для більшості зразків з ростом температури змінюється від додатних до від'ємних значень, що пов'язано із зростанням концентрації електронів і збільшенням їх внеску в термо-ЕРС.

2. Кристали  $Hg_{1-x}Mn_xSe_{1-y}S_y$  володіють *n*-типом провідності і коефіцієнт Холла не залежить від температури, що вказує на виродження електронного газу, а електропровідність зменшується з ростом температури..

3. Залежність ефективної маси електронів на рівні Фермі від їх концентрації вказує на непараболічність зони провідності в кристалах  $Hg_{1-x}Mn_xSe_{1-y}S_y$ . На основі цієї залежності визначено зонні параметри кристалів з x=0,1, y=0,01 при T=90 К:  $m_0^*/m_0=0,009, E_g=0,16$  еВ,  $P=9\cdot10^{-8}$  еВ/см.

4. Зміна вмісту сірки в  $Hg_{1-x}Mn_xSe_{1-y}S_y$  на значення ефективної маси електронів на рівні Фермі  $(m_{\xi}^*)$  впливає слабо.

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- Марьянчук П.Д. О природе кластеров в кристаллах Mn<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Se<sub>y</sub> // Изв. вузов. СССР Физика. – 1984. – 27, №1. – С.122–124.
- Марьянчук П.Д., Гавалешко Н.П., Неупорядоченные твердые растворы Mn<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Se// Изв. АН СССР. Неорган. матер. – 1987. – 23, №8. – С.1271–1274.
- 3. *Марьянчук П.Д. Гавалешко Н.П.* Влияние температуры на зонную структуру Mn<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Se // Изв. вузов. Физика. 1991. **34**, №4. С.40–44.
- Гавалешко Н.П., Марьянчук П.Д., Падалко А.М. Особенности магнитной восприимчивости монокристаллов Hg<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te<sub>1-y</sub>Se<sub>y</sub> // Изв. вузов. Физика. – 1991. – **34**, №4. – С.60-62.
- Гавалешко Н.П., Марьянчук П.Д., Падалко А.М Влияние термообработки на кластерную и дефектную подсистемы кристаллов Hg<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te<sub>1-y</sub>Se<sub>y</sub> // Изв. вузов. Физика. – 1993. – 36, №5. – С.48-51.
- Марьянчук П.Д., Падалко А.М. Вплив температури, магнітного поля та термообробки на кінетичні коефіцієнти кристалів Hg<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te<sub>1-y</sub>Se<sub>y</sub> // УФЖ. – 1993. – **38**, №10. – С.1554-1558.
- Крылов К.Р., Леринман Н.К., Пономарёв А.И., Сабирзянова Л.Д., Шелушинина Н.Г., Гавалешко Н.П., Марьянчук П.Д., Магнитная восприимчивость и гальваномагнитные свойства полумагнитного полупроводника Hg<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te<sub>1-y</sub>Se<sub>y</sub> // ФТП. – 1994. – 28, №8. – С.1382-1392.
- Кульбачинский В.А., Марьянчук П.Д., Чурилов И.А. Электрические и магнитные свойства полумагнитных полупроводников Hg<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te<sub>1-y</sub>Se<sub>y</sub> // ФТП. – 1995. – 29, №11. – С.2007-2014.
- Кульбачинский В.А., Чурилов И.А., Марьянчук П.Д., Лунин Р.А., Гальваномагнитные свойства полумагнитных полупроводников Hg<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te<sub>1-y</sub>Se<sub>y</sub> // ЖЭТФ. – 1997. – 112, вып.5(11). – С.1809-1815.
- 10. Мар'янчук П.Д., Цеханський В.Д. Залежність параметрів обмінної взаємодії від складу твердих розчинів Hg<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te<sub>1-y</sub>Se<sub>y</sub> // Науковий вісник ЧДУ. Вип. 50: Фізика. – Чернівці: ЧНУ, 1999. – С.61-62.
- Твёрдые растворы в полупроводниковых системах (справочник). – М.: Наука, 1978.
- Томашик В.Н., Грыцив В.И. Диаграммы состояния систем на основе полупроводниковых соединений А<sup>II</sup>В<sup>VI</sup>. – Киев: Наукова думка, 1982.
- Мар'янчук П.Д., Вплив температури на домінуючі механізми розсіювання в Hg<sub>1-х</sub>Mn<sub>x</sub>Se // Науковий вісник ЧНУ. Вип. 157:Фізика.Електроніка.– Чернівці: Рута. – 2003. – С.63–65.
- 14. Аскеров Б.М. Кинетические эффекты в полупроводниках. – Ленинград: Наука, 1970.
- 15. Аскеров Б.М. Электронные явления переноса в полупроводниках. М.: Наука, 1985.