

П.Д. Мар'янчук, Д.П. Козярський, Е.В. Майструк
**Фізичні властивості кристалів $(3\text{HgSe})_{1-x}(\text{Al}_2\text{Se}_3)_x$,
легованих марганцем**

*Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,
вул. М. Коцюбинського, 2, Чернівці, 58012, (037)22-4-68-77, p.maryanchuk@chnu.edu.ua*

Дослідження кінетичних коефіцієнтів кристалів $(3\text{HgSe})_{1-x}(\text{Al}_2\text{Se}_3)_x$ (легованих марганцем) проведені в інтервалі $T = 77 - 300 \text{ K}$ і $H = 0,5 - 5 \text{ кЕ}$ до і після термообробки зразків в парах компонент. До термообробки коефіцієнт Холла (R_H) в досліджуваних кристалах не залежить від температури, електропровідність (σ) кристалів має металічний характер, термо-ерс (α) збільшується з ростом температури. Термообробка зразків в парах компонент приводить до зміни концентрації електронів.

Магнітна сприйнятливість (χ) кристалів $(3\text{HgSe})_{1-x}(\text{Al}_2\text{Se}_3)_x$ (легованих марганцем) досліджена в інтервалі температур $T = 77 - 300 \text{ K}$ при $H = 4 \text{ кЕ}$ методом Фарадея до і після термообробки зразків в парах компонент. Встановлено, що особливості χ обумовлені наявністю в кристалах кластерів типу Mn-Se-Mn-Se різних розмірів, в яких між атомами Mn через атоми халькогена здійснюється непряма обмінна взаємодія антиферомагнітного характеру, і атомами Mn з $3d^4$ і $3d^5$ електронною конфігурацією. Термообробка зразків в парах компонент приводить до зміни розмірів існуючих в кристалі кластерів і до зміни електронної конфігурації атомів Mn з $3d^4$ на $3d^5$.

Ключові слова: кристал, електропровідність, магнітна сприйнятливість, кластер.

Стаття поступила до редакції 12.01.2007; прийнята до друку 14.09.2007.

Вступ

Тверді розчини $(3\text{HgSe})_{1-x}(\text{Al}_2\text{Se}_3)_x$ [1] повинні бути дефектними напівпровідниками зі змінною, в залежності від складу шириною забороненої зони (E_g). Ці тверді розчини утворюються на основі безщільного напівпровідника HgSe і широко-зонного напівпровідника Al_2Se_3 ($E_g = 3,1 \text{ eV}$). Зміна зонної структури і ширини забороненої зони зі складом (x) дозволяють одержувати напівпровідники з різними властивостями і зонними параметрами, що визначатиме можливості практичного використання цих кристалів. Крім того тверді розчини $(3\text{HgSe})_{1-x}(\text{Al}_2\text{Se}_3)_x$ а також хімічна сполука HgAl_2Se_4 повинні бути (по аналогії з $(3\text{HgTe})_{1-x}(\text{In}_2\text{Te}_3)_x$ та HgIn_2Te_4) дефектними напівпровідниками, властивості яких слабо змінюються під впливом радіації. Це робить їх перспективними для використання в умовах підвищеної радіації в якості різних давачів (сенсорів) фізичних величин.

Легування твердих розчинів $(3\text{HgSe})_{1-x}(\text{Al}_2\text{Se}_3)_x$ $3d$ -елементами (які володіють власним магнітним моментом), переводить ці тверді розчини в клас напівмагнітних напівпровідників, які є надзвичайно цікавим об'єктом для фундаментальних досліджень і можуть використовуватись для створення приладів спінтроники.

I. Результати досліджень та їх обговорення

Кристали твердих розчинів $(3\text{HgSe})_{1-x}(\text{Al}_2\text{Se}_3)_x$ та $(3\text{HgSe})_{1-x}(\text{Al}_2\text{Se}_3)_x$ (легованих марганцем), одержані нами методом Бріджмена, володіють провідністю n -типу (концентрація електронів $n \sim (1-6) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$). Велика концентрація електронів в кристалах обумовлена тим, що атоми алюмінію, які заміщають атоми ртуті в підгратці ртуті, є донорами. Дослідження кінетичних коефіцієнтів кристалів проведені в інтервалі $T = 77 - 300 \text{ K}$ і $H = 0,5 - 5 \text{ кЕ}$. Коефіцієнт Холла (R_H) в досліджуваних кристалах не залежить від температури (рис. 1), що вказує на виродження електронного газу. Електропровідність (σ) кристалів має металічний характер (тобто зменшується з ростом температури) (рис. 2), що обумовлено зменшенням рухливості електронів (μ_n) при збільшенні T (рис. 3). Причому електропровідність зразків $(3\text{HgSe})_{1-x}(\text{Al}_2\text{Se}_3)_x$ (після їх термообробки у вакуумі) та зразків $(3\text{HgSe})_{1-x}(\text{Al}_2\text{Se}_3)_x$ (легованих марганцем) майже лінійно залежить від температури, що вказує на перспективність використання цих матеріалів в якості функціональних елементів напівпровіднико-

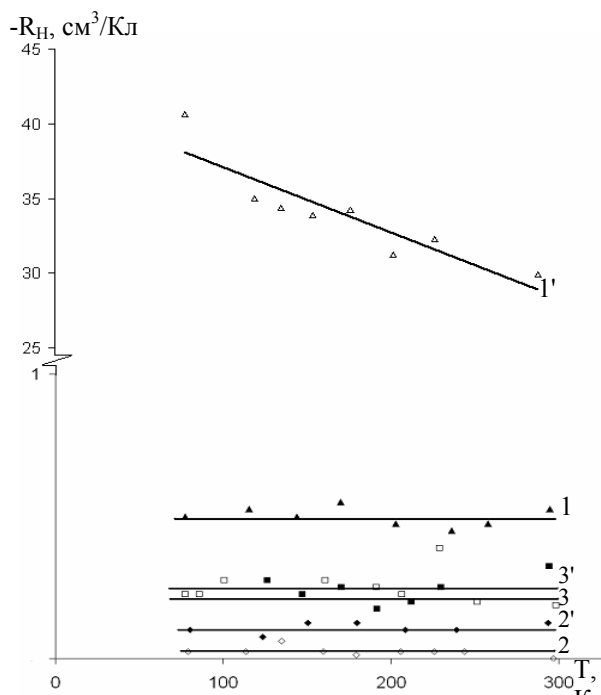


Рис. 1. Температурна залежність коефіцієнта Холла для кристалів $(3\text{HgSe})_{1-x}(\text{Al}_2\text{Se}_3)_x$ ($x=0,4$), легованих марганцем:

1 – до відпалу ($N_{\text{Mn}}=4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$); 1' – після відпалу в парах Se; 2 – до відпалу ($N_{\text{Mn}}=3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$); 2' – після відпалу в парах Hg; 3 – до відпалу ($N_{\text{Mn}}=1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$); 3' – після відпалу в парах Hg.

вих термометрів – датчиків (сенсорів) температури. Термо-ерс (α) збільшується з ростом температури (рис. 4), що обумовлено зменшенням виродженості електронного газу (величина α сягає десятків мкВ/К при кімнатній температурі).

Термообробка зразків $(3\text{HgSe})_{1-x}(\text{Al}_2\text{Se}_3)_x$ (легованих марганцем) в парах ртуті приводить до збільшення концентрації електронів (коефіцієнт Холла $|R_H|$ зменшується по абсолютній величині рис. 1). Ріст концентрації електронів у зразках можна пояснити збільшенням кількості міжвузлових атомів Hg (які є донорами) в $(3\text{HgSe})_{1-x}(\text{Al}_2\text{Se}_3)_x$ (легованих марганцем) внаслідок дифузії атомів Hg із парової фази в кристал. Підтвердженням цьому може бути характерний максимум на температурній залежності рухливості електронів (після термообробки зразків в парах Hg) (рис. 3, крива 2'), який має місце при переході від розсіювання електронів на іонізованих донорних атомах міжвузлової ртуті при низьких температурах до розсіювання електронів на теплових коливаннях кристалічної ґратки при високих температурах.

Термообробка зразків $(3\text{HgSe})_{1-x}(\text{Al}_2\text{Se}_3)_x$ (легованих марганцем) в парах селену приводить до зменшення концентрації електронів (коефіцієнт Холла $|R_H|$ збільшується по абсолютній величині рис. 1). Зниження концентрації електронів можна пояснити зменшенням кількості вакансій в підградці селену (які є донорами) внаслідок заповнення їх дифундуючими в кристал з парової фази атомами Se і переходом атомів міжвузлової ртуті (які є також

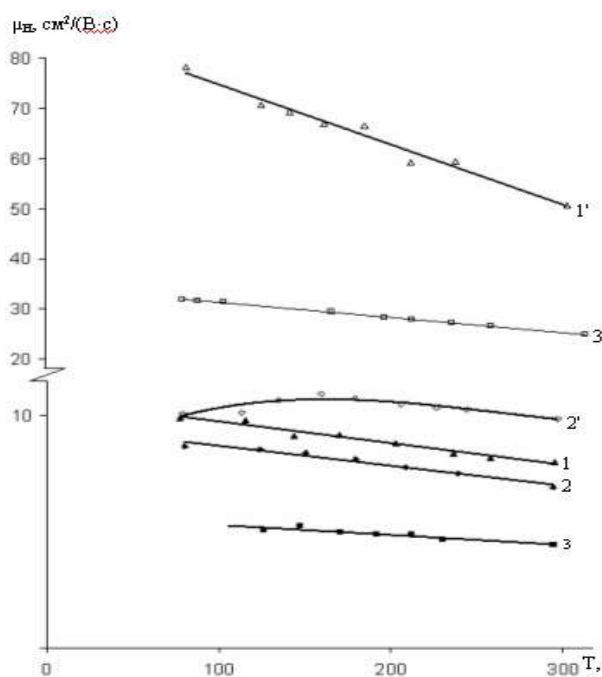


Рис. 2. Температурна залежність рухливості електронів в кристалах $(3\text{HgSe})_{1-x}(\text{Al}_2\text{Se}_3)_x$ ($x=0,4$), легованих марганцем:

1 – до відпалу ($N_{\text{Mn}}=4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$); 1' – після відпалу в парах Se; 2 – до відпалу ($N_{\text{Mn}}=3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$); 2' – після відпалу в парах Hg; 3 – до відпалу ($N_{\text{Mn}}=1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$); 3' – після відпалу в парах Hg.

донорами) з кристалу в парову фазу. Підтвердженням цьому може служити те, що після відпалу зразків в парах Se рухливість електронів сильно зросла (рис. 3).

Термо-ерс після відпалу зразків у парах Hg змінюється слабо (рис. 4) (дуже велика концентрація електронів як до так і після термообробки $n \sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$ і сильне виродження електронного газу), а після відпалу зразків в парах Se термо-ерс сильно зросла (рис. 4) внаслідок сильного зменшення концентрації електронів і зменшення виродження електронного газу після термообробки.

Дослідження магнітної сприйнятливості (χ) проведено методом Фарадея в інтервалі $T=77\text{--}300\text{ K}$ і $H=0,25\text{--}4 \text{ кЕ}$. Зразки $(3\text{HgSe})_{1-x}(\text{Al}_2\text{Se}_3)_x$ – діамантні, їх магнітна сприйнятливість не залежить від напруженості магнітного поля (H) і слабо залежить від температури (при $T=77 \text{ K}$ $\chi = -0,3 \cdot 10^6 \text{ см}^3/\text{г}$, а при $T=300 \text{ K}$ $\chi = -0,28 \cdot 10^6 \text{ см}^3/\text{г}$) (рис. 5). Зразки $(3\text{HgSe})_{1-x}(\text{Al}_2\text{Se}_3)_x$ (леговані марганцем $N_{\text{Mn}} \geq 10^{20} \text{ см}^{-3}$) – парамагнітні і їх магнітна сприйнятливість має вигляд характерний для парамагнетиків (рис. 5).

Зростання χ при зменшенні T обумовлено зменшенням розорієнтовуючої дії теплових коливань атомів кристалічної ґратки на орієнтацію магнітних моментів атомів Mn в магнітному полі. Залежності $\chi_{\text{Mn}}^{-1} = f(T)$ для досліджуваних зразків з вмістом Mn ($N_{\text{Mn}} \leq 10^{20} \text{ см}^{-3}$) описуються законом Кюрі, при $N_{\text{Mn}} > 10^{20} \text{ см}^{-3}$ – законом Кюрі-Вейса з від'ємними парамагнітними температурами Кюрі (θ). Значення $\theta < 0$ вказують на те, що в досліджуваних кристалах між атомами Mn при $N_{\text{Mn}} \geq 10^{20} \text{ см}^{-3}$ виникає обмінна

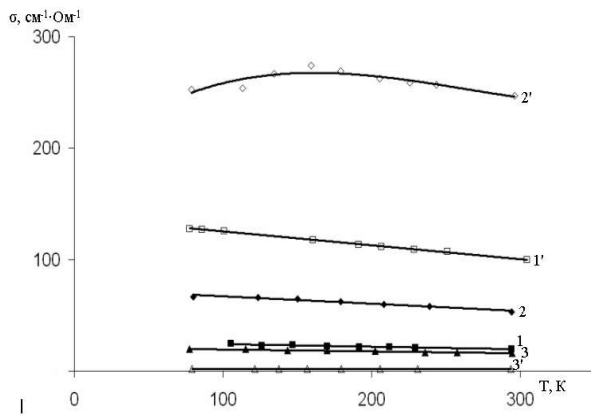


Рис. 3. Температурна залежність електропровідності кристалів $(3\text{HgSe})_{1-x}(\text{Al}_2\text{Se}_3)_x$ ($x=0,4$), легованих марганцем: 1 — до відпалу ($N_{\text{Mn}}=4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$); 1' — після відпалу в парах Se; 2 — до відпалу ($N_{\text{Mn}}=3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$); 2' — після відпалу в парах Hg, 3 — до відпалу ($N_{\text{Mn}}=1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$); 3' — після відпалу в парах Hg.

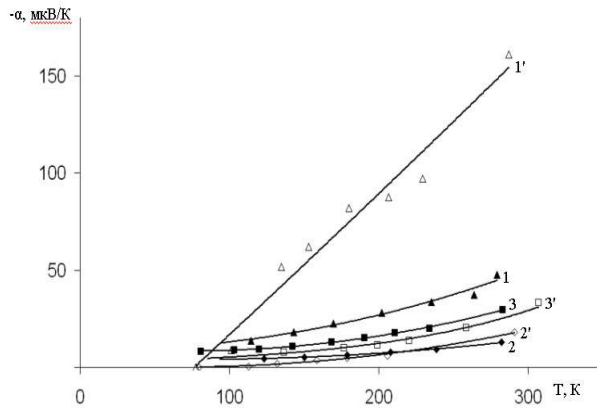


Рис. 4. Температурна залежність термо-ерс для кристалів $(3\text{HgSe})_{1-x}(\text{Al}_2\text{Se}_3)_x$ ($x=0,4$), легованих марганцем: 1 — до відпалу ($N_{\text{Mn}}=4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$); 1' — після відпалу в парах Se; 2 — до відпалу ($N_{\text{Mn}}=3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$); 2' — після відпалу в парах Hg, 3 — до відпалу ($N_{\text{Mn}}=1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$); 3' — після відпалу в парах Hg.

взаємодія антиферомагнітного характеру, або на те, що велика кількість атомів Mn заміщає атоми трьох валентного алюмінію і має електронну конфігурацію $3d^4$ (а не $3d^5$, яку має Mn при заміщенні ним двовалентних атомів ртуті). Вплив термообробки зразків $(3\text{HgSe})_{1-x}(\text{Al}_2\text{Se}_3)_x$ (легованих марганцем) в парах компонент на магнітну сприйнятливості кристалів показаний на рис. 6. Аналіз залежностей $\chi_{\text{Mn}}^{-1} = f(T)$, одержаних до і після відпалу кристалів в парах компонент дозволяє зробити деякі припущення відносно тих перетворень, які відбулися в кристалах $(3\text{HgSe})_{1-x}(\text{Al}_2\text{Se}_3)_x$ (легованих марганцем) після термообробки. Магнітна сприйнятливості кристалів $(3\text{HgSe})_{1-x}(\text{Al}_2\text{Se}_3)_x$ (легованих марганцем) після відпалу в парах компонент (Se або Hg) могла змінитись або внаслідок зміни розмірів кластерів типу Mn-Se-Mn-Se, які утворюють клатерну

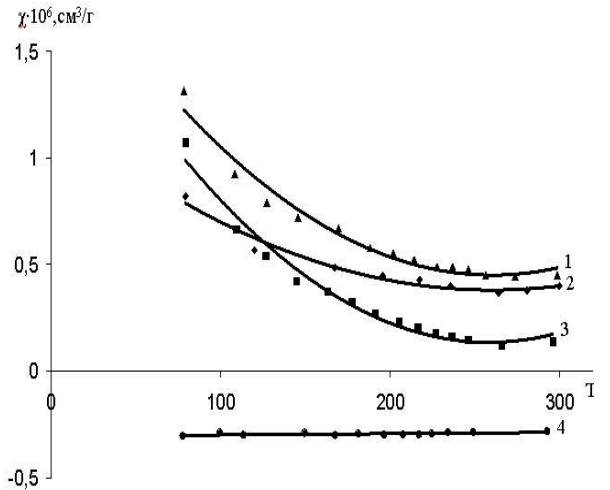


Рис. 5. Температурна залежність магнітної сприйнятливості кристалів $(3\text{HgSe})_{1-x}(\text{Al}_2\text{Se}_3)_x$ ($x=0,4$), легованих марганцем: 1 — $N_{\text{Mn}}=4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$; 2 — $N_{\text{Mn}}=3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$; 3 — $N_{\text{Mn}}=1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$; 4 — $(3\text{HgSe})_{1-x}(\text{Al}_2\text{Se}_3)_x$ (без марганцю)).

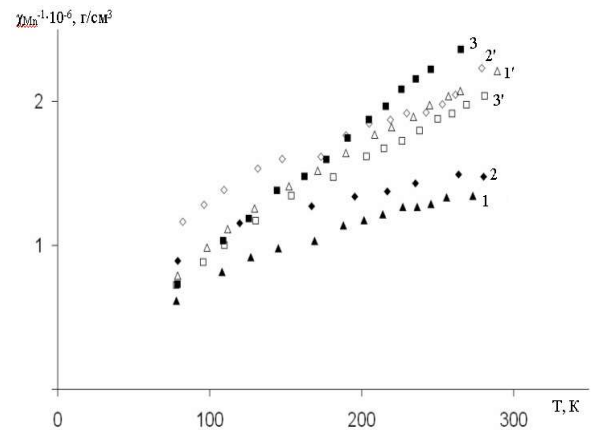


Рис. 6. Температурна залежність χ_{Mn}^{-1} для кристалів $(3\text{HgSe})_{1-x}(\text{Al}_2\text{Se}_3)_x$ ($x=0,4$), легованих марганцем:

1 — до відпалу ($N_{\text{Mn}}=4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$); 1' — після відпалу в парах Se; 2 — до відпалу ($N_{\text{Mn}}=3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$); 2' — після відпалу в парах Hg, 3 — до відпалу ($N_{\text{Mn}}=1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$); 3' — після відпалу в парах Hg.

підсистему і в яких між атомами Mn через атоми Se здійснюється непряма обмінна взаємодія антиферомагнітного характеру ($\theta < 0$) [2,3], або внаслідок переходу атомів Mn із вузлів підгратки Al (конфігурація $3d^4$) у вузли підгратки Hg чи міжвузля (конфігурація $3d^5$). Можливо також, що маємо справу з одночасним впливом обох цих механізмів на зміну магнітної сприйнятливості $(3\text{HgSe})_{1-x}(\text{Al}_2\text{Se}_3)_x$ (легованих марганцем) в процесі термообробки кристалів в парах селену або ртуті.

Висновки

1. До термообробки зразків $(3\text{HgSe})_{1-x}(\text{Al}_2\text{Se}_3)_x$ (легованих марганцем) коефіцієнт Холла не залежить від температури, електропровідність кристалів має металічний характер, термо-ерс збільшується з

ростом температури.

2. Термообробка зразків в парах Hg приводить до збільшення концентрації електронів, що пов'язано із збільшенням кількості міжвузлових атомів Hg, а зменшення концентрації електронів після відпалу зразків в парах Se обумовлене зменшенням кількості вакансій в підгратці Se.

3. Магнітна сприйнятливість кристалів $(3\text{HgSe})_{1-x}(\text{Al}_2\text{Se}_3)_x$ (легованих марганцем) після

відпалу в парах компонент (Se або Hg) змінюється або внаслідок зміни розмірів кластерів типу Mn-Se-Mn-Se, які утворюють клатерну підсистему і в яких між атомами Mn через атоми Se здійснюється непряма обмінна взаємодія антиферомагнітного характеру, або внаслідок переходу атомів Mn із вузлів підгратки Al (конфігурація $3d^4$) у вузли підгратки Hg чи міжвузля (конфігурація $3d^5$).

- [1] В.Н. Томашик, В.И. Грыцив. *Диаграммы состояния систем на основе полупроводниковых соединений $A''B''$* . Наукова думка, Киев. 168 с., (1982).
- [2] П.Д. Мар'янчук. О природе кластеров в кристаллах $\text{Mn}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}_y$ // *Изв. вузов СССР. Физика*, **27**(1), сс. 122-124, (1984).
- [3] П.Д. Мар'янчук, Н.П. Гавалешко. Неупорядоченные твердые растворы $\text{Mn}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}_y$ // *Изв. АН СССР. Неорганич. матер.* **23**(8), сс. 1271-1274, (1987).

P.D. Maryanchuk, D.P. Kozyarsky, E.V. Maistruk

Physical Properties of Crystals $(3\text{HgSe})_{1-x}(\text{Al}_2\text{Se}_3)_x$, Doped by Manganese

*Yu.Fedkovych Chernivtsi National University, M.
Kocubynsky Street, 2, 58012 Chernivtsi, Ukraine (037)22-4-68-77, emaistruk@list.ru*

Researches of kinetic factors of crystals $(3\text{HgSe})_{1-x}(\text{Al}_2\text{Se}_3)_x$ (doped by manganese) are carried out during the interval $T = 77 - 300 \text{ K}$ and $H = 0,5 - 5 \text{ kOe}$ before and after the thermal treatment of samples in vapour components. Before the thermal treatment factor of the Hall (R_H) in researched crystals does not depend on temperature, electroconductivity (σ) crystals has metal character, thermoelectric motive power (α) increases with the growth of temperature. Thermal treatment of samples in vapour components results in the change of the electrons concentration.

Magnetic susceptibility of (χ) crystals $(3\text{HgSe})_{1-x}(\text{Al}_2\text{Se}_3)_x$ (doped by manganese) is investigated at the interval of temperatures $T = 77 - 300 \text{ K}$ at $H = 4 \text{ kOe}$ by the method of Faraday before and after the thermal treatment of samples in vapour components. It is established, that features χ are caused by the presence in crystals of such clusters as Mn-Se-Mn-Se, of different size, in which the indirect exchange interaction of antiferromagnetic character between the Mn atoms through the atoms of chalcogenide is carried out, and the Mn atoms with $3d^4$ and $3d^5$ electrons configuration. Thermal treatment of samples in vapour components results in the change of the size of existing crystal clusters and in the change of the electrons configuration of Mn atoms from $3d^4$ to $3d^5$.

Key words: crystal, electroconductivity, magnetic susceptibility, cluster.