

ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Fe}_y\text{Se}_{1-z}\text{S}_z$

В інтервалі температур $T=77\div 300$ К при $H\approx 0,5-5,5$ кЕ досліджено магнітні і кінетичні властивості, а також спектри пропускання і поглинання кристалів $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Fe}_y\text{Se}_{1-z}\text{S}_z$ ($0 < x \leq 0,1$, $y \leq 0,01$, $z \leq 0,1$). На основі експериментальних даних визначено зонні параметри і встановлено, що в досліджених кристалах домінує комбіноване розсіяння електронів на акустичних і полярних оптичних фонах, мають місце прямі міжзонні оптичні переходи, а заміщення частини атомів Mn атомами Fe при $x+y=0,1$, оскільки і заміщення частини атомів Se атомами S приводить до збільшення $E_g^{\text{оп}}$, причому $E_g^{\text{оп}}$ росте зі збільшенням вмісту Fe.

Magnetic, kinetic properties and also transmission, absorption spectrums of $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Fe}_y\text{Se}_{1-z}\text{S}_z$ ($0 < x \leq 0,1$, $y \leq 0,01$, $z \leq 0,1$) crystals in the interval of temperatures $T=77\div 300$ K with $H\approx 0,5-5,5$ kE were investigated. On the base of the experimental dates, band parameters were defined, it was determined, that in investigated crystals have prevailed combinative electron scattering on the acoustic and polar optic phonons, take place direct interband optic transitions, and the replacing of a part of the atoms Mn by atoms Fe with $x+y=0,1$ (as the replacing of a part of the atoms Se by atoms S) led to increase $E_g^{\text{оп}}$, $E_g^{\text{оп}}$ is increasing with the rise of contain Fe.

Постановка проблеми

В останні роки великий інтерес викликала нова група напівмагнітних напівпровідників, в яких магнітним іоном є не марганець, а залізо – $A^{II}_{1-x}\text{Fe}_x\text{B}^{\text{VI}}$. До цього часу всебічно вивчений тільки один, але, цілком імовірно, найбільш цікавий представник цієї групи – $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$.

Розчинність заліза в HgSe досягає $\approx 20\%$. Різні експериментальні дослідження продемонстрували, що більшість фізичних властивостей безщілинних напівпровідників (БН) HgFeSe визначаються положенням станів $\text{Fe}^{2+}(3d^6)$ відносно дна зони провідності. У відповідності з правилом Хунда рівень Fe^{2+} розташований вище за енергією, ніж рівень $\text{Mn}^{2+}(3d^5)$, який знаходиться глибоко у валентній зоні. Багато експериментальних даних вказують на те, що іони Fe^{2+} розміщуються у вузлах регулярної ґратки HgSe (домішки заміщення) і є нейтральними донорами, рівні яких розміщені у зоні провідності на відстані ≈ 230 меВ від її дна. Існування резонансного донорного рівня, зв'язаного з іонами Fe^{2+} , підтверджується рядом експериментальних фактів. При заміщенні частини атомів ртуті атомами Cd в HgFeSe віддалі між зонами Γ_8 і Γ_6 зменшується, і врешті-решт інверсна зонна структура перетворюється у пряму.

Неважко зрозуміти, що концентрація електронів n у БН $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Cd}_y\text{Se}$ з кількістю іонів заліза, достатнім для фіксації рівня Фермі, буде змінюватись при додаванні Cd. Справді, коли y росте, зменшується густина станів у зоні провідності через збільшення її кривизни поблизу точки Γ . Це приводить до зменшення кількості станів під рівнем Фермі, фіксованим на рівні Fe^{2+} , а отже, до зменшення n . Потім, коли y досягає значення при якому відкривається щілина, дно зони провідності починає підніматись відносно рівня Фермі, що викликає подальше зменшення n . Нарешті, дно зони провідності піднімається вище рівня Fe^{2+} і рівень Фермі попадає у щілину між зоною провідності Γ_6 і валентною зоною Γ_8 .

Описана ситуація відрізняється від випадку БН $\text{Hg}_{1-y}\text{Cd}_y\text{Se}$, де при легуванні Cd концентрація n залишається постійною, а енергія Фермі E_F змінюється у відповідності зі зміною щілини E_g та ефективної маси електронів. Отже, легована залізом система $\text{Hg}_{1-y}\text{Cd}_y\text{Se}$ дає можливість змінювати щілину E_g , не впливаючи при цьому на положення рівня Фермі.

Положення рівня заліза можна змінювати, заміщуючи частину іонів Se іонами Te. Таке зміщення E_{Fe} пов'язано з тим, що в кристалах

HgTe:Fe рівень заліза розташований не в зоні провідності. Чим більше Te в зразку, тим нижче резонансний рівень Fe [1].

Враховуючи вищенаведені результати, цікаво було простежити, як поводитиметься рівень Fe у твердих розчинах $Hg_{1-x-y}Mn_xFe_ySe_{1-z}S_z$, тобто при наявності ще однієї магнітної компоненти Mn та при заміщенні частини атомів Se атомами S.

Спектри поглинання і домінуючі механізми розсіяння у $Hg_{1-x-y}Mn_xFe_ySe_{1-z}S_z$

Дослідження спектрів пропускання (поглинання) кристалів напівмагнітних напівпровідникових твердих розчинів $Hg_{1-x}Mn_xSe_{1-z}S_z$ та $Hg_{1-x-y}Mn_xFe_ySe_{1-z}S_z$ ($0 < x \leq 0,1$, $y \leq 0,01$, $z \leq 0,1$), одержаних методом Бріджмена, проводили на спектрометрі ИКС-21 при $T \approx 300$ К. Кристали володіють *n*-типом провідності і концентрацією електронів $n \sim 10^{18} \text{см}^{-3}$.

Спектри пропускання перераховували у спектральні залежності коефіцієнта поглинання $\alpha=f(\lambda)$ за формулою (1) при коефіцієнтах пропускання t_1 і $t_2 < 10\%$:

$$\alpha = \frac{1}{d_2 - d_1} \ln \frac{I_1}{I_2}, \quad (1)$$

де I_2 та I_1 – інтенсивності пучка світла, який пройшов через зразок товщиною d_2 і d_1 після повторного шліфування і полірування відповідно, або за формулою (2) при коефіцієнті відбивання $R \sim 30\%$ в області зміни прозорості від $(1-R)/(1+R)$ до 10% :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(1-R)^2}{2t} + \sqrt{\frac{(1-R)^4}{4t^2} + R^2} \right]. \quad (2)$$

На основі залежностей $\alpha=f(\lambda)$ одержана залежність $\lg\alpha=f(\lg\lambda)$ (рис.1,2). За тангенсом кута нахилу довгохвильової ділянки залежності $\lg\alpha=f(\lg\lambda)$, зумовленої поглинанням електромагнітних хвиль вільними носіями заряду, визначили показник степеня r , який характеризує домінуючі механізми розсіяння, оскільки $r \sim \lg\alpha/\lg\lambda$.

Класична теорія моделі ідеального електронного газу Друде-Лоренца дає формулу для коефіцієнта оптичного поглинання вільними носіями заряду:

$$\alpha(\lambda) = \frac{Ne^2\lambda^2}{m^* 8\pi^2 nc^3 \tau(k)}, \quad (3)$$

де N – концентрація носіїв, λ – довжина хвилі фотонів, що поглинаються, m^* – ефективна маса носіїв заряду, n – показник заломлення світла

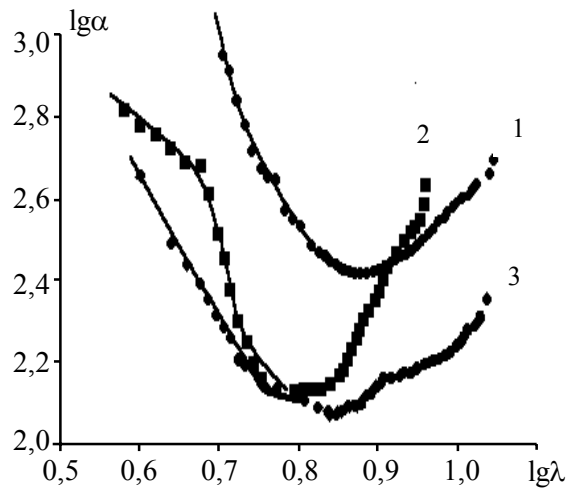


Рис. 1. Залежність $\lg\alpha$ від $\lg\lambda$ для $Hg_{1-x}Mn_xSe_{1-z}S_z$, де α [см^{-1}], λ [$\mu\text{м}$], $T \approx 300$ К, концентрація електронів $n \sim 10^{18} \text{см}^{-3}$. $x=0,05$, $z=0,1$, $r=1,9$ (1), $x=0,05$, $z=0,01$, $r=2,5$ (2), $x=0,1$, $z=0,01$, $r=1,7$ (3)

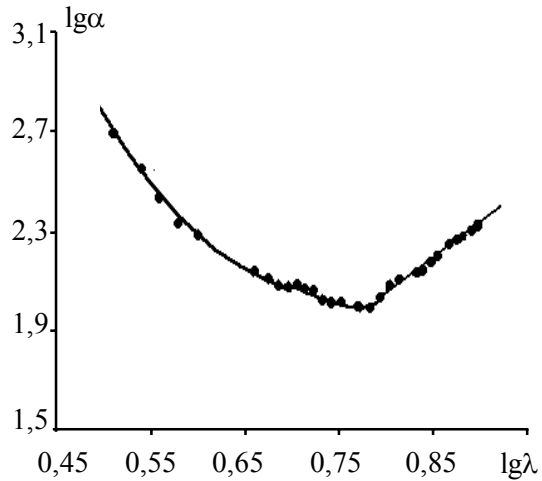


Рис. 2. Залежність $\lg\alpha$ від $\lg\lambda$ для $Hg_{1-x-y}Mn_xFeySe$ ($x=0,095$, $y=0,005$), де α [см^{-1}], λ [$\mu\text{м}$], $T \approx 300$ К, концентрація електронів $n \approx 3 \cdot 10^{18} \text{см}^{-3}$.

всередині кристала, c – швидкість світла, $\tau(k)$ – час релаксації носіїв заряду, який визначається діючими механізмами розсіяння. Із цієї формули випливає, що поглинання вільними носіями заряду росте як квадрат довжини хвилі фотонів, які поглинаються, що відповідає обернено пропорційній залежності від квадрату частоти. Більш строге квантово-механічне врахування конкретних механізмів розсіяння дає такі залежності коефіцієнта поглинання вільними носіями від довжини хвилі фотонів, що поглинаються [2]: $\alpha(\lambda) \sim \lambda^{3/2}$ – для розсіяння на акустичних фононах; $\alpha(\lambda) \sim \lambda^{5/2}$ – для розсіяння на оптичних фононах; $\alpha(\lambda) \sim \lambda^3$, або $\lambda^{7/2}$ при розсіянні на іонах домішок. В загальному випадку реалізуються всі механізми розсіяння і коефіцієнт поглинання є сумою:

$$\alpha(\lambda) = \sum \alpha_i(\lambda) = C_1\lambda^{3/2} + C_2\lambda^{5/2} + C_3\lambda^{7/2}.$$

В залежності від концентрації домішок, температури і переважаючого типу коливань ґратки той чи інший механізм розсіяння буде домінувати.

Значення параметра r для різних складів досліджених твердих розчинів наведені у таблицях 1, 2. Із таблиць випливає, що параметр $1,7 \leq r \leq 2,5$, що відповідає домінуванню комбінованого розсіяння електронів на акустичних і полярних оптичних фонах (на останніх при $T > \theta_D \sim 225$ K).

Таблиця 1. Параметри зразків $Hg_{1-x}Mn_xSe_{1-z}S_z$ (товщина зразків $d \sim 150$ мкм)

x	z	$E_g^{оп}$, eВ	r
0,1	0,01	0,25	1,7
0,05	0,01	0,22	2,5
0,05	0,1	0,22	1,9

Таблиця 2. Параметри зразків $Hg_{1-x-y}Mn_xFe_ySe_{1-z}S_z$ (товщина зразків $d \sim 140$ мкм)

x	y	z	$E_g^{оп}$, eВ	r
0,09	0,01	0,01	0,34	1,7
0,09	0,01	0	0,33	2,1
0,095	0,005	0	0,32	2,5
0,099	0,001	0	0,31	2,2

Залежність ширини оптичної забороненої зони від складу розчину $Hg_{1-x-y}Mn_xFe_ySe_{1-z}S_z$

Наявність прямолінійної ділянки на залежностях $\alpha^2 = f(\hbar\omega)$ (рис.3,4) вказує на те, що в досліджених кристалах мають місце прямі дозволені міжзонні оптичні переходи. Екстраполяцією лінійних ділянок залежностей $\alpha^2 = f(\hbar\omega)$ до $\alpha^2 = 0$ одержали значення величини оптичної забороненої зони $E_g^{оп}$ для різних складів твердих розчинів при $T \sim 300$ K (див. таблиці 1, 2).

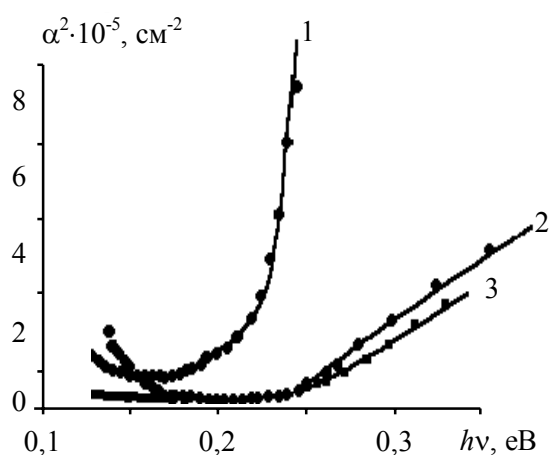


Рис. 3. Спектральна залежність α^2 для твердого розчину $Hg_{1-x}Mn_xSe_{1-z}S_z$ ($T \sim 300$ K). $x=0,05, z=0,1$, $E_g^{оп} = 0,22$ eВ (1), $x=0,05, z=0,01$, $E_g^{оп} = 0,22$ eВ (2), $x=0,1, z=0,01$, $E_g^{оп} = 0,25$ eВ (3)

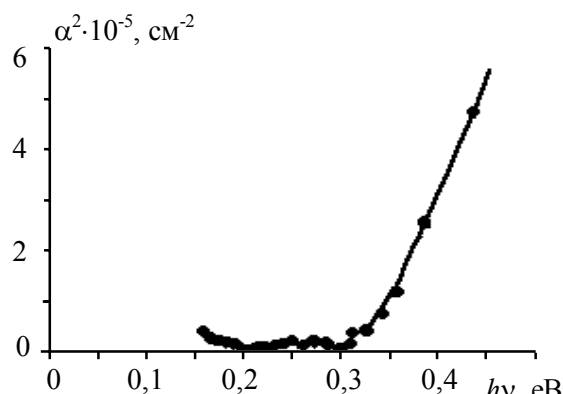


Рис. 4. Спектральна залежність α^2 для твердого розчину $Hg_{1-x-y}Mn_xFe_ySe$ ($x=0,095, y=0,005$), $T \sim 300$ K, $E_g^{оп} = 0,32$ eВ

Невелика різниця між значеннями $E_g^{оп}$ для $Hg_{1-x}Mn_xSe_{1-z}S_z$ $x=0,05$ і $x=0,1$ (табл. 1) пояснюється тим, що рівень Фермі, на який здійснюються переходи електронів із валентної зони, у зоні провідності для $x=0,05$ розташовується вище за енергією у порівнянні з $x=0,1$ ($E_F(x=0,05) > E_F(x=0,1)$). Це зумовлено тим, що для $x=0,05$ зонний спектр більш відрізняється від параболічного порівняно з $x=0,1$ (густина станів у зоні провідності менша).

Отже, при приблизно однаковій концентрації електронів у зразках з $x=0,05$ і $x=0,1$ рівень Фермі у зразку з $x=0,05$ буде розташований вище по енергії у зоні провідності, що веде до збільшення $E_g^{оп}$, оскільки електрони з валентної зони під дією квантів електромагнітного випромінювання переходять на рівні у зоні провідності, які не зайняті електронами, тобто знаходяться біля рівня Фермі.

Цікавими властивостями володіють кристали $Hg_{1-x-y}Mn_xFe_ySe_{1-z}S_z$, які містять атоми заліза. Оскільки такі кристали для $(x+y=0,1)$ володіють близькими за значеннями зонними та іншими параметрами, внаслідок чого криві накладаються одна на одну, ми приводимо залежності (як типові) тільки для $Hg_{1-x-y}Mn_xFe_ySe$ ($x=0,095, y=0,005$). Магнітна сприйнятливості досліджуваних зразків на рис.5 має вигляд характерний для парамагнетиків, тобто зростає з пониженням температури внаслідок зменшення розорієнтовуючої дії теплових коливань атомів кристалічної ґратки на магнітні моменти атомів Mn і Fe.

Залежність $\chi_{Mn,Fe}^{-1} = f(T)$ (рис.6) складається з двох прямолінійних ділянок різного нахилу, подібно до $Hg_{1-x}Mn_xSe$, причому парамагнітні температури θ , одержані екстраполяцією цих

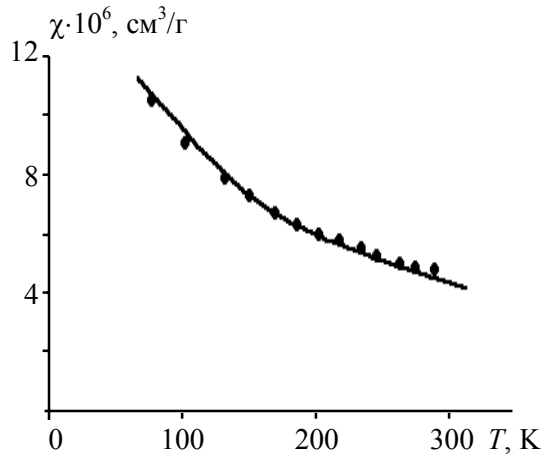


Рис. 5. Температурна залежність магнітної сприйнятливості $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Fe}_y\text{Se}$ ($x=0,095$, $y=0,005$), $H=5$ кЕ

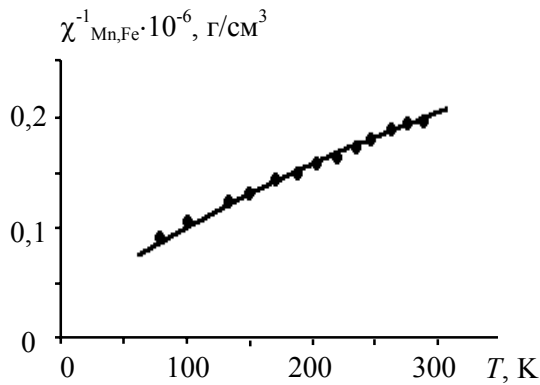


Рис. 6. Температурна залежність $\chi_{\text{Mn,Fe}}^{-1}$ $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Fe}_y\text{Se}$ ($x=0,095$, $y=0,005$), $H=5$ кЕ

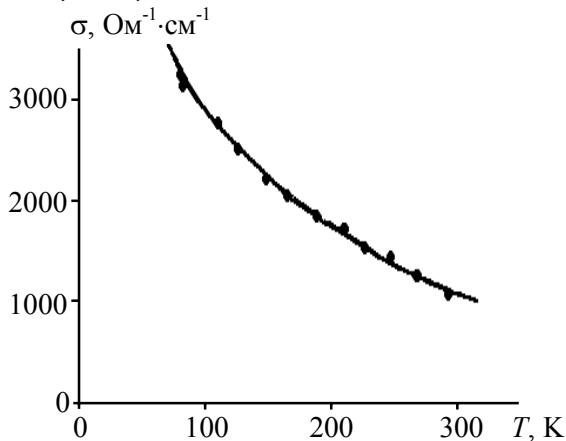


Рис. 7. Температурна залежність електропровідності $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Fe}_y\text{Se}$ ($x=0,095$, $y=0,005$), концентрація електронів $n \approx 3 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$

ділянок до $\chi_{\text{Mn,Fe}}^{-1} = 0$, – від'ємні, що вказує на переважання обмінної взаємодії антиферомагнітного характеру. Це пояснюється тим, що вміст Mn у кристалах набагато більший, ніж вміст Fe ($0,09 \leq x \leq 0,099$, $0,001 \leq y \leq 0,1$). Польова залежність магнітної сприйнятливості підтверджує наявність

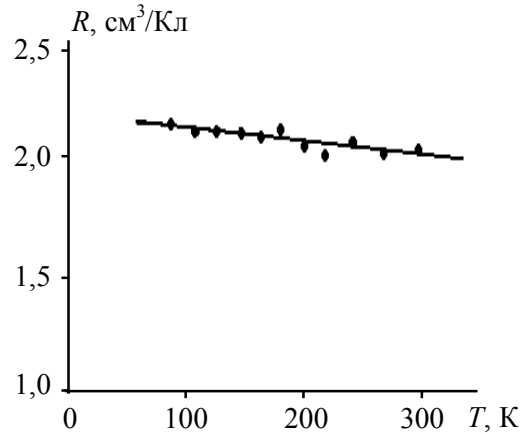


Рис. 8. Температурна залежність коефіцієнта Холла для $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Fe}_y\text{Se}$ ($x=0,095$, $y=0,005$), $H=5,5$ кЕ

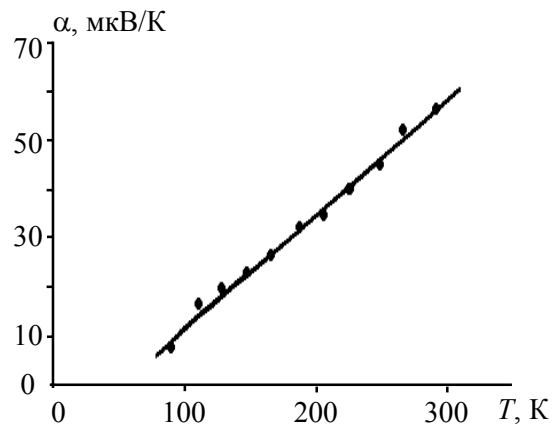


Рис. 9. Температурна залежність термо е.р.с у $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Fe}_y\text{Se}$ ($x=0,095$, $y=0,005$), концентрація електронів $n \approx 3 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$

атомів заліза у кристалах. Електропровідність σ досліджуваних зразків має металічний характер (рис.7), тобто зменшується з ростом температури внаслідок розсіяння електронів на фонах.

Коефіцієнт Холла R_H від температури майже не залежить (рис.8), що вказує на виродження електронного газу.

Збільшення термо е.р.с α з ростом температури (рис.9) зумовлене частковим зняттям виродження електронного газу при рості T .

Із оптичних досліджень встановлено, що заміщення частини атомів марганцю атомами заліза у кристалах $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Fe}_y\text{Se}_{1-z}\text{S}_z$ ($x+y=0,1$, $z=0,01$) приводить до збільшення $E_g^{\text{оп}} = 0,34 \text{eV}$ (таблиця 2)

порівняно з $E_g^{\text{оп}} = 0,25 \text{eV}$ для $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}_{1-z}\text{S}_z$ ($x=0,1$, $z=0,01$) (таблиця 1). Це може бути спричинене тим, що у марганцевмісних кристалах $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Fe}_y\text{Se}_{1-z}\text{S}_z$ рівень Fe, біля якого фіксується рівень Фермі, знаходиться вище у зоні провідності порівняно з $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$. Крім того

$E_g^{\text{оп}}$ росте зі збільшенням вмісту Fe у кристалах $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Fe}_y\text{Se}$ (таблиця 2), що може бути пов'язане з розщепленням рівнів Fe у більш широку підзону при збільшенні їх кількості. До збільшення $E_g^{\text{оп}}$ приводить також заміщення частини атомів селену атомами сірки для кристалів ($x=0,09$, $y=0,01$) (таблиця 2). Очевидно, сірка сильніше, ніж селен, зміщує рівні Fe вгору за енергією у зоні провідності.

Підтвердженням вищенаведеному можуть бути параметри, одержані на основі досліджень магнітної сприйнятливості та кінетичних коефіцієнтів. Розглянемо це на прикладі кристалів $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Fe}_y\text{Se}$ ($x=0,095$, $y=0,005$). На основі залежностей $\chi_{\text{Mn,Fe}}^{-1}=f(T)$ оцінено вміст магнітних домішок Mn і Fe у кристалі з $(x+y \approx 0,1)$. Він практично збігся з вмістом $(x+y)$ завантаженим в ампулу, оскільки зразок для досліджень вирізали зсередини зливка.

Враховуючи те, що $(x+y \approx 0,1)$ і вміст Fe малий порівняно з Mn, для побудови можливої схеми зонної структури $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Fe}_y\text{Se}$ ($x=0,095$, $y=0,005$) використаємо деякі зонні параметри кристалів $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ ($x \approx 0,1$) при $T \approx 300$ К, зокрема: ширина забороненої зони $E_g=0,185$ еВ [3] (енергетична відстань між рівнями Γ_6 і Γ_8); ефективна маса електрона на дні зони провідності $m_0^*/m_0=0,022$.

Використовуючи виміряні σ , R_H , $\alpha(0)$, $\alpha(H)$, за формулою [4]:

$$m_{\xi}^* = \frac{\alpha(0) (3\pi^2 n)^{2/3} e \hbar^2}{T \cdot (1 + \gamma_r) k_B^2 \pi^2} \quad (5)$$

знаходимо ефективну масу електронів на рівні Фермі.

При цьому концентрацію електронів визначали за виразом [5, 6]:

$$n = \frac{1}{eR_H}, \quad (6)$$

$$\text{де } R_H = \frac{v c}{\sigma H}, \quad \gamma_r = - \frac{\frac{\Delta\alpha}{\alpha(0)}}{\frac{\Delta\alpha}{\alpha(0)} + \frac{v^2}{1 + v^2}}$$

Провівши відповідні розрахунки одержали, що $m_{\xi}^*/m_0=0,048$.

Використовуючи формулу

$$E_F = \frac{E_g}{2} \left(\frac{m_{\xi}^*}{m_0} - 1 \right), \quad (7)$$

одержали $E_F=0,105$ еВ.

Оскільки електрони з валентної зони важких дірок під дією квантів електромагнітного випромінювання переходять на рівні, які знаходяться вище рівня Фермі (E_g+E_F), а точніше на рівні, які лежить вище підзони, утвореної рівнями Fe – $E_g^{\text{оп}}$ (бо ці рівні теж заповнені електронами), то різниця ($E_g^{\text{оп}} - E_g - E_F$) буде відповідати енергетичній ширині підзони утвореної рівнями Fe – ΔE_{Fe} у деякому наближенні, адже наразі невідомо чи рівень Фермі знаходиться у підзоні заліза, чи під цією зоною –

$$\Delta E_{\text{Fe}} = E_g^{\text{оп}} - E_g - E_F = 0,03 \text{ еВ}.$$

З врахуванням наведених енергетичних параметрів схема зонної структури для кристалів $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Fe}_y\text{Se}$ буде мати вигляд рис. 10.

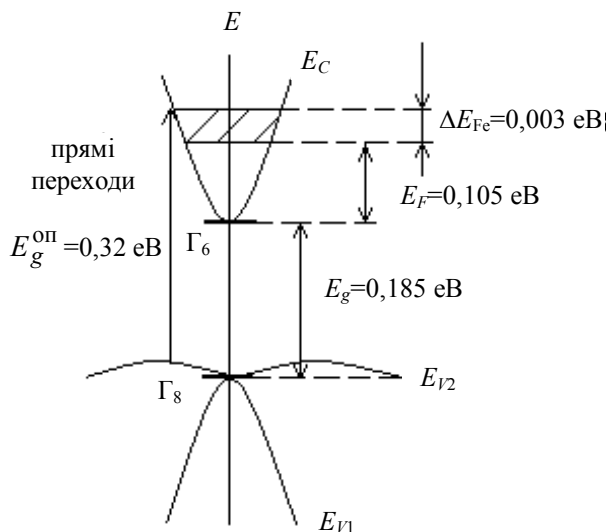


Рис. 10. Схема зонної структури та енергетичні параметри для $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Fe}_y\text{Se}$ ($x=0,095$, $y=0,005$) при $T \approx 300$ К. (E_C – зона провідності, E_{V1} – зона легких дірок, E_{V2} – зона важких дірок)

Висновки

1. На основі оптичних досліджень встановлено, що в кристалах $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Fe}_y\text{Se}_{1-z}\text{S}_z$ при $T \approx 300$ К домінує комбіноване розсіяння електронів на акустичних і поляричних оптичних фонах.

2. Дослідження оптичних властивостей кристалів $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Fe}_y\text{Se}_{1-z}\text{S}_z$ показали, що тут мають місце прямі міжзонні оптичні переходи.

3. Невелика різниця між значеннями $E_g^{оп}$ для $Hg_{1-x}Mn_xSe_{1-z}S_z$ ($x=0,05$ і $x=0,1$) пояснюється тим, що зонний спектр для $x=0,05$ більш відхиляється від параболічного (густина станів в зоні провідності менша), внаслідок чого рівень Фермі, на який здійснюються переходи з валентної зони, у зоні провідності розташовується вище за енергією, порівняно з $x=0,1$.

4. Заміщення частини атомів Mn атомами Fe при $x+y=0,1$, оскільки й заміщення частини атомів Se атомами S, приводить до збільшення $E_g^{оп}$, причому $E_g^{оп}$ росте зі збільшенням вмісту Fe.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Цидильковский И.М. Бесщелевые полумагнитные полупроводники HgFeSe // ФТП. – 1990. – **24**, вып.4. – С.593-609.
2. Горбачев В.В., Спицына Л.Г. Физика полупроводников и металлов. – М.: Металлургия, 1976.
3. Мар'янчук П.Д., Гавалешко Н.П. Влияние температуры на зонную структуру $Mn_xHg_{1-x}Se$ // Изв. вузов. Физика. – 1991. – **34**, №4. – С.40-44.
4. Мар'янчук П.Д. Температурная зависимость эффективной массы электронов в кристаллах $Mn_xHg_{1-x}Se$ // Изв. вузов СССР. Физика. – 1984. – **27**, №2. – С.95-96.
5. Аскеров Б.М. Кинетические эффекты в полупроводниках. – Ленинград: Наука, 1970.
6. Аскеров Б.М. Электронные явления переноса в полупроводниках. – М.: Наука, 1985.