

ЧЕРНІВЕЦЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

ім. Ю.Федьковича

На правах рукопису

ПАРАНЧИЧ

Юрій Степанович

**Нові напівмагнітні напівпровідники $M_xHg_{1-x}Se$ (M-Cr,Co),
одержання і їх основні властивості.**

01.04.10 - фізика напівпровідників і діелектриків

Автореферат

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Чернівці - 1996

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано на кафедрі напівпровідникової мікроелектроніки
Чернівецького державного університету ім. Ю.Федьковича

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук,
професор Раренко Іларій Михайлович

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук,
професор Савицький Володимир Григорович
доктор фізико-математичних наук,
професор Горлей Петро Миколайович

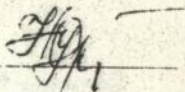
Провідна організація: Інститут напівпровідників НАН України,
м. Київ

Захист відбудеться 25 жовтня 1996 р. о 15-й годині на засіданні
спеціалізованої вченої ради Д 07.01.06. при Чернівецькому державному
університеті ім. Ю.Федьковича (274012, м.Чернівці, вул.
Коцюбинського,2).

З дисертацією можна ознайомитися в науковій бібліотеці
Чернівецького державного університету ім. Ю.Федьковича (вул.
Л.Українки,23).

Автореферат розісланий 24 вересня 1996 р.

Вчений секретар
спеціалізованої ради



М.В.Курганецький

ЛННБ України ім.В.Стефаника



00760416 (0)

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ.

Актуальність теми. Телурид і селенід ртуті і їх сплави з халькогенідами марганцю, заліза, хрому, в останні роки є об'єктами інтенсивних досліджень, як з чисто теоретичної так і з практичної точок зору. Це обумовлено такими специфічними властивостями:

- по-перше, багатокомпонентність напівмагнітних напівпровідників (НМН) дозволяє змінювати постійну ґратки, енергетичну щільну, ефективні маси носіїв заряду, та інші важливі фізичні параметри шляхом зміни складу;

- по-друге, НМН представляють інтерес з точки зору їх магнітних властивостей, як неупорядковані магнітні сплави, в яких виявлено перехід в фазу спінового скла, утворення антиферомагнітних кластерів;

- по-третє, наявність магнітних іонів (Mn, Fe, Cr) в діамантній матриці напівпровідників обумовлює спін-спінову обмінну взаємодію зонних р чи s-електронів з d-електронами, які локалізовані на магнітних іонах. Ця взаємодія приводить до зміни параметрів, які характеризують зонні і домішкові стани і, як наслідок, до нових фізичних ефектів.

Ця новизна фізичних ефектів і явищ, в доповнення до вже загальновідомих властивостей, притаманних звичайним вузькозонним напівпровідникам, ставить НМН у ряд найбільш цікавих та перспективних, на сьогодні, об'єктів дослідження у фундаментальній та прикладній фізиці напівпровідників. Новим типом НМН є селенід ртуті легований домішками групи заліза і тверді розчини $Fe_xHg_{1-x}Se$, $Cr_xHg_{1-x}Se$, $Co_xHg_{1-x}Se$. Але достатньо вивченим є лише селенід ртуті легований залізом [1-4]. В $HgSe:Fe$ іони $Fe^{2+}(3d^6)$ як і іони $Mn^{2+}(3d^5)$ є домішками заміщення в ґратці $HgSe$, але на відміну від іонів Mn^{2+} , рівень яких розташований глибоко у валентній зоні, вони утворюють вузький донорний рівень на фоні суцільного спектру зони провідності. Кулонівське відштовхування між трьохвалентними іонами Fe^{3+} , які виникають внаслідок автоіонізації іонів Fe^{2+} , приводить до кореляції в їх просторовому розташуванні і, як наслідок, до аномальних електрофізичних властивостей.

Фізичні властивості $HgSe:Cr$, $HgSe:Co$ і твердих розчинів на їх основі, одержанню і дослідженню яких присвячена дана дисертаційна робота, практично не вивчені. Деякі результати вимірювань

електричних, магнітних, оптичних властивостей HgSe:Co одержані в роботах [5-7], але висновки, які в них зроблено, є неоднозначними і вимагають подальших досліджень. Нерозуміння фізичних процесів, які відбуваються в цих матеріалах, недоскопальність технології одержання монокристалів, стримують створення на їх основі приладів з принципово новими властивостями, і не дозволяють однозначно встановити природу явищ, що спостерігалися.

Тому дисертація присвячена експериментальному дослідженню технології одержання монокристалів $\text{M}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Co}$), їх фізичних властивостей, та розвитку модельних представлень про природу явищ, які спостерігаються і можливостей їх практичного застосування.

Метою роботи було проведення комплексних досліджень електричних, магнітних, гальваномагнітних, осциляційних, термоелектричних явищ, спектрів електрошпо-спінового резонансу (ЕСР) на монокристалах $\text{Cr}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$ ($0 \leq x \leq 0,1$), $\text{Co}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$ ($0 \leq x \leq 0,1$), встановлення особливостей поведінки домішки $3d$ елементів (Cr, Co) в діамагнітній матриці.

При цьому розв'язувались такі основні завдання:

- 1) розробка методів синтезу і вирощування монокристалів $\text{Cr}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$, $\text{Co}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$ ($0 \leq x \leq 0,3$);
- 2) дослідження залежності основних характеристик зонного спектру від концентрації носіїв, складу, магнітного поля в широкому інтервалі температур (1,5-400)К з вимірювань кінетичних, осциляційних і магнітних явищ;
- 3) дослідження природи обмінної взаємодії між спінами зонних носіїв і локалізованими магнітними моментами в НМН;
- 4) встановлення зарядового і енергетичного станів іонів Cr і Co в селеніді ртуті;
- 5) вивчення можливостей практичного застосування одержаних напівмагнітних матеріалів.

Методи дослідження: Виконання поставлених завдань здійснювалося шляхом проведення комплексних сучасних експериментальних методів і розрахунків на ЕОМ з застосуванням

сучасних теорій. Досліджувались структурні, кінетичні, термоелектричні, магнітні властивості, а також спектри ЕСР і осциляційні явища. Вимірювання виконані в широкому інтервалі температур (1,5 - 400)К, магнітних полях (до 60кЕ), при одновісному і гідростатичному тисках (до 8кбар) на зразках різних складів ($0 \leq x \leq 0,3$). Однорідність досліджуваних зразків контролювалась за допомогою спектрів ЕСР, магнітної сприйнятливості і методом вимірювання густини.

Наукова новизна і практична значимість роботи визначаються сукупністю результатів сформульованих у висновках дисертації і приведених у закінченні реферату. Основні нові результати дисертаційної роботи:

1. В сплавах $\text{Cr}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$, з вмістом Cr, більше 15% присутня друга фаза, яка відноситься до сполуки HgCr_2Se_4 кубічної симетрії з періодом кристалічної ґратки 10,753 Å.

2. Хром в HgSe утворює резонансний донорний рівень, енергетичне положення якого в зоні провідності становить $\sim 0,1^e$ еВ.

3. Перехід в фазу спінового скла відбувається в тих зразках $\text{Cr}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$ в яких зарядовий стан Cr^{3+} метастабільний, причому механізм утворення спінового скла відмінний від механізму, який спостерігається в халькогенідах ртуті і кадмію з Mn, і обумовлений не феромагнетизмом, а пружною деформацією.

4. Магнітні сприйнятливості зразків відпалених в парах селену і ртуті істотно відрізняються за температурними залежностями. На температурних залежностях $\chi(T)$ зразків відпалених в парах ртуті чітко спостерігається наявність фази спінового скла, причому із збільшенням складу температура переходу в фазу спінового скла зростає.

5. Кобальт в селеніді ртуті утворює два магнітні спін-центри. Рівні, які обумовлені Co^{2+} , лежать у валентній зоні, а рівні Co^{2+} разом з асоційованими дефектами утворюють іонний кластер, енергетичні рівні якого знаходяться в зоні провідності.

Отримані в роботі нові дані суттєво розширюють фізичні уявлення про роль домішок з незаповненою 3d-оболонкою в селеніді ртуті. Значне спінове розщеплення енергетичних рівнів, індукованих s-p-d обміном при азотних температурах, створює передумови для розробки джерел та

приймачів, магнітокерованих пристроїв, вентилів, модуляторів і інших приладів, які можуть працювати у широкому діапазоні ІЧ-спектру.

Ступінь достовірності. Достовірність отриманих результатів і зроблених на їх основі висновків підтверджена шляхом застосування незалежних експериментальних методів досліджень (ЕСР, осциляції ШдГ, магнітна сприйнятливність), та використанні високоточних методик, апробованих раніше на інших об'єктах, використанням для обробки результатів вимірювань досконалої обчислювальної техніки.

На захист виносяться:

1. Результати досліджень положення резонансного рівня хрому і кобальту в селеніді ртуті, одержаних з температурних залежностей кінетичних коефіцієнтів і осциляцій Шубнікова-де Гааза.

2. Процеси взаємодії в системах $Cr_xHg_{1-x}Se$, $Co_xHg_{1-x}Se$, природа явищ, що спостерігались, основні зонні параметри і їх залежність від зовнішніх факторів.

3. Особливості поведінки магнітних властивостей і спектрів електронно-спінового резонансу в $Cr_xHg_{1-x}Se$.

Апробація роботи. Основні результати дисертаційної роботи були апробовані і обговорювались на таких конференціях, нарадах і семінарах: XXV Всесоюзній нараді з фізики низьких температур (Донецьк, 1990 р.), Міжнародній конференції з потрійних і багатокомпонентних сполук (Кишинів, 1990р.), II Українській конференції "Матеріалознавство і фізика напівпровідникових фаз змінного складу" (Ніжин, 1993р.), Ювілейній конференції Інституту електронної фізики (Ужгород, 1993р.), Міжнародних конференціях з фізичних проблем наукового матеріалознавства напівпровідників (Чернівці, 1994, 1995 рр.) і семінарах кафедри мікроелектроніки ЧДУ.

Особистий внесок. Дослідження, приведені в дисертації є результатом роботи автора, якому належить реалізація технологічних експериментів, експериментальних досліджень електричних, гальваномагнітних, термоелектричних, магнітних властивостей, формулювання загальних висновків дисертації і основних положень, що виносяться на захист.

Дослідження спектрів ЕСР і осциляцій ШДГ проведені у співавторстві з співробітниками Донецького фізико-технічного Інституту, Інституту фізики металів Уральського відділення РАН.

Публікації. За результатами досліджень опубліковано 18 друкованих праць, список яких наведено на закінчення реферату.

Структура і об'єм дисертації. Дисертаційна робота складається з вступу, чотирьох розділів, висновків, списку цитованої літератури, вміщує 133 сторінки машинописного тексту, 65 малюнків, 7 таблиць, 117 найменувань літературних джерел.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ.

У вступі обґрунтовується актуальність вибраної теми досліджень, сформульовані мета і основні завдання роботи, її наукова новизна, практична значимість одержаних результатів, наведені основні положення, які виносяться на захист, а також відомості про апробацію.

Перший розділ вміщує в себе огляд літератури. В ньому розглянуто зонну структуру напівмагнітних напівпровідників, особливості поведінки Fe в HgSe (осциляції ШДГ, рухливість електронів, температура Дінгла і оптичні властивості), модель впорядкування Міцельського і її аналіз. Приведені літературні дані стосовно досліджень поведінки Co в HgSe.

Другий розділ присвячений опису технології синтезу і вирощування монокристалів твердих розчинів $Cr_xHg_{1-x}Se$, $Co_xHg_{1-x}Se$, контролю їх якості, дослідженню кристалічної структури і термічній обробці зразків в контрольованих умовах. Так як діаграми станів $Cr_xHg_{1-x}Se$, $Co_xHg_{1-x}Se$ не вивчені, то умови синтезу і режими росту підбирались експериментально. Синтез кристалів проводився за заданою програмою: нагрів до температури (350-400) $^{\circ}C$ проводили з швидкістю 100град/год, а при температурах вище 400 $^{\circ}C$ - швидкість нагріву складала (20-30)град/год. Вирощування монокристалів здійснювали методом Бріджмена при температурному градієнті (30-35)град/см і швидкостях кристалізації (0,5-3,5) мм/год.

Рентгенографічні дослідження проведені на дифрактометрі ДРОН-2,0 в Cu K_α - випромінюванні. Аналіз дифрактограм для сплавів $\text{Cr}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$, $\text{Co}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$ складів $x=0-0,15$ показує, що додаткових ліній на дифрактограмах не спостерігається. Збільшення вмісту Cr, Co приводить до утворення другої фази. Наявність тільки однієї лінії для сплавів з Co не дає змоги однозначно ідентифікувати цю фазу. Розрахунки показують, що дана лінія може відноситись до сполуки CoSe або CoSe_2 . Для сплавів з Cr одержана серія ліній відноситься до сполуки HgCr_2Se_4 з кубичною симетрією, період кристалічної ґратки якої 10,753 Å.

Контроль од.орідності досліджуваних кристалів проводили методами ЕСР, магнітної сприйнятливості і вимірювань густини. На основі експериментальних результатів встановлено, що має місце нерівномірний розподіл компонент вздовж напрямку росту, що характерно для твердих розчинів з коефіцієнтом сегрегації більшим одиниці. Приведені конкретні умови відпалу зразків в парах компонент і встановлено, що відпал в парах Se покращує радіальний розподіл Cr.

В третьому розділі викладені результати досліджень температурних залежностей кінетичних коефіцієнтів кристалів $\text{Cr}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$. На основі численних експериментальних вимірювань встановлено, що в залежності від того коли проводяться дослідження (відразу ж після росту кристалу, після певного часу зберігання в нормальних умовах, чи після відпалу в парах компонент) їх електронні властивості різні. Для зразків HgSe:Cr з концентрацією $N_{\text{Cr}} = (1 \cdot 10^{18} - 1 \cdot 10^{19})\text{см}^{-3}$ коефіцієнт Холла не залежить від температури. З ростом концентрації Cr до $1 \cdot 10^{20}\text{см}^{-3}$ і більше на залежностях $R(T)$ з'являється особливість, яка полягає в тому, що $R(T)$ росте починаючи з температури $T=200\text{K}$. Для $\text{Cr}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$ ($x \geq 0,05$) коефіцієнт Холла росте з температурою, якщо виміри проводити в неперервному режимі, а якщо зразок витримати при кімнатній температурі протягом 1 год, то система повертається в початковий стан і в подальшому R не залежить від температури. На температурних залежностях $R(T)$ і $\mu(T)$ зразків, витриманих протягом року в нормальних умовах, аномалії відсутні, причому рухливості цих зразків значно більші ніж зразків, які досліджувались відразу після росту кристалу. Невеликий розкид

концентрації носіїв заряду в невідпалених і відпалених зразках на залежності $n(N_{Cr})$ є доказом того, що рівень Фермі захоплюється рівнем хрому починаючи з концентрації хрому $(2-3) \cdot 10^{18} \text{см}^{-3}$.

Розглянуті термоелектричні і термомагнітні властивості $\text{Cr}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$ на основі яких визначені значення ефективних мас, що знаходяться в межах $(0,03-0,05)m_0$, а енергетичне положення резонансного рівня, обумовленого атомами Cr, складає $(0,14-0,16)eV$.

Приведені результати низькотемпературних досліджень (4,2K) залежності концентрації вільних носіїв і рухливості електронів від концентрації атомів хрому. Як і у випадку HgSe:Fe , для HgSe:Cr має місце ріст рухливості при концентрації атомів хрому $\sim 5 \cdot 10^{18} \text{см}^{-3}$, тобто в кристалах HgSe:Cr кулонівська кореляція між іонами Cr^{3+} обумовлює їх впорядкування, а це, в свою чергу, веде до зменшення імовірності розсіювання електронів. Слабший ріст рухливості при зміні концентрації N_{Cr} від $1 \cdot 10^{18} \text{см}^{-3}$ до $5 \cdot 10^{18} \text{см}^{-3}$, як це має місце в HgSe:Fe , і дещо більший розкид значень концентрації електронів і рухливості в області більших значень N_C , може обумовлюватись тим, що, на відміну від Fe^{2+} , іони Cr^{2+} в основному стані володіють магнітним моментом. Ширина рівня, внаслідок взаємодії між іонами, може дещо змінюватись від зразка до зразка і в результаті цього рівень Фермі може фіксуватись при різних значеннях енергії.

В цьому ж розділі приведені результати досліджень спектрів ЕСР, впливу на них одновісного тиску а також дані вимірювань магнітної сприйнятливості. Спектр ЕСР зразків з $N_{Cr} = 5 \cdot 10^{18} \text{см}^{-3}$, які досліджувалися після вирощування, починає спостерігатись з температури $T=150\text{K}$, а із зменшенням температури до $T_0=29\text{K}$ спектр складається з однієї симетричної лінії, яка має форму кривої Лоренца. При $T < 29\text{K}$ з'являється друга резонансна лінія поглинання, інтенсивність якої майже на порядок менша інтенсивності основної лінії, причому наявна сильна анізотропія спектру. При охолодженні зразка від $T > T_g = 29\text{K}$ до $T < T_g$ в магнітному полі $B_c \geq 0,22\text{T}$ (B_c - магнітне поле в якому охолоджується зразок) істотно змінюється анізотропія спектру і резонансне поле (B_p), в порівнянні з охолодженням зразка при $B_c = 0$. Співставлення експериментальних даних з літературними по стану спінового скла [8] свідчить, що в HgSe:Cr має місце фазовий перехід, який пов'язаний з локальним заморожуванням спінів. Перехід у фазу

спінового скла відбувається в зразках, зарядовий стан Cr^{3+} яких метастабільний, причому механізм утворення спінового скла в $\text{Cr}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$ відмінний від механізму, який спостерігається в халькогенідах ртуті і кадмію з Mn. Згідно [3] механізм утворення спінового скла в халькогенідах ртуті і кадмію з Mn пов'язаний з локальними флуктуаціями спінів, які визначають початок утворення кластерів, збільшуючись в розмірах з пониженням температури до температури "зщеплення" T_g , яка є температурою переходу у фазу спінового скла. З ростом кластерів збільшується ширина лінії ЕСР, яка може досягти 1Т при наближенні температури до T_g . В нашому випадку залежність $\Delta B(T)$ має протилежний характер.

Дослідження магнітних властивостей $\text{Cr}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$ ($0 \leq x \leq 0,1$) проведені методом Фарадея і індукційним методом. Температурні залежності магнітної сириніятливості $\chi(T)$ зразків $\text{HgSe}:\text{Cr}$ різної концентрації свідчать, т.є з ростом концентрації Cr в HgSe парамагнетизм зразків зростає і при концентрації $N_{\text{Cr}} \geq 1 \cdot 10^{19} \text{см}^{-3}$ зразки повністю переходять в парамагнітний стан. Співставлення теоретичних розрахунків з експериментальними даними вказує на їх значну невідповідність. На залежності $\chi_{\text{Cr}}^{-1}(T)$ спостерігається декілька зломів, при

цьому екстраполяція до перерізу з віссю температур дає додатне значення температури Кюрі (0). Виміряні в слабких магнітних полях магнітні сириніятливості зразків, відпалених в парах Se і Hg, істотно відрізняються за температурними залежностями. Залежність $\chi(T)$ для зразків, відпалених в Se, характерна для магніторозбавлених систем з наявністю феромагнітної і антиферомагнітної взаємодій. На температурних залежностях зразків, відпалених в парах Hg, чітко спостерігається наявність фази спінового скла, при цьому із збільшенням складу температура переходу зростає за логарифмічним законом

$$T_f(x) = a + b \cdot \ln x,$$

де a і b постійні.

Результати експериментальних досліджень ЕСР і магнітної сириніятливості χ пояснюються тим фактом, що зразки $\text{Cr}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$, які охолоджені до T_f , набувають аксіальної асиметрії до кубічного поля кристалу при зміні температури, при цьому зміна в симетрії ґратки не є локальною.

В четвертому розділі викладені результати досліджень залежності електронної концентрації і рухливості носіїв заряду для зразків HgSe:Co від концентрації Co в області температур $4,2 \leq T \leq 300\text{K}$ і магнітних полях до 60kE . Експериментальні дані свідчать, що починаючи з найнижчої концентрації лежучої домішки N_{Co} , концентрація електронів стабілізується на рівні $\sim 2 \cdot 10^{18} \text{см}^{-3}$. Характер залежності $\mu(N_{\text{Co}})$ відрізняється від аналогічних залежностей для безщілинних напівпровідників з просторовим впорядкуванням системи заряджених домішок (Fe^{3+} , Cr^{3+}), тобто відсутні явно виражені ділянки росту рухливості при збільшенні вмісту домішки, як це має місце в HgSe:Fe, HgSe:Cr [9]. Рухливості μ для HgSe:Co в усьому інтервалі концентрацій Co близькі до значень μ для кристалів HgSe з мілкими донорами (Ga, -In) і значень, розрахованих по Бруксу-Херінгу для розсіювання на неупорядкованій системі домішкових іонів.

Приведені результати досліджень осциляцій ШдГ при температурах (1,3-4,2)К. На кривих $\rho_{xx}(H)$ спостерігається вузол биття осциляцій, який рухається в сторону більших магнітних полів із зменшенням температури. Рух вузла биття спостерігається на зразках HgSe:Co з концентрацією кобальту $N_{\text{Co}} \geq 1 \cdot 10^{19} \text{см}^{-3}$. При $N_{\text{Co}} < 1 \cdot 10^{19} \text{см}^{-3}$ зміщення вузлів з температурою відсутнє. Зміщення вузлів биття для кристалів $\text{Co}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$ спостерігається при вмісті лежучої домішки ($x \approx 0,0005$), що значно менше, ніж для кристалів $\text{Mn}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$ [10], тобто роль обмінної взаємодії в кристалах $\text{Co}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$ більш істотна.

Розглянуто вплив відпалу в парах компонент на властивості HgSe:Co з концентрацією N_{Co} від $1 \cdot 10^{18} \text{см}^{-3}$ до $1 \cdot 10^{20} \text{см}^{-3}$ при 77К. Встановлено, що після відпалу в парах Se концентрація електронів зменшується, а при відпалі в парах Hg - збільшується. На залежності $\mu(N_{\text{Co}})$ збільшення рухливості при певних концентраціях N_{Co} не відбувається. З відпалом в парах Se, в зв'язку із зменшенням вакансій Se, які є розсіюючими центрами, рухливість дещо збільшується, а після відпалу в парах ртуті - зменшується, оскільки ртуть, яка входить в міжвузля, є додатковим центром розсіювання.

В цьому ж розділі приведені результати досліджень впливу всестороннього тиску на поведінку Fe і Co в HgSe, а також спектрів ЕСР і осциляцій ШдГ на ЗВЧ. Встановлено, що для HgSe:Co $n^{2/3}(p) \cong \text{const}$, а для HgSe:Co залежність $n^{2/3}(p)$ є лінійною. Паралельний хід залежностей $n^{2/3}(p)$ для HgSe:Fe з $N_{\text{Fe}} = 5 \cdot 10^{19} \text{см}^{-3}$ і $1 \cdot 10^{19} \text{см}^{-3}$ означає,

що стани заліза розмиті. Зміна співвідношення $N_{Fe^{3+}}/N_{Fe}$, в результаті переходу частини електронів із зони провідності на домішкові стани, не викликає зміщення E_{Fe} за рахунок великої густини станів і малого числа надлишкових електронів. Для HgSe:Co рухливість μ практично не змінюється з тиском, а температура Дінгла дещо зменшується, що є свідченням того, що в HgSe:Co впорядкування в розташуванні іонів Co не спостерігається.

Дослідження ЕРС в інтервалі температур (1,55-12)К показали, що при $N_{Co} < 1 \cdot 10^{18} \text{см}^{-3}$ спектр складається з однієї лінії поглинання, а при $N_{Co} > 1 \cdot 10^{18} \text{см}^{-3}$ в спектрі з'являється друга лінія. Резонансні магнітні поля цих ліній відповідають g-факторам рівним $2,23 \pm 0,005$ і $2,02 \pm 0,01$ відповідно. Із зміною N_{Co} ширина кожної лінії змінюється по різному, причому різний характер зміни мають і інтегральні інтенсивності цих ліній, тобто при $N_{Co} > 1 \cdot 10^{18} \text{см}^{-3}$ спектр ЕРС, який складається з двох ліній, обумовлений двома магнітними спин-центрами. Оскільки в HgSe асоційовані дефекти існують у вигляді нейтральних комплексів $(V_{Hg})^0 Se_2$ (де V_{Hg} - вакансія ртуті), іон Co^{2+} , який разом з асоційованим дефектом знаходиться в сусідньому вузлі, утворює іонний кластер, енергетичні рівні якого знаходяться в зоні провідності, а рівні іону Co^{2+} , які не знаходяться поблизу вказаного дефекту - у валентній зоні.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ.

1. Розроблена і освоєна технологія синтезу і вирощування монокристалів $\text{Cr}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$, $\text{Co}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$ ($0 \leq x \leq 0,3$). В результаті одержані достатньо однорідні монокристали n-типу провідності.

Встановлено, що в сплавах з вмістом Cr, більше 15 % присуття друга фаза, яка відноситься до сполуки HgCr_2Se_4 кубічної симетрії з періодом кристалічної ґратки 10,753 Å.

2. На основі досліджень кінетичних властивостей зразків, виготовлених відразу ж після вирощування кристалів $\text{Cr}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$, в температурній області (180-300)K виявлені аномалії, які полягають в рості коефіцієнту Холла і пов'язані зі зміною зарядового стану іонів Cr.

Для зразків $\text{Cr}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$, витриманих в звичайних умовах протягом року, або відпалених в парах компонент (Hg,Se), аномалії на температурних залежностях кінетичних коефіцієнтів відсутні, що пов'язано з переходом хрому в зарядовий стан Cr^{2+} .

3. Встановлено, що Cr в HgSe утворює резонансний допорний рівень, енергетичне положення якого в зоні провідності становить 0,16 eВ.

4. Вперше з досліджень спектру ЕСР в температурному інтервалі (1,5-200)K для зразків $\text{Cr}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$ виявлено наявність переходу в фазу спінового скла. Перехід в фазу спінового скла відбувається в зразках, зарядовий стан Cr^{3+} яких метастабільний, що створює можливість для утворення під час переходу Cr^{3+} в Cr^{2+} декількох груп з нееквівалентними позиціями спін-центрів.

Механізм утворення спінового скла в $\text{Cr}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$ відмінний від механізму, який спостерігається в халькогенідах ртуті і кадмію з Mn і обумовлений не феромагнетизмом, а деформацією.

5. Вперше проведені дослідження магнітної сприйнятливості зразків $\text{Cr}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$ ($0 \leq x \leq 0,1$). Встановлено, що магнітні сприйнятливості зразків відпалених в парах селену і ртуті, істотно відрізняються за температурними залежностями. Залежність $\chi(T)$ для зразків, відпалених в Se, характерна для магніторозбавлених систем з наявністю феромагнітної і антиферомагнітної взаємодій. На залежностях $\chi(T)$

зразків, відпалених в парах Hg, чітко спостерігається наявність фази спінового скла. Температура переходу T_f для різних складів змінюється за логарифмічним законом.

$$T_f(x) = a + b \ln x, \text{ де } a = 253,84\text{K і } b = 19,75\text{K.}$$

6. На основі низькотемпературних досліджень залежності електронної концентрації і рухливості носіїв заряду зразків HgSe від концентрації атомів кобальту встановлено, що кобальт, як і залізо, і хром, утворює в HgSe резонансні стани на фоні суцільного спектру зони провідності. Але істотного просторового впорядкування системи Co^{3+} , яке привело б до зменшення імовірності розсіювання електронів і, як наслідок, до росту рухливості, не спостерігається.

7. Досліджено поведінку іонів Fe і Co в HgSe при всесторонньому тиску ($T=4,2\text{K}$). Для HgSe:Co залежність $n^{2/3}(P) \sim \text{const}$, а для HgSe:Fe - $n^{2/3}(P)$ є лінійною функцією. Паралельний хід залежностей $n^{2/3}(P)$ для зразків HgSe:Fe з різною концентрацією Fe, свідчить про те, що стани заліза розмиті.

Зміна співвідношення $N_{\text{Fe}^{3+}}/N_{\text{Fe}}$, в результаті переходу частини електронів з зони провідності на домішкові стани ($N_{\text{Fe}^{3+}} + eN_{\text{Fe}^{2+}}$) під дією всестороннього тиску на зразок, не викликає зміщення E_F внаслідок великої густини донорних станів і малого числа надлишкових електронів.

Для HgSe:Co рухливість практично не змінюється з тиском, а температура Дінгла T_D дещо зменшується, що є свідченням того, що впорядкування в розташуванні іонів Co немає.

8. Вперше для $\text{Co}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$ приведені дослідження ЕСР при 1,55-12K. Спектри ЕСР при $N_{\text{Co}} > 10^{18}\text{см}^{-3}$ складаються з двох ліній, які відповідають g-факторам рівним 2,23 і 2,02. Встановлено, що ширина кожної лінії ЕСР, а також інтегральні інтенсивності цих ліній, по різному змінюються в залежності від концентрації кобальту, тобто Co в HgSe утворює два магнітні спін-центри. Рівні, які обумовлені Co^{2+} , лежать у валентній зоні, а рівні Co^{2+} , разом з асоційованими дефектами, утворюють іонний кластер, енергетичні рівні якого знаходяться в зоні провідності.

ЛИТЕРАТУРА ДО АВТОРЕФЕРАТУ.

1. Mycielki A. Fe-based semimagnetic semiconductor (invited) // J. Appl. Phys. -1988.-63.-pp.3279-3284.
2. Twardowski A. Magnetic properties of Fe-based diluted magnetic semiconductors (invited) // J. Appl. Phys. -1990.-67, №9 -pp.5108-5113.
3. Furdyna J.K. Diluted Magnetic Semiconductors // J. Appl. Phys. -1988-4, №64.-pp.R29-R64.
4. Цидильковский И.М. Бесщелевые полупроводники с магнитными примесями, образующими резонансные донорные состояния.- Свердловск, 1991.-(Препр.-УрО АН СССР).-73с.
5. Averous M., Fau C., Charar S., Kholdi M.El., Ribes V.D., Deportes J., Golaski Z. Magnetization and magnetic susceptibility of Co based HgSe with low Co concentration symmetry induced zero gap situation // Sol. State Communication.-1992.-84, № 4.-pp.479 - 485.
6. Szuszkiewicz W., Dynowska E., Miatkowska S., Witkowska B., Julien C., Balkanski M. Determination of the cristal composition for the narrow - gap II-VI semimagnetic semiconductors: the case of $Hg_{1-x}Co_xSe$ mixed crystals // Nukleonika.-1994.-39, № 3.- pp. 99 -104.
7. Szuszkiewicz W., Arciszewska M., Witkowska B., Julien C., Balkanski M. $Hg_{1-x}Co_xSe$ mixed crystals: new semimagnetic semiconductor // J. of Magnetism and Magnetic Materials.-1995.-140 - 144 -pp. 2037 - 2038.
8. Гинсбург С.Л. Необратимые явления и неэргодичность спиновых стекол. Использование ядерных реакторов и ускорителей в физике конденсированного состояния // Материалы семинара (24-30 марта 1985 г., Таллин). Л.: Ин-т ядерной физики, 1986.- С. 3-277.
9. Цидильковский И.М. Бесщелевые полупроводники с магнитными примесями образующими резонансные донорные состояния // УФН.-1992.-162, №1.-С. 63-105.
10. Ляпилин И.И., Пономарев А.И., Харус Г.И., Гавалешко Н.П., Марьянчук П.Д. Особенности эффекта Шубникова-де Гааза в $HgMnSe$ // ЖЭТФ.-1983.-85, в.5.- С. 1638-1646.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ОПУБЛІКОВАНІ В НАСТУПНИХ НАУКОВИХ ПРАЦЯХ.

1. Paranchich S.Y., Paranchich Y.S., Makogonenco V.N., Frasnuyak V.M., Prozorowski V.D. The electrical and magnetic properties of $\text{Cr}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$ // Eighth international conference of ternary and multi-ary compounds.-Kishinev, USSR, September 11-14, 1990, p. 168-169.

2. Прозоровский В.Д., Решидова И.Ю., Паранчич Ю.С., Паранчич С.Ю. Фазовый переход в $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ // Тез. доклада XXV Всесоюзного совещания по физике низких температур.- Донецк, 1990, с.147-148.

3. Глузман Н.Г., Леринман Н.К., Сабирзянова Л.Д., Цидилковский И.М., Паранчич С.Ю., Паранчич Ю.С. Резонансный уровень хрома в селениде ртути // ФТП.-1991.-25, в.1.-С.121-123.

4. Прозоровский В.Д., Решидова И.Ю., Паранчич С.Ю., Паранчич Ю.С. Исследование твердых растворов $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ // ФТТ.-1992.-34, №3.-С.882-888.

5. Цидилковский И.М., Леринман Н.К., Сабирзянова Л.Д., Паранчич С.Ю., Паранчич Ю.С. Резонансные состояния образованные примесями кобальта и никеля в селениде ртути // ФТП.-1992.-26, №11.-С.1894-1898.

6. Tsidilkowski I.M., Lerinman N.K., Sabirzañova L.D., Paranchich S.Yu., Paranchich Yu.S. Features Peculiar to Transport Phenomena in Cobalt-Doped HgSe Crystals // Phys. stat. sol. (b).-1992.-171.-pp. 153-158.

7. Паранчич С.Ю., Паранчич Ю.С., Прозоровський В.Д., Макогоненко В.М. Електронні властивості селеніду ртути, легованого хромом, кобальтом, нікелем // Тези доп. II Української конференції "Матеріалознавство і фізика напівпровідникових фаз змінного складу". - Ніжин, 21-24 вересня, 1993, част.3, с.176.

8. Прозоровський В.Д., Решідова І.Ю., Паранчич Ю.С. Мікрохвильові дослідження $\text{Hg}_{1-x}\text{Co}_x\text{Se}$ // Тези доп. II Української конференції "Матеріалознавство і фізика напівпровідникових фаз змінного складу". - Ніжин, 21-24 вересня, 1993, част.3, С.279-280.

9. Паранчич Л.Д., Паранчич Ю.С., Макогоненко В.М., Курганецький М.В. Фізико-хімічні властивості напівмагнітних

напівпровідників $\text{Cr}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$, $\text{Co}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$ // Тези доп. II Української конференції "Матеріалознавство і фізика напівпровідникових фаз змінного складу". - Ніжин, 21-24 вересня, 1993, част.3, с.296.

10.Паранчич С.Ю., Паранчич Ю.С., Прозоровський В.Д., Макогоненко В.М. Технологія одержання та однорідність кристалів на основі халькогенідів ртуті//Тези доп. ювілейної конференції ІЕФ-93.-Ужгород, 29-30 вересня 1993.-Ужгород, 1993.-С.63-66.

11.Прозоровский В.Д., Решидова И.Ю., Паранчич С.Ю., Паранчич Ю.С. Индуцированный одноосной деформацией электронный спиновый резонанс в $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ //Abstr. of First International Conference on MSCDSS. Chernivtsi, 4-6 October. 1994.-Chernivtsi, 1994, v.2, p.226.

12.Ланчаков А.Т., Леринман Н.К., Сабирзянова Л.Д., Паранчич С.Ю., Паранчич Ю.С. Термоэдс и продольный эффект Нернста-Еттингсгаузена в кристаллах $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ при низких температурах// Abstr. of First International Conference on MSCDSS. Chernivtsi, 4-6 October. 1994.-Chernivtsi, 1994, v.1, p.42.

13.Paranchich S.Yu., Paranchich Yu.S., Makogonenco V.N., Frasunyak V.M., Prozorowski V.D. Electronic and magnetic properties $\text{Cr}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$, $\text{Co}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$, $\text{Ni}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$ //Abstr. International School-Conferense on PPMSS, Chernivtsi, 11-16 September. 1995.-Chernivtsi, 1995,p.54.

14.Prozorovskii V.D., Reshidova I.Yu., Puzynya A.I., Paranchich S.Yu., Paranchich Yu.S. Some physical properties of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ // Abstr. International School-Conferense on PPMSS, Chernivtsi, 11-16 September. 1995.-Chernivtsi, 1995,p.156.

15.Прозоровский В.Д., Решидова И.Ю., Паранчич Ю.С. Исследование энергетических и зарядовых состояний ионов Co в $\text{Hg}_{1-x}\text{Co}_x\text{Se}$ //Физика низких температур.-1995.-21,№5.-С.576-578.

16.Prozorovskii V.D., Reshidova I.Yu., Puzynya A.I., Paranchich Yu.S. Electron spin resonance and magnetic susceptiblity of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ solid solutions with $0,00112 < x < 0,07$ //Low. Temp. Phys.-1995.-21,№6.-pp.1057-1060.

17.Прозоровський В.Д., Решидова І.Ю., Паранчич С.Ю., Паранчич Ю.С. Електроннодипольний спіновий резонанс,

індукований одноосісним напруженням в $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ // УФЖ.-1995.- 40, №9.- С.1005-1008.

18. Паренко И.М., Паранчич Ю.С., Ничий С.В., Макогоненко В.Н. Влияние лазерного излучения на оптические свойства твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$ // Журнал прикладной спектроскопии. - 1996. - 63, №3. - С.512-515.

Паранчич Ю.С. Новые полумагнитные полупроводники $\text{M}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$ (M-Cr, Co) получение и их основные свойства. (Рукопись).

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.10-физика полупроводников и диэлектриков, Черновицкий государственный университет им. Ю. Федьковича. Черновцы, 1996.

Защищаются 18 научных работ, которые содержат экспериментальные исследования технологии получения монокристаллов $\text{M}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$ (M-Cr, Co), их электрические, гальваномагнитные, магнитные, термоэлектрические, осцилляционные свойства. Исследования проведены в широком интервале температур (1,5-400)К, магнитных полях (до 60кЭ), одноосном и гидростатическом давлениях (до 8кбар) на образцах составов ($0 \leq x \leq 0,3$). Однородность исследованных образцов контролировалась с помощью электронно-спинового резонанса, магнитной восприимчивости и измерениями плотности. При помощи рентгеновских исследований установлена область существования твердых растворов $\text{Cr}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$, $\text{Co}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$.

Установлено энергетическое положение резонансного донорного уровня обусловленного ионами Cr. Исследовано влияние отжига в парах компонент на аномальные свойства HgSe:Cr .

Впервые обнаружено паличие перехода в фазу спинового стекла в образцах $\text{Cr}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$ и установлена зависимость температуры перехода от содержания хрома. Определено энергетическое положение и зарядовое состояние ионов Cr в HgSe .

Paranchych Ju.S. New semimagnetic semiconductors: growth and main properties of $M_xHg_{1-x}Se$ (M - Cr, Co). (Manuscript).

The theses on searchot scientific degree of candidaate of physico-mathematical science specialization 01.04.10 - physics of semiconductors. Chernivtsi State University named after Ju. Fed'kovych, Chernivtsj, 1996.

There are defended 18 papers having experimental study of $M_xHg_{1-x}Se$ (M - Cr, Co) growing thechnology and electrical galvanomagnetic, magnetic, thermoelectric and oscillation properties of obtained samples. The investigations were carried out in wide temperature range (1,5-400)K and under magnetic fields up to 60kOe and uniaxial hydrostatic pressure up to 8 kbar for sampes with $0 \leq x \leq 0,3$. The homogeneity of obtained samples was controlled using Electron Spin resonance and by measurements of magnetic susceptibility and density. The ranges of $Cr_xHg_{1-x}Se$, $Co_xHg_{1-x}Se$ solid solution existence were determined from X-ray analysis.

The energy position of resonant donor level which appears in the presence of Cr ions war obtained. The influence of annealing in the components vapour on anomalous properties of HgSe:Cr crystals was studied as well. It was investigated for the first time that $Cr_xHg_{1-x}Se$ samples transform into spin glass phase and it was determined the temperature dependence of this transition on Cr content. The energy position and charge state of Cr ions in HgSe samples were also studied.

Ключові слова: напівмагнітний напівпровідник, технологія, тверді розчини, рухливість, ефективна маса, резонансний рівень, енергетичний спектр, електронний спіновий резонанс, магнітна сприйнятливність, обмінна взаємодія, фазовий перехід.

...the results of the present study are in agreement with those reported by ... (M. C. ...)

The authors are indebted to the ... for their generous donation of ...

Chemical analysis was carried out by ...

Time was devoted to ...

M. C. ...

The investigation was carried out in the ...

... and under nitrogen ...

pressure up to 8 bar ...

... and under nitrogen ...

... and under nitrogen ...

Printed in Great Britain
by the University Press, Cambridge
and printed by the University Press, Cambridge
in the year 1911.

Printed in Great Britain by the University Press, Cambridge
in the year 1911.

113090

Підписано до друку 23.09.96.
Формат 60x84/16.Папір друкарський.
Друк офсетний. Ум.друк.арк. 1,1.
Обл.-вид. арк. 1,1. Тираж 100 прим.
Зам. 275.

Друкарня видавництва "Рута" Чернівецького держуніверситету
274012, Чернівці, вул. Коцюбинського, 2

A 35.637
AB 35.637