Физика низких температур, 1996, т. 22, № 12, с. 1396–1405

Влияние дефектной структуры на магнитные и электронные свойства $Hg_{1-x}Cr_xSe$ и $Hg_{1-x}Co_xSe$

В. Д. Прозоровский, И. Ю. Решидова, А. И. Пузыня,

Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина НАН Украины, Украина, 340114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 72

Ю. С. Паранчич

Черновицкий государственный университет, Украина, 274012, г. Черновцы, ул. Коцюбинского, 2

Статья поступила в редакцию 24 апреля 1996 г.

Представлены результаты экспериментальных исследований осцилляций Шубникова—де Гааза на СВЧ, электронного спинового резонанса, магнитной восприимчивости, релаксационных диэлектрических потерь, а также результаты гальваномагнитных измерений в монокристаллических образцах $Hg_{1-x}Cr_xSe$ и $Hg_{1-x}Co_xSe$. Анализ этих результатов показал, что магнитные и электронные свойства $Hg_{1-x}Cr_xSe$ и $Hg_{1-x}Co_xSe$ зависят от типа дефектов и дефектной структуры вещества. От дефектной структуры также зависит и проявление критических явлений в $Hg_{1-x}Cr_xSe$.

Наведено результати експериментальних досліджень осциляцій Шубнікова—де Гааза на НВЧ, електронного спінового резонансу, магнітної сприйнятливості, релаксаційних діелектричних втрат, а також результати гальваномагнітних вимірювань у монокристалічних зразках $Hg_{1-x}Cr_xSe$ та $Hg_{1-x}Co_xSe$. Аналіз цих результатів довів, що магнітні та електронні властивості $Hg_{1-x}Cr_xSe$ та $Hg_{1-x}Co_xSe$ залежать від типу дефектів і дефектної структури речовини. Від дефектної структури також залежить і проявлення критичних явищ у $Hg_{1-x}Cr_xSe$.

Изучение бесщелевых полумагнитных полупроводников (ПМПП) свидетельствует о специфическом поведении примесей группы железа в этих полупроводниках, что приводит к ряду новых эффектов, не наблюдавшихся в обыкновенных полупроводниках [1]. Благодаря широкому спектру новых физических эффектов в бесщелевых ПМПП исследование их весьма актуально и открывает ряд перспектив для практического применения. Однако отсутствие широкого круга экспериментальных работ тормозит понимание физических процессов, происходящих в бесщелевых ПМПП, и создание на их основе приборов с принципиально новыми свойствами. Кроме того, ПМПП могут служить модельными материалами для решения актуальных задач физики твердого тела, таких как разупорядоченные системы, спиновые стекла, фазовые переходы и др.

К настоящему времени из исследованных полупроводников данного класса наиболее широкий спектр новых физических эффектов обнаружен в $Hg_{1-x}Cr_xSe$ [2-4]. В этом материале в области азотных температур может происходить достаточно большое расщепление энергетических уровней Ландау, индуцированное *sp*—*d*-обменом [3,4], наблюдается максимум релаксационных диэлектрических потерь. Указанные явления благоприятствуют созданию на основе этого материала рамановских источников ИК излучения, регулируемых магнитным полем в широкой области спектра при азотных температурах, и избирательных болометров, работающих при этих и более высоких температурах. В связи с перспективностью создания на основе $Hg_{1-x}Cr_xSe$ таких приборов возникает необходимость в дальнейших исследованиях, направленных на установление влияния дефектов на физические свойства материала, а следовательно, на стабильность параметров этих приборов при различных температурах и частотах электрического поля. Представления, основанные на экспериментальных данных, помогут получить необходимую информацию и дать соответствующие рекомендации по созданию если не совершенного материала, то наиболее качественного.

Таким же интересным объектом, в котором наблюдается целый ряд новых эффектов, является

© В. Д. Прозоровский, И. Ю. Решидова, А. И. Пузыня, Ю. С. Паранчич, 1996

полумагнитный твердый раствор $Hg_{1-x}Co_xSe$. Гальваномагнитные и магнитные измерения, проведенные авторами работы [5] на этом материале, указали на связь ряда наблюдающихся эффектов с наличием в $Hg_{1-x}Co_xSe$ дефектов. Выводы, сделанные этими авторами, послужили основанием для дальнейших исследований $Hg_{1-x}Co_xSe$ методами, которые непосредственно обнаруживали бы дефекты, оказывающие влияние на физические свойства.

1. Квантовые осцилляции

Согласно [6], методом непосредственного обнаружения дефектов, уровни которых расположены в зоне сплошного спектра (называемые резонансными), и определения энергии этих уровней является исследование осцилляций Шубникова—де Гааза (ШдГ) на СВЧ в конфигурациях Фарадея и Войгта с циркулярной и линейной поляризациями микроволнового поля соответственно. В связи с этим были проведены измерения производной от коэффициента поглощения по магнитному полю dA/dH на радиоспектрометре с рабочими частотами 26,1 и 36,04 ГГц, конструкция которого позволяла проводить измерения в конфигурациях Фарадея и Войгта. Оказалось, что, как для $Hg_{1-x}Cr_xSe$, так и для $Hg_{1-x}Co_xSe$, производная dA/dH в войгтовской конфигурации является осциллирующей функцией магнитного поля в интервале температур 1,55–6 K. Осцилляции коэффициента поглощения A периодичны по H с периодом $1/H$, причем положение экстремумов dA/dH в магнитном поле не зависит от толщины образца и рабочей частоты. В конфигурации Фарадея осцилляции dA/dH наблюдались в больших магнитных полях практически на уровне шумов и только для поляризации, направление которой совпадает с направлением циклотронного вращения электронов проводимости. В малых полях наблюдалось нерезонансное циклотронное поглощение в виде одиночного экстремума. На основании этих результатов и согласно [6] можно утверждать, что осцилляционный характер A с периодом $1/H$ обусловлен эффектом ШдГ, который проявляется в данных измерениях в основном благодаря осцилляциям концентрации электронов проводимости N. Последние возникают в том случае, когда уровни дефектов располагаются в зоне проводимости и на них фиксируется уровень Ферми E_F, при пересечении которого уровнями Ландау имеют место осцилляции N [6].

Таким образом, полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о наличии в обоих твердых растворах в зоне проводимости резонансных уровней, на которых происходит дополнительное рассеяние электронов проводимости.

Используя методику [6] для обработки осцилляционной кривой dA/dH, определяем параметры исследуемого материала: E_F, N, эффективную массу электронов проводимости на дне зоны m_n относительно массы свободного электрона m_0 и ширину запрещенной зоны E_g. Величины этих параметров приведены в таблице для образцов $Hg_{1-x}Cr_xSe$, исследовавшихся после выращивания кристаллов и после их хранения в естественных условиях в течение года.

Таблица

Условия эксперимента	N_{Cr}, 10^{18} см$^{-3}$	N, 10^{18} см$^{-3}$	E_F, эВ	m_n/m_0	E_g, эВ
Сразу после роста	1	0,87	—	—	—
Через год		—	—	—	—
Сразу после роста	3	2,85	0,180	0,0254	−0,272
Через год		2,90	0,200	0,0230	−0,223
Сразу после роста	5	4,04	0,204	0,0252	−0,268
Через год		4,14	0,222	0,0210	−0,221
Сразу после роста	8	4,05	0,210	0,0280	−0,252
Через год		4,20	0,255	0,0190	−0,204
Сразу после роста	10	3,80	—	—	—
Через год		—	—	—	—

Из вычислений, проведенных на основе экспериментальных данных, следует, что E_F расположен в зоне проводимости. Как видно из таблицы, между E_F и концентрацией атомов хрома N_{Cr} наблюдается взаимосвязь: чем больше N_{Cr}, тем выше располагается уровень Ферми относительно дна зоны проводимости, но при достижении N_{Cr} величины $5\cdot10^{18}$ см$^{-3}$ эта взаимосвязь заметно ослабевает. Результаты, полученные на тех же образцах после их хранения в естественных условиях в течение года, свидетельствуют о том, что со временем происходят согласованные изменения зонных и кинетических параметров. Так, с увеличением N повышается E_F, а с уменьшением m_n уменьшается $|E_g|$. Следует отметить, что в образцах с $N_{Cr}= 5\cdot10^{18}$ и 10^{19} см$^{-3}$ осцилляций ШдГ в условиях эксперимента не наблюдалось.

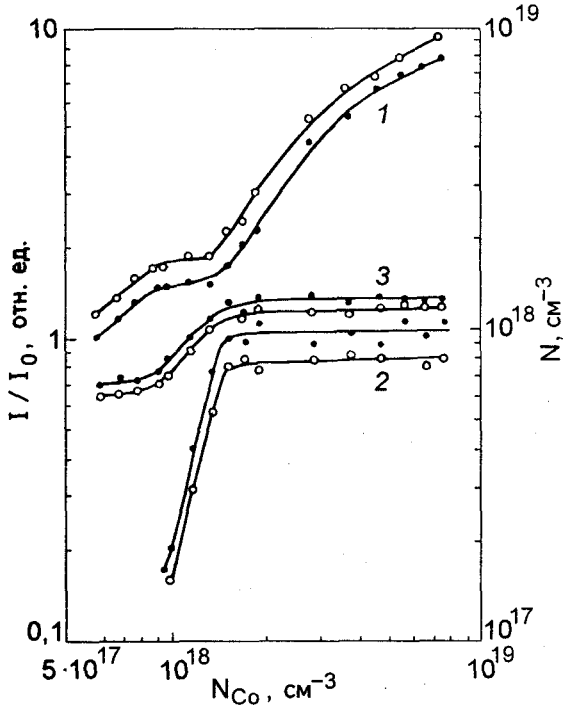

Рис. 1. Зависимости интегральных интенсивностей I_a (*1*), I_b (*2*) и концентрации электронов проводимости N (*3*) от концентрации атомов Co в образцах, исследовавшихся сразу после роста (●) и через год (○) при 2 K (I_0 — интегральная интенсивность линии поглощения ДФПГ).

Исследования dA/dH в серии монокристаллических образцов $Hg_{1-x}Co_xSe$, в которых концентрация атомов кобальта N_{Co} варьировалась в пределах $6 \cdot 10^{17} - 8 \cdot 10^{18}$ $см^{-3}$, свидетельствуют о том, что осцилляции ШдГ на СВЧ наблюдаются только при $N_{Co} \geq 10^{18}$ $см^{-3}$. Машинная обработка осцилляций ШдГ по методике [6] позволила нам определить N в зависимости от N_{Co} и энергию примесных уровней, на которых фиксируется уровень Ферми. Оказалось, что примесные уровни лежат на (0,13 ± 0,01) эВ выше дна зоны проводимости. Полученная в итоге зависимость $N(N_{Co})$, которая представлена на рис. 1 (кривые *3*), свидетельствует о том, что при $N_{Co} < 10^{18}$ $см^{-3}$ величина N почти не зависит от N_{Co}, изменяется пропорционально N_{Co} при 10^{18} $см^{-3} \leq N_{Co} \leq 1{,}6 \cdot 10^{18}$ $см^{-3}$ и при значении $N_{Co} \geq 1{,}6 \cdot 10^{18}$ $см^{-3}$ концентрация электронов проводимости не зависит от N_{Co}.

Поскольку в этих материалах энергия уровня собственных дефектов примерно на порядок меньше найденных значений E_F, последний фиксируется на уровне, создаваемом ионами Cr или Co. В образцах с $N_{Cr} \leq 10^{18}$ $см^{-3}$ и $N_{Co} < 10^{18}$ $см^{-3}$ осцилляции ШдГ в эксперименте не наблюдались, что мы связываем с расположением уровня Ферми в этом случае ниже примесных уровней. Необходимо заметить, что в этих образцах концентрация электронов проводимости определялась с помощью эффекта Холла.

2. Электронный спиновый резонанс

Спектр электронного спинового резонанса (ЭСР) был обнаружен и исследовался как на образцах $Hg_{1-x}Co_xSe$ и $Hg_{1-x}Cr_xSe$, на которых наблюдались осцилляции ШдГ, так и на образцах $Hg_{1-x}Cr_xSe$, на которых не наблюдались осцилляции ШдГ. Ранее на образцах $Hg_{1-x}Cr_xSe$ нами был обнаружен спектр ЭСР на ионах Cr^{3+} [2,3] в области от гелиевых до комнатных температур, характер которого зависел от N_{Cr} и температуры T. Впервые для образцов с $N_{Cr} \approx 5 \cdot 10^{18}$ $см^{-3}$ на основе исследований ЭСР было установлено, что при охлаждении кристалла ниже определенной температуры T_f начинает нарушаться кубическая симметрия решетки, а при некоторой критической температуре $T_g < T_f$ происходит явление, интерпретированное нами как переход $Hg_{1-x}Cr_xSe$ в фазу спинового стекла, что подтвердилось измерениями с помощью других методов [3]. Было замечено влияние на результаты измерений таких факторов, как промежуток времени от роста образцов до их исследования, среда, в которой производился отжиг образцов, и др., т.е. способов приготовления исследуемых образцов. В данном эксперименте на эти и другие факторы было также обращено внимание, однако следует заметить, что исследования проводились на более совершенных образцах.

Спектр ЭСР на образцах с $N_{Cr} = 3 \cdot 10^{18}$ $см^{-3}$, исследовавшихся сразу после роста кристалла, начинает наблюдаться с $T = 100$ K и до $T_f = 65$ K и состоит из одной симметричной изотропной линии, имеющей форму Лоренца. Согласно [2], все это свидетельствует о том, что спектр ЭСР при $T_f > 65$ K соответствует иону Cr^{3+} в поле кристалла кубической симметрии. При этом резонансное поле H_r линии поглощения не зависит от T. При $T \leq T_f$ поле H_r становится зависимым от T и появляется аксиальная анизотропия спектра, установленная из угловой зависимости линии ЭСР. По мере дальнейшего понижения температуры проявляется тонкая структура спектра в виде двух дополнительных линий, увеличивается степень анизотро-

пии и существенно изменяется величина интервала между крайними резонансными линиями, которая в данном случае пропорциональна значению параметра аксиального искажения. Изменение спектра ЭСР с T при направлении внешнего магнитного поля H вдоль аксиальной оси кристалла показано на рис. 2. Кроме того, при охлаждении образца до $T < T_g = 14$ K в магнитном поле 2 кЭ $\le H_c \le$ 2,3 кЭ существенно изменялись анизотропия спектра и H_r по сравнению с охлаждением образца при $H_c = 0$, а при $H_c = 2{,}3$ кЭ указанные характеристики спектра ЭСР достигают экстремальных значений, и дальнейшее увеличение H_c не влияет на их величины. Из сопоставления приведенных выше экспериментальных данных по исследованию ЭСР с результатами [2,3] следует, что в образцах $Hg_{1-x}Cr_xSe$ с $N_{Cr} = 3\cdot10^{18}$ см$^{-3}$ происходит переход в фазу спинового стекла при $T_g = 14$ K. Аналогичные исследования по истечении одного года хранения этих образцов в естественных условиях показали, что спектр ЭСР, структура и анизотропия которого соответствуют спектру иона Cr^+, начинает наблюдаться теперь при $T \le 8$ K, а фазовый переход отсутствует. Кроме того, согласно экспериментальным данным, приведенным в таблице для данного случая, концентрация электронов проводимости почти не изменилась. Подобные результаты получены для образцов $Hg_{1-x}Cr_xSe$ с $N_{Cr} \approx 5\cdot10^{18}$ см$^{-3}$.

В образцах с $N_{Cr} \approx 10^{18}$ см$^{-3}$ спектр ионов хрома и по характеру, и по температуре, при которой он начинает проявляться, аналогичен спектру образцов с $N_{Cr} \approx 3\cdot10^{18}$ см$^{-3}$, хранившихся в течение года в естественных условиях. Структура спектра образцов с $N_{Cr} \approx 10^{18}$ см$^{-3}$ на протяжении года не изменялась, а интегральная интенсивность его увеличилась в 1,5 раза. В этой серии образцов также не обнаружен фазовый переход.

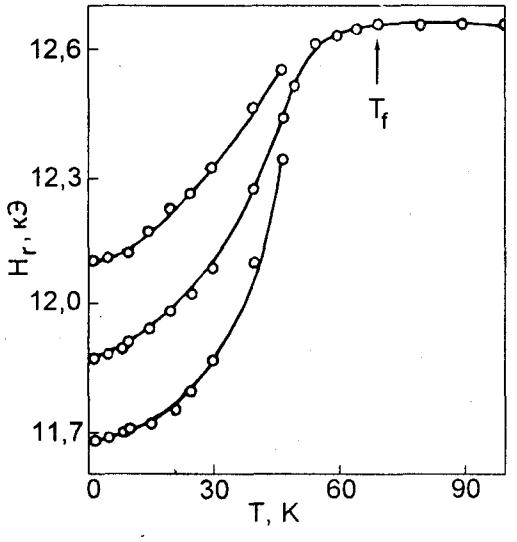

Рис. 2. Температурная зависимость величины резонансного поля спектра ЭСР в $Hg_{1-x}Cr_xSe$ с $N_{Cr} = 3\cdot10^{18}$ см$^{-3}$.

В образцах с $N_{Cr} > 5\cdot10^{18}$ см$^{-3}$ после хранения в течение года исследован спектр на ионах Cr^{+3} и при $T < 4{,}2$ K замечена узкая линия поглощения с незначительной анизотропией, которую мы связываем с электронным переходом $|+1/2> \leftrightarrow |-1/2>$ иона Cr^+, а наблюдение остальных линий на фоне спектра Cr^{3+} затруднено. Следует отметить, что фазовый переход существует как в образцах, исследовавшихся сразу после роста кристалла, так и после хранения их в течение года, и с увеличением N_{Cr} температуры T_f и T_g растут пропорционально $\ln N_{Cr}$ [3].

Исследование ЭСР в образцах $Hg_{1-x}Co_xSe$ сразу после роста кристалла и после длительного (1 год) хранения в естественных условиях показало, что при $N_{Co} < 10^{18}$ см$^{-3}$ спектр состоит из одной линии поглощения, далее упоминаемой как линия *a*, а при $N_{Co} \ge 10^{18}$ см$^{-3}$ в спектре появляется вторая линия — линия *b*. Резонансные магнитные поля линий *a* и *b* отвечают *g*-факторам, равным соответственно 2,23 ± 0,005 и 2,02 ± 0,01. Согласно более ранним данным, полученным нами [7], и результатам настоящей работы, спектр ЭСР, состоящий из двух линий, обусловлен двумя магнитными спин-центрами. В условиях данного эксперимента спектр ЭСР наблюдался в интервале температур 1,55–15 K, причем с повышением температуры амплитуда линий уменьшалась, а ширина оставалась примерно постоянной. В пределах ошибки эксперимента обнаружено только частичное изменение формы линии *b*, степень проявления которого зависела от способа приготовления исследуемых образцов, но не анизотропия линий.

Поведение интегральных интенсивностей I линий *a* и *b* и их ширин ΔH в зависимости от N_{Co} представлены на рис. 1 и 3 соответственно. Как видно, зависимости I (N_{Co}) и ΔH (N_{Co}) для образцов, исследовавшихся сразу после роста кристалла и через год, имеют примерно одинаковый качественный характер изменения. Так, в образцах, хранившихся в течение года, ширина линий заметно уменьшилась, интенсивность линии *a* возросла, а линии *b* — уменьшилась. Изменение I по абсолютной величине для обеих линий примерно одинаково. Нами были проведены исследования ЭСР на серии образцов, отожженных в парах Hg. Оказалось, что ΔH и I близки к значениям, полученным

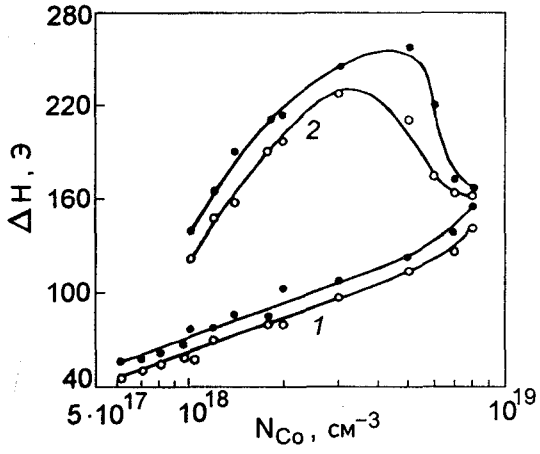

Рис. 3. Зависимость ширины ΔH спектральных линий *a* (*1*) и *b* (*2*) от концентрации атомов Co в образцах, исследовавшихся сразу после роста (●) и через год (○), при 2 К.

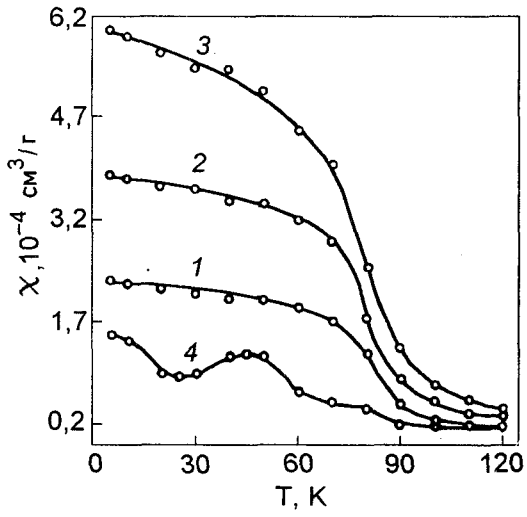

Рис. 4. Температурные зависимости магнитной восприимчивости в образцах $Hg_{1-x}Cr_xSe$, отожженных в парах Se при различных N_{Cr}, 10^{20} см$^{-3}$: 1,07 (*1*); 1,88 (*2*); 4,57 (*3*) и в неотожженном образце с $N_{Cr} = 1{,}07 \cdot 10^{20}$см$^{-3}$ (4).

для неотожженных образцов с той же концентрацией N_{Co}, которые хранились после роста кристалла в течение года.

Необходимо заметить, что при проведении температурных исследований $Hg_{1-x}Co_xSe$ мы не обнаружили признаков фазового перехода, в отличие от авторов [5], исследовавших гальваномагнитые свойства, хотя некоторые из наших образцов имели концентрацию кобальта близкую к N_{Co} в их образцах.

3. Магнитная восприимчивость

Измерения магнитной восприимчивости χ проводились индукционным методом на установке, рабочая частота которой могла плавно изменяться в пределах 60–1100 Гц. Методика измерений χ описана в [3]. Измерения χ (T) проводились в образцах $Hg_{1-x}Cr_xSe$, неотожженных и отожженых в парах Hg и Se. Результаты измерений представлены на рис. 4 и 5, из которых видно, что величина и характер изменения χ с температурой существенным образом зависят от способа приготовления образцов. Экстремумы на зависимости χ (T) (рис.5) мы связываем с переходом $Hg_{1-x}Cr_xSe$ в фазу спинового стекла, так как значения T_g и χ зависят от скорости охлаждения образцов и от частоты, на которой проводятся измерения χ. Кроме того, если проводить измерения χ при охлаждении образца в магнитном поле до $T \le T_g$, то значения χ при $T \le T_g$ будут существенно отличаться от значений, полученных в случае, когда образец охлаждался в нулевом поле, а затем включалось магнитное поле и сразу измерялась χ. Все эти признаки наблюдаемого явления, согласно [3], характерны для систем, которые перешли в фазу спинового стекла.

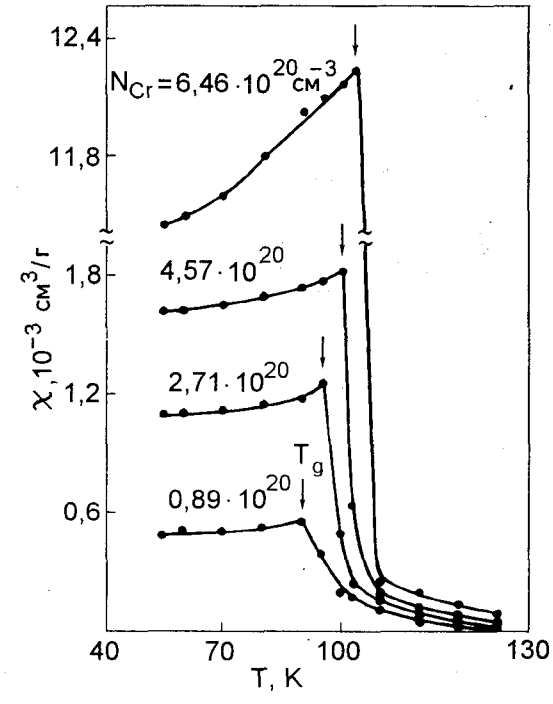

Рис. 5. Температурные зависимости магнитной восприимчивости в образцах $Hg_{1-x}Cr_xSe$, отожженных в парах Hg.

4. Релаксационные диэлектрические потери

Величина нерезонансного поглощения энергии переменного поля кристаллом, содержащим релаксаторы*, характеризуется диэлектрической проницаемостью [8] $\varepsilon(\omega) = \varepsilon' - i\varepsilon''$, являющейся мерой отклика системы на приложенное переменное электрическое поле. Согласно [8,9], без учета члена, связанного со сквозной проводимостью, $\varepsilon'' = \omega\tau\varepsilon_d / [1 + (\omega\tau)^2]$, где ε_d — диэлектрическая проницаемость, связанная с наличием дефектов-релаксаторов; τ — время релаксации, характеризующее процесс перехода возмущенной системы в равновесное состояние; ω — циклическая частота электрического поля. Следовательно, максимальное значение ε'' и максимум нерезонансного поглощения соответствуют $\omega\tau = 1$. Время релаксации τ зависит от T и характера ближайшего окружения дефекта-релаксатора. Это означает, что смещение максимума нерезонансного поглощения по T при постоянной ω соответствует изменению времени релаксации, обусловленному перераспределением атомов в кристаллической решетке. Ширина пика нерезонансного поглощения характеризуется количеством неэквивалентных позиций дефектов, каждой из которых соответствует определенное τ [9]. Таким образом, ширина пика нерезонансного поглощения отражает относительную степень упорядоченности дефектной структуры кристалла**.

В температурных исследованиях релаксационных диэлектрических потерь (РДП) использовалась методика [10], с помощью которой проведены измерения РДП на частоте 36,04 ГГц в образцах $Hg_{1-x}Cr_xSe$ и $Hg_{1-x}Co_xSe$, приготовленных различными способами. Результаты измерений представлены на рис. 6 и 7.

Сравнение температурных зависимостей РДП для неотожженных и отожженных в парах Hg образцов $Hg_{1-x}Cr_xSe$ (рис. 6,*а*) и $Hg_{1-x}Co_xSe$ (рис.7,*а*) показало, что, несмотря на достижение заметного упорядочения релаксаторов в результате отжига и дальнейшего хранения образцов в естественных условиях в течение года, пик нерезонансного поглощения для них находится при больших T и ширина его заметно больше, чем для неотожженных образцов при прочих равных условиях. Другими словами, неотожженные образцы по истечении одного года после роста кристалла оказались с более упорядоченной дефектной структурой, чем отожженные. Следовательно, в неотожженных образцах наличие вакансий ртути способствует равновесному распределению атомов элементов в кристалле и переходу системы в более упорядоченное состояние, в то время как в отожженных в парах ртути образцах концентрация вакансий ртути существенно понижена и распределение атомов в образцах затруднено. Это подтверждается также измерением РДП на образцах, отожженых в парах ртути после их хранения в течение года.

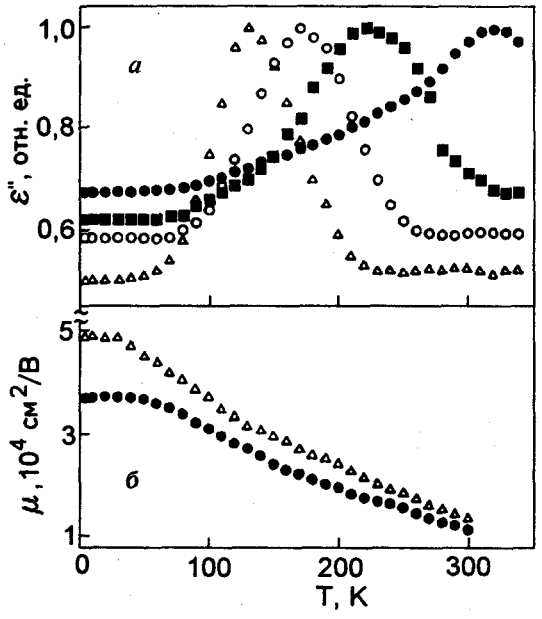

Рис. 6. Температурные зависимости релаксационных диэлектрических потерь (*а*) и подвижности электронов проводимости (*б*) в образцах $Hg_{1-x}Cr_xSe$ с $N_{Cr} = 0{,}89 \cdot 10^{20}$ см$^{-3}$, исследовавшихся сразу после роста (●), после годового хранения (○), через год после отжига в парах Hg (■), после годового хранения с последующим отжигом в парах Hg (△).

Измерения РДП в $Hg_{1-x}Co_xSe$ показали, что при $N_{Co} < 5 \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$ существует одна группа дефектов-релаксаторов, а при $N_{Co} \geq 5 \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$ — две, каждая из которых характеризуется своим значением τ [9], о чем свидетельствует количество

* Релаксаторы — это дефекты, которые могут поляризоваться под воздействием микроволнового поля и нерезонансно поглощать его энергию благодаря их релаксационной поляризуемости.

** В данной работе под дефектной понимается такая структура, которую составляют собственные точечные дефекты материала, примесные ионы и их комплексы.

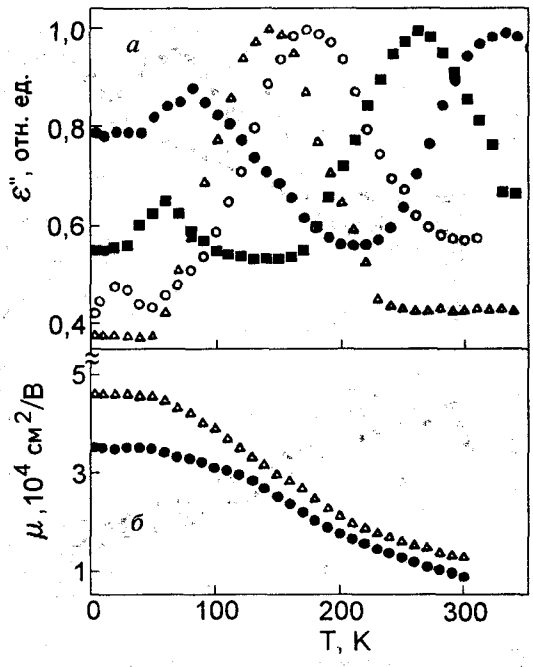

Рис. 7. Температурные зависимости релаксационных диэлектрических потерь (*а*) и подвижности электронов проводимости (*б*) в образцах $Hg_{1-x}Co_xSe$ с $N_{Co} = 10^{19}$ см$^{-3}$, исследовавшихся сразу после роста (●), через год после выращивания (○), через год после отжига в парах Hg (■) после годового хранения с последующим отжигом в парах Hg (△).

максимумов на температурной зависимости РДП (рис. 7,*а*). Величина τ в данном эксперименте имеет порядок 10^{-11} с, что согласуется с данными по упруго-дипольной поляризации [9]. Ширина пиков и их максимальное значение по температуре зависят от способа приготовления исследуемых образцов, в процессе которого происходит соответствующее изменение дефектной структуры кристалла. В результате этого изменяется величина τ, уменьшается количество неэквивалентных позиций дефектов и само количество дефектов до такого уровня, при котором пик на температурной зависимости РДП не наблюдается. Это можно видеть на примере кривой РДП (рис. 7,*а*) для образцов, отожженных в парах ртути после их хранения в течение года. Об уменьшении количества дефектов в неотожженных образцах в результате их длительного хранения после выращивания свидетельствуют следующие экспериментальные наблюдения. Во-первых, при измерении РДП возросла добротность резонатора, во-вторых, при гальваномагнитных измерениях увеличилась холловская подвижность μ электронов проводимости во всем исследуемом интервале температур (рис.6,*б* и 7,*б*).

В ходе исследований РДП, ЭСР и холловской подвижности была установлена корреляция между шириной пика нерезонансного поглощения, шириной резонансных линий ЭСР и величиной холловской подвижности, изменяющихся в соответствии с различными способами приготовления образцов. Так, для каждой конкретной температуры меньшему значению первой величины соответствует меньшее значение второй и большее — третьей (рис. 3 и 7). Это связано с уменьшением количества неэквивалентных позиций дефектов-релаксаторов, что способствует уменьшению неэквивалентных позиций магнитных спин-центров [10], и, в свою очередь, сказывается на ширине линии ЭСР. Бо́льшую величину μ для образцов, отожженных в парах ртути после длительного (1 год) хранения, по сравнению с образцами, исследовавшимися сразу после роста, мы связываем с упорядочением самой дефектной структуры и уменьшением количества дефектов, образующих эту структуру.

Кроме того, экспериментальное исследование нерезонансного поглощения показало, что в неотожженных образцах равновесное состояние наступило примерно после хранения в естественных условиях в течение года, а в отожженных после роста — через 1,5–2 года, при этом количество релаксаторов с неэквивалентными позициями оказалось существенно большим в отожженных образцах.

5. Обсуждение и выводы

Экспериментальные результаты по исследованию осцилляций ШдГ и ЭСР свидетельствуют о том, что резонансные уровни в $Hg_{1-x}Cr_xSe$ и $Hg_{1-x}Co_xSe$ обусловлены ионами Cr и Co соответственно. Оба эти материала являются твердыми растворами замещения, в которых ионы Hg замещаются ионами Cr и Co. При $N_{Cr} \le 3\cdot10^{18}$ см$^{-3}$ и $N_{Co} \ge 10^{18}$см$^{-3}$ ионы Cr и Co с зарядовыми состояниями Cr^{2+} и Co^{2+} создают в зоне проводимости выше E_F электронейтральный донорный уровень. При этом происходит автоионизация этих доноров с образованием Cr^{3+} и Co^{3+} и отдачей по одному локализованному электрону в зону проводимости, что и приводит к росту N и выполнению приближенных равенств $N \approx N_{Cr}$, $N \approx N_{Co}$. Этот процесс происходит до тех пор, пока E_F не достигнет примесных уровней Cr для $Hg_{1-x}Cr_xSe$, а для $Hg_{1-x}Co_xSe$ — пока не прекратится генерация ионов Co, уровни которых попадают в зону проводимости выше E_F, что мы обсудим подробнее позже.

Остановимся на случае $Hg_{1-x}Cr_xSe$. О вышеуказанном процессе, происходящем в этом материале, свидетельствует рост N пропорционально N_{Cr} при

$N_{Cr} \leq 5 \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$, при $N_{Cr} > 5 \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$ происходит замедление роста N и впоследствии ее уменьшение (см. таблицу), которое мы связываем с возможностью образования пар $Cr^{3+} \rightarrow Cr^{2+}$ [6]. Кроме того, при малой концентрации хрома $N_{Cr} \leq 5 \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$ все доноры ионизуются в состояние Cr^{3+} и $N \approx N_{Cr}$, после чего вакансии ртути V образуют ассоциативное состояние [11] (ассоциат V и донорного атома примеси), вследствие чего ион Cr^{3+} захватывает электроны, локализованные на вакансии, и переходит в зарядовое состояние Cr^{+}, что подтверждается спектром ЭСР, который зарегистрирован на образцах, взятых непосредственно после роста кристалла и по истечении года хранения, а также приблизительным равенством N в обоих случаях. Из этого следует, что концентрация ионов Cr^{+} и Cr^{3+} в образце, пришедшем в равновесное состояние, зависит от соотношения концентраций атомов хрома N_{Cr} и вакансий ртути N_V. В образцах, в которых выполняется условие $N_V > N_{Cr}$, зарядовое состояние ионов Cr соответствует Cr^{+}, а если $N_V < N_{Cr}$ и уровень Ферми расположен ниже донорного уровня, то часть ионов Cr находится в зарядовом состоянии Cr^{+}, а часть — в Cr^{3+}, о чем свидетельствуют спектры ЭСР. В образцах с $N_{Cr} \approx 3 \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$ уровень Ферми совпадает с донорным уровнем и фиксируется на нем. Это подтверждается отсутствием осцилляций ШдГ в образцах с $N_{Cr} \approx N < 3 \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$, поскольку уровень Ферми в этом случае еще находится ниже донорного уровня. Отсутствие же осцилляций для образцов с $N_{Cr} > 8 \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$ мы связываем с близостью расположения уровней Cr^{+} и Cr^{3+}, которые ведут себя как один размытый уровень.

Исследования ЭСР в $Hg_{1-x}Cr_xSe$ показали, что переход в фазу спинового стекла происходит в образцах, в которых ионы хрома находятся как в зарядовом состоянии Cr^{+}, так и в Cr^{3+}. В процессе перехода Cr^{3+} в Cr^{+} образуется несколько групп с неэквивалентными позициями спин-центров, о чем свидетельствуют наблюдаемые спектры ЭСР. Эти группы имеют разный характер обменного взаимодействия (ферро- и антиферромагнитный), что способствует возникновению условий для перехода системы в фазу спинового стекла [12] и подтверждается отсутствием фазового перехода в $Hg_{1-x}Cr_xSe$, в котором ионы Cr имеют только зарядовое состояние Cr^{+}. Необходимо заметить, что переход Cr^{3+} в Cr^{+} существенно влияет на зонные параметры материала (см. таблицу).

Таким образом, на основе экспериментальных данных по исследованиям осцилляций ШдГ и ЭСР в $Hg_{1-x}Cr_xSe$ и их анализа можно сделать вывод о том, что происходящие в этом материале критические явления и значения физических параметров зависят от дефектной структуры кристалла. Так, сравнивая результаты гальваномагнитных измерений (рис. 6,*б*), а также магнитной восприимчивости (рис. 4 и 5) и РДП (рис. 6,*а*) в образцах, приготовленных разными способами, мы видим, что температурные зависимости соответствующих параметров отличаются как по характеру изменения, так и по величине. Это мы связываем с изменением дефектной структуры кристалла в зависимости от различных способов приготовления образцов. Так, отжиг образцов в парах ртути уменьшает количество вакансий металла, а отжиг в парах селена—вакансий халькогена. При отжиге и хранении образцов на протяжении некоторого времени после роста кристалла происходит не только уменьшение количества вакансий и дефектов-релаксаторов, но и упорядочение самой дефектной структуры, которое, в свою очередь, вызывает изменение РДП и магнитных свойств $Hg_{1-x}Cr_xSe$. Это изменение магнитных свойств $Hg_{1-x}Cr_xSe$ (рис. 4 и 5) мы связываем с тем, что при отличающихся дефектных структурах по-разному смещаются ионы хрома вдоль аксиальной оси кристалла и другие ионы относительно своих начальных положений в процессе несимметричного искажения кубической решетки [3]. О несимметричном искажении решетки свидетельствуют существенный сдвиг резонансных линий спектра ЭСР, появление анизотропии спектра и возрастание ее степени с понижением T, а также появление тонкой структуры спектра ЭСР с параметром аксиального искажения, зависящим от T.

Свойства $Hg_{1-x}Co_xSe$, как ранее упоминалось, имеют много общего со свойствами $Hg_{1-x}Cr_xSe$. Это и зависимость физических параметров вещества от способов приготовления его для исследований, что свидетельствует о влиянии дефектной структуры на величину этих параметров, и создание примесью Co резонансных уровней в зоне проводимости. Однако сам процесс образования этих уровней в $Hg_{1-x}Co_xSe$ связан с дефектной структурой, изменяющейся в зависимости от N_{Co}.

Экспериментальные данные, полученные в процессе исследований ЭСР и осцилляций ШдГ, представлены на рис. 1. Из зависимости $N(N_{Co})$ (кривые *3*) следует, что при $N_{Co} < 10^{18}$ см$^{-3}$ величина N почти не зависит от N_{Co}, при

10^{18} см$^{-3} \le N_{Co} \le 1{,}6 \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$ величина N изменяется пропорционально изменению N_{Co}, а при $N_{Co} \ge 1{,}6 \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$ концентрация электронов проводимости не зависит от N_{Co}. Такой характер изменения вызван тем, что при $N_{Co} \ge 10^{18}$ см$^{-3}$ в зону проводимости выше E_F попадают уровни, которые образованы ионами Co с зарядовым состоянием Co^{2+} с последующей их автоионизацией и образованием Co^{3+}, и отдачей одного локализованного электрона в зону проводимости, что приводит к росту N. Этот процесс может происходить до тех пор, пока E_F не достигнет примесных уровней или пока не прекратится генерация ионов Co, уровни которых попадают в зону проводимости. В обоих случаях дальнейшее увеличение уже не будет приводить к увеличению концентраций электронов проводимости и ионов Co^{3+}, о чем также свидетельствует зависимость интегральной интенсивности $I_b(N_{Co})$ линии поглощения b в спектре ЭСР (рис. 1, кривые *2*).

Как видно из рис. 1, зависимость интегральной интенсивности $I_a(N_{Co})$ линии поглощения a растет приблизительно с одинаковой скоростью при $N_{Co} \le 10^{18}$ см$^{-3}$ и $N_{Co} \ge 1{,}6 \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$, а линия b при $N_{Co} < 10^{18}$ см$^{-3}$ в спектре ЭСР не наблюдается. На основании экспериментальных данных и с учетом результатов работы [13], в которой с помощью вычислений показано, что энергетический уровень ионов Co^{2+} в $Hg_{1-x}Co_xSe$ расположен в валентной зоне, можно заключить, что линия поглощения a в спектре ЭСР обусловлена ионами Co^{2+}, уровни которых расположены в валентной зоне.

Экспериментально наблюдаемый рост зависимостей I_b и N от N_{Co} в интервале значений 10^{18} см$^{-3} \le N_{Co} \le 1{,}6 \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$ мы связываем с частичной генерацией ионов Co^{2+}, уровни которых попадают в зону проводимости, с последующей их автоионизацией и образованием Co^{3+}. Это согласуется с работой [14], в которой показано, что в одном и том же образце ионы замещающей примеси, имеющие одинаковые зарядовые состояния, но находящиеся в различных деформационных полях, вследствие наличия или отсутствия ассоциированных дефектов на соседних узлах могут иметь различающиеся по энергиям уровни и проявлять себя как различные магнитные спин-центры в спектре ЭСР. В HgSe ассоциированные дефекты существуют в виде нейтральных комплексов $(V_{Hg})^0Se_2$ (где V_{Hg} — вакансия ртути). Ион Co^{2+} в сочетании с ассоциированным дефектом в соседнем узле образует ионный кластер, и в $Hg_{1-x}Co_xSe$ его энергетический уровень расположен в зоне проводимости, а уровень иона Co^{2+}, не находящегося вблизи указанного дефекта, — в валентной зоне. Насыщение I_b и рост I_a при $N_{Co} \ge 1{,}6 \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$ вызваны прекращением генерации ионов Co^{2+}, уровни которых попадают в зону проводимости, связанным, очевидно, с ограниченным количеством дефектов, участвующих в образовании кластеров. В этом и заключается различие между образованием резонансных уровней в $Hg_{1-x}Cr_xSe$ и $Hg_{1-x}Co_xSe$. В $Hg_{1-x}Cr_xSe$ ионы Cr^{2+} образуют электрононейтральные уровни в зоне проводимости, а в $Hg_{1-x}Co_xSe$ уровни ионов Co^{2+} сначала попадают в валентную зону, а затем, благодаря своеобразной дефектной структуре при $N_{Co} \ge 10^{18}$ см$^{-3}$ — в зону проводимости.

Твердый раствор $Hg_{1-x}Co_xSe$, как и $Hg_{1-x}Cr_xSe$, сразу после роста кристалла является метастабильным материалом, о чем свидетельствуют комплексные экспериментальные исследования с помощью осцилляций ШдГ, ЭСР, РДП и гальваномагнитных измерений, результаты которых представлены на рис. 1,3 и 7. Из этих рисунков видно, что в результате хранения образцов $Hg_{1-x}Co_xSe$ в течение некоторого времени и их отжига происходят те же процессы, что и в $Hg_{1-x}Cr_xSe$ при прочих равных условиях.

Таким образом, в ходе исследований влияния дефектной структуры на магнитные и электронные свойства $Hg_{1-x}Cr_xSe$ и $Hg_{1-x}Co_xSe$ получены следующие результаты.

1. Установлена природа фазового перехода в $Hg_{1-x}Cr_xSe$, связанная с наличием двух групп магнитных спин-центров с разным характером обменного взаимодействия, которые обусловлены дефектной структурой кристалла.

2. Существенные изменения магнитных свойств, зонных и кинетических параметров $Hg_{1-x}Cr_xSe$, электронных и физических свойств $Hg_{1-x}Co_xSe$ происходят под влиянием изменения дефектной структуры кристалла.

3. Непосредственно установлено наличие резонансных уровней в зоне проводимости $Hg_{1-x}Co_xSe$, которые связаны с наличием ионов Co^{3+}. Происхождение этих и резонансных уровней в $Hg_{1-x}Cr_xSe$ и $Hg_{1-x}Fe_xSe$ различается тем, что уровни ионов Cr^{2+} и Fe^{2+} изначально расположены в зоне проводимости, а уровни ионов Co^{2+} — в валентной зоне. Только благодаря своеобразной дефектной структу-

ре $Hg_{1-x}Co_xSe$ часть уровней ионов Co^{2+} попадает в зону проводимости с последующей автоионизацией Co^{2+} и образованием Co^{3+}.

4. Для получения наиболее качественного материала на основе $Hg_{1-x}Cr_xSe$ и $Hg_{1-x}Co_xSe$ необходимо, чтобы этот материал после синтеза пришел в более равновесное состояние, а затем производить его отжиг.

В заключение мы хотим отметить, что авторы работы [5] свои результаты, полученные на основании гальваномагнитных и магнитных измерений в $Hg_{1-x}Co_xSe$, интерпретировали исходя из не совсем верного предположения о том, что происхождение резонансных уровней Co^{2+} в $Hg_{1-x}Co_xSe$ такое же, как и уровней Fe^{2+} в $Hg_{1-x}Fe_xSe$. Это противоречит результатам [14], а также данным настоящего и более раннего [7] исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фондом фундаментальных исследований Государственного комитета Украины по вопросам науки и технологий.

1. J. K. Furdyna, *J. Appl. Phys.* **64**, R29 (1988).
2. В. Д. Прозоровский, И. Ю. Решидова, С. Ю. Паранчич, Ю. С. Паранчич, *ФТТ* **34**, 882 (1992).
3. В. Д. Прозоровский, И. Ю. Решидова, А. И. Пузыня, Ю. С. Паранчич, *ФНТ* **21**, 1057 (1995).
4. В. Д. Прозоровський, І. Ю. Решидова, С. Ю. Паранчич, Ю. С. Паранчич, *УФЖ* **40**, 1005 (1995).
5. M. Averous, C. Fau, S. Charar, M. El Kholdi, V. D. Ribes, and Z. Golacki, *Phys. Rev. B***47**, 10261 (1993).
6. В. Д. Прозоровский, И. Ю. Решидова, С. Ю. Паранчич, Л. Д. Паранчич, *ФТТ* **32**, 3290 (1990).
7. В. Д. Прозоровский, И. Ю. Решидова, С. Ю. Паранчич, Л. Д. Паранчич, *ФНТ* **21**, 576 (1995).
8. Л. М. Стоунхэм, *Теория дефектов в твердых телах*, Мир, Москва (1978).
9. Н. П. Богородицкий, Ю. М. Волокобинский, А. А. Воробьев, Б. М. Тареев, *Теория диэлектриков*, Энергия, Москва-Ленинград (1965).
10. В. Д. Прозоровский, И. Ю. Решидова, С. Ю. Паранчич, Л. Д. Паранчич, *Физика и техника высоких давлений*, **1**, 13 (1991).
11. Н. П. Гавалешко, П. Н. Горлей, В. А. Шендеровский, *Узкозонные полупроводники. Получение и физические свойства*, Наукова думка, Киев (1984).
12. С. Л. Гинзбург, *Необратимые явления в спиновых стеклах*, Наука, Москва (1989).
13. T. Dietl, *J. Cryst. Growth* **101**, 808 (1990).
14. C. A. Bates and K. W. H. Stevens, *Rep. Progr. Phys.* **49**, 783 (1986).

Influence of defect structure on magnetic and electronic properties of $Hg_{1-x}Cr_xSe$ and $Hg_{1-x}Co_xSe$

V. D. Prozorovskii, I. Yu. Reshidova, A. I. Puzynya, and Yu. S. Paranchich

The results of experimental investigations of the Shubnikov-de Haas oscillations at superhigh frequencies, electron spin resonance, magnetic susceptibility, relaxation dielectric losses, and galvanomagnetic measurements in the $Hg_{1-x}Cr_xSe$ and $Hg_{1-x}Co_xSe$ single-crystal samples are presented. Analysis of the results has shown that the magnetic and electronic properties of $Hg_{1-x}Cr_xSe$ and $Hg_{1-x}Co_xSe$ depend on the defect structure of the substance and the type of defects making this structure. The manifestation of critical phenomena in $Hg_{1-x}Cr_xSe$ also depends on the defect structure.