

ЧЕРНІВЕЦЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

ім. Ю. Федьковича

МАР'ЯНЧУК Павло Дмитрович

УДК 621.315.592

**Електронні явища в напівмагнітних
напівпровідникових твердих розчинах
на основі $A^{II}B^{VI}$**

01.04.10 - фізика напівпровідників і діелектриків

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня

доктора фізико-математичних наук

Чернівці-1997



АВ 39. 497

дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Чернівецькому державному університеті імені Юрія Федьковича, Міністерство освіти України.

Науковий консультант доктор фіз.-мат. наук, професор Гавалешко Микола Петрович, Чернівецький державний університет, кафедра фізичної електроніки, професор.

Офіційні опоненти:

доктор фіз.-мат. наук, професор Баранський Петро Іванович, Інститут фізики напівпровідників НАН України, головний науковий співробітник;

доктор фіз.-мат. наук, професор Ковалюк Захар Дмитрович, керівник Чернівецького відділення інституту проблем матеріалознавства НАН України;

доктор фіз.-мат. наук, професор Савицький Володимир Григорович, Інститут прикладної фізики Львівського державного університету імені Івана Франка, директор.

Провідна установа Інститут фізики НАН України, м. Київ.

Захист відбудеться 27 лютого 1998 р. о 15⁰⁰ год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 76.051.01 Чернівецького державного університету ім. Ю.Федьковича (274012, м. Чернівці, вул. Коцюбинського, 2).

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Чернівецького державного університету, вул. Лесі Українки, 23.

Автореферат розісланий " 23 " січня 1998 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

Курганецький М.В.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Марганцевмісні тверді розчини на основі $A^{II}B^{VI}$ відносяться до нового класу напівпровідникових кристалів - напівмагнітних напівпровідників. Результати, які відомі на даний час, свідчать про те, що ці кристали, напевне, є найбільш цікавою для досліджень групою твердих тіл.

Особливо цікавими як з точки зору фундаментальних досліджень так і можливостей практичного використання є марганцевмісні тверді розчини на основі халькогенідів ртуті, що складаються із компонентів, одні з яких є безцілиніми (наприклад, $HgSe$, $HgTe$) або широкозонними (наприклад, $CdTe$, $CdSe$) діаманітними напівпровідниками, а інші $MnSe$ та $MnTe$ - широкозонними антиферомагнетиками. Зміна складу приводить до плавної перебудови енергетичної зонної структури цих твердих розчинів, аналогічно $Hg_{1-x}Cd_xTe$. При цьому кристали марганцевмісних твердих розчинів на основі халькогенідів ртуті володіють властивостями, які притаманні твердим розчинам типу $Hg_{1-x}Cd_xTe$ і зумовлюють можливості та перспективи використання цих кристалів в електроніці: непараболічність зонного спектру, переходом безщільний - звичайний напівпровідник, малими ефективними масами електронів, великими рухливостями носіїв заряду і т.д.

Крім цього, наявність магнітної компоненти (Mn) приводить до різних типів обмінної взаємодії в напівмагнітних напівпровідниках, вплив якої на зонні параметри кристалів змінюється з вмістом Mn та під дією магнітного поля, тиску і температури. Ця додаткова можливість керування зонним спектром разом з відзначеними вище властивостями марганцевмісних твердих розчинів на основі халькогенідів ртуті відкриває нові (ширші порівняно з твердими розчинами типу $Hg_{1-x}Cd_xTe$) перспективи як для фундаментальних досліджень, так і для практичного використання вказаних кристалів.

Саме тому вивчення властивостей підсистеми магнітних моментів, локалізованих на атомах Mn , (яка характеризує невпорядкованість твердого розчину по марганцю), і динаміки процесів, які відбуваються в ній при зміні складу твердих розчинів, температури (T), величини магнітного поля (H), тиску (P) та в результаті термообробки кристалів в парах компонентів, дає можливість прослідкувати за зміною невпорядкованості, еволюцією і впливом

різних типів обмінних взаємодій на зонний спектр, глибше зрозуміти фізичні явища в напівмагнітних напівпровідниках і повніше розкрити можливості їх практичного використання.

Обрання нами **об'єктом дослідження** марганцевмісних твердих розчинів на основі $A^{II}B^{VI}$ обумовлено тим, що марганець, заміщаючи атоми в A^{II} підґратці володіє в стані Mn^{2+} стабільною напівзаповненою $3d^5$ -підоболонкою і не змінює свого зарядового стану, а значить має стабільний магнітний момент. Це дає змогу: визначити вміст марганцю в зразку (склад твердого розчину по марганцю) із вимірів магнітної сприйнятливості; пов'язувати зміну ефективного магнітного моменту атома Mn ($\mu_{\text{еф.}}$) із зміною обмінної взаємодії $Mn-Se(Te)-Mn$, яка обумовлена температурою, магнітним полем або зміною розмірів кластерів в результаті термообробки; досліджувати неупорядкованість твердого розчину з допомогою магнітної сприйнятливості; проводити теоретичні розрахунки, знаючи що $S=5/2$.

До мінімального набору об'єктів дослідження входять:

$Hg_{1-x}Mn_xSe$ - тому що кристали одержуються тільки п-типу; володіють безщільним, вузькозонним і широкозонним станом; для них можна надійно визначити параметри зонної структури, обмінної s-d і p-d взаємодії, непрямой взаємодії та кластерів типу $Mn-Se-Mn$; є можливість врахування парамагнітного (безщільний) та діамагнітного (звичайний стан) вкладу носіїв заряду в магнітну сприйнятливість.

$Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-y}Se_y$ - для виявлення спільних ознак і особливостей, які притаманні зонному спектру, магнітній (утвореній атомами Mn) та дефектній підсистемам твердих розчинів на основі селеніду та телуриду ртуті; для спостереження за зміною обмінної взаємодії (обмінного інтегралу J) при зміні розмірів атома халькогену та його вмісту в твердому розчині.

$Hg_{1-x-y}Mn_xCd_ySe$ (п-типу) - для підтвердження того, що особливості магнітної сприйнятливості зберігаються при заміні частини атомів Hg на Cd (зонна структура і властивості, обумовлені нею, подібні до $Hg_{1-x}Mn_xSe$); для спостереження за зміною обмінної взаємодії (обмінного інтегралу J) при заміні частини атомів ртуті на кадмій.

$Cd_{1-x}Mn_xTe$ - для підтвердження того, що особливості магнітної сприйнятливості є характерними і для широкозонних напівпровідників, а не обумовлені безщільним або вузькощільним

станом; для спостереження за зміною обмінної взаємодії (обмінного інтегралу J) при зміні розмірів атомів металу в $A^{II}B^{VI}$ підґратці.

Отже, марганцевмісні тверді розчини на основі $A^{II}B^{VI}$ обрані нами як об'єкти досліджень, оскільки вони поєднують в собі найцікавіші проблемні питання фізики напівпровідників і магнітних явищ та можливості їх широкого практичного використання.

А необхідність вивчення (на основі комплексних досліджень технологічних питань, магнітних, кінетичних, оптичних властивостей вказаних кристалів) невпорядкованості твердого розчину, безщільного і вузькозонного станів, різних типів обмінних взаємодій, їх еволюції під дією різних факторів та їх взаємовпливу, визначає актуальність даної дисертаційної роботи, її мету і завдання.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дослідження, результати яких представлені в дисертації, виконані у відповідності з програмою наукової тематики кафедри фізичної електроніки Чернівецького державного університету: «Дослідження процесів росту кристалів, структури дефектів і електронних явищ в складних напівпровідниках на основі A^2B^6 і A^4B^6 » (№ держреєстрації 01860060721), «Напівмагнітні напівпровідники і прилади на їх основі» (№ держреєстрації 0193U027500).

Мета і задачі дослідження. Встановлення (на основі комплексних магнітних, кінетичних, оптичних досліджень) основних закономірностей та особливостей зміни зонного спектру, s-d, p-d, Mn-Se-Mn, Mn-Te-Mn обмінних взаємодій, невпорядкованості напівмагнітних напівпровідникових марганцевмісних твердих розчинів на основі $A^{II}B^{VI}$ під дією різних факторів, а також можливостей практичного використання досліджених кристалів.

Досягнення цієї мети передбачає вирішення таких задач:

1. Експериментальне дослідження та встановлення технологічних режимів вирощування кристалів марганцевмісних твердих розчинів на основі халькогенідів ртуті, контроль їх якості і складу різними методами та дослідження умов для цілеспрямованого керування властивостями матеріалу шляхом його термообробки в парах Se і Hg.

2. Визначення, на основі комплексних досліджень магнітних, кінетичних, оптичних властивостей (проведених при $T=0,05K$

- 360К, $H=0,5 E$ - 350000 E, $P \leq 16$ кбар), основних параметрів зонного спектру, магнітної та дефектної підсистем монокристалів марганцевмісних твердих розчинів на основі $A^{IV}B^{VI}$ (до і після термообробки), встановлення закономірностей зміни цих параметрів в залежності від складу, концентрації носіїв заряду, температури, величини магнітного поля і тиску.

3. Виявлення спільних ознак та особливостей, які притаманні зонному спектру, магнітній (утвореній атомами Mn) та дефектній підсистемам досліджуваних кристалів.

4. Пояснення експериментальних результатів на основі зонної структури, механізму перетворень в магнітній та дефектній підсистемах кристалів (які відбуваються в процесі термообробки), обмінних (s-d, p-d, Mn-Se-Mn, Mn-Te-Mn) взаємодій (обумовлених наявністю в кристалах атомів Mn).

5. Вивчення можливостей практичного використання досліджуваних напівмагнітних напівпровідників.

Наукова новизна одержаних результатів полягає в тому, що вперше:

1. Експериментально встановлено технологічні режими синтезу і вирощування методом Бріджмена монокристалів $Hg_{1-x}Mn_xSe$ ($0 < x \leq 0,385$) та $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-y}Se_y$ ($0 < x \leq 0,3$) ($0 < y \leq 0,1$), а також технологічні умови термообробки кристалів, які дозволяють змінювати кластерну і дефектну підсистеми кристалів з метою зміни магнітних та зонних параметрів, концентрації носіїв заряду та їх рухливості.

2. На основі досліджень магнітної сприйнятливості $Hg_{1-x}Mn_xSe$ та $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-y}Se_y$ в області температур ($0,05 \leq T \leq 5K$) при ($0,5 E \leq H \leq 180 E$) виявлено перехід кристалів з ($0,02 \leq x \leq 0,3$) в стан кластерного спінового скла (КСС) при $T \leq T_{КСС}$. Перехід в стан КСС обумовлений хаотичним «замороженням» напрямків магнітних моментів взаємодіючих між собою атомів Mn (при наявності "магнітного впорядкування" в "ядрі" кластерів).

3. Встановлено, що на залежностях $\chi_{Mn}^{-1} = f(T)$ для марганцевмісних твердих розчинів на основі $A^{IV}B^{VI}$ з $x \geq 0,01$ в інтервалі ($4,2K \leq T \leq 360 K$) можна виділити прямолінійні ділянки різного нахилу, які описуються законом Кюрі або Кюрі-Вейсса з від'ємними парамагнітними температурами Кюрі (θ). Зростання ефективного магнітного моменту атомів Mn ($\mu_{ef.}$) з підвищенням температури

(встановлене на основі зміни нахилу лінійних ділянок на залежностях $\chi_{Mn}^{-1} = f(T)$), обумовлене переходом в "парамагнітний" стан груп кластерів різних розмірів типу (Mn-Se-Mn-Se, Mn-Te-Mn-Te або Mn-Te-Mn-Se), в яких між атомами Mn через атоми халькогену здійснюється непрямая обмінна взаємодія антиферромагнітного характеру, енергія якої залежить від розмірів атома халькогену.

4. Встановлено, що процес термообробки $Hg_{1-x}Mn_xSe$ та $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-y}Se_y$ в парах Se, внаслідок заповнення дифундуючими атомами Se вакансій у своїй підґратці і міграції атомів Mn в зразках, приводить до утворення нових або зміни розмірів існуючих в кристалах кластерів, а це, в свою чергу, приводить до зміни ефективних магнітних моментів атомів Mn ($\mu_{ef.}$) і парамагнітних температур Кюрі (θ), які характеризують стан магнітної підсистеми.

Виявлено зміну парамагнетизму $Hg_{1-x}Mn_xSe$ та $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-y}Se_y$ внаслідок їх термообробки в парах ртуті, яка обумовлена зміною розмірів кластерів, зміною кількості Hg у вузлах і міжвузлях, концентрації носіїв заряду і збільшенням кількості невзаємодіючих між собою атомів Mn (в основному, за рахунок заповнення мігруючими атомами Mn вакансій в підґратці ртуті $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-y}Se_y$).

5. На основі проведених оцінок показано, що в кристалах $Hg_{1-x}Mn_xSe$ найбільш ймовірним при низьких та наднизьких температурах ($T \geq 0,08$ K) є домінування розсіювання електронів на заряджених донорних центрах, яке супроводжується при $T \leq 3-5$ K слабим розсіюванням на локалізованих магнітних моментах Mn (для зразків з $x > 0,2$), в області азотних температур - на п'езоакустичних, а при високих $T \gg \theta_D$ - на полярних оптичних фонах.

6. Встановлено, що переважаючий низькотемпературний електронний вклад «важких» малорухливих електронів в кінетичні коефіцієнти безщілинних і вузькощілинних напівпровідників р-типу $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-y}Se_y$, який, зокрема, приводить до від'ємних значень коефіцієнта Холла в слабих магнітних полях, обумовлений наявністю в кристалах областей n-типу (-Hg-Mn-Se-), які утворюють неперервний (зв'язаний) електронний кластер, та перебуванням більшої частини дірок при $H=0$ і $T \leq 4,2$ K, внаслідок обмінної взаємодії, в станах зв'язаного магнітного полярона. Руй-

нування поляронів з ростом температури і магнітного поля приводить до зростання концентрації дірок і зв'язаного з ним ефекту від'ємного магнітоопору та аномального співвідношення поздовжнього і поперечного магнітоопорів.

7. Встановлено, що обмінна взаємодія електронів зони провідності з d-елекtrонами атомів Mn, яка приводить до особливостей ефекту Шубнікова-де Гааза та аномальної поведінки g^* -фактора в кристалах $Hg_{1-x}Mn_xSe$ в інтервалі $T=1,6-77$ К, для безщілинного стану є результуючою взаємодій як антиферомагнітного (домінуюча), так і феромагнітного характеру, причому, внесок антиферомагнітної складової зменшується при збільшенні тиску внаслідок змін у взаємному розташуванні зон Γ_6 та Γ_8 і (або) росту феромагнітної складової (пропорційної $1/r$) при зменшенні віддалей, а після інверсії зон (внаслідок збільшення тиску або складу (x)) обмінна взаємодія стає феромагнітною.

8. Виявлено, що зонна структура кристалів $Hg_{1-x}Mn_xSe$ і $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-y}Se_y$ характеризується непараболічністю та наявністю при певних температурах і складах переходу «безщілинний напівпровідник-звичайний напівпровідник» (інверсія зон Γ_6 і Γ_8), а прямі і непрямі міжзонні оптичні переходи, найбільш ймовірно, відбуваються між валентною зоною важких дірок і зоною провідності (непрямі - починаються з екстремальної точки зони важких дірок, розташованої в $\vec{k} \neq 0$) (тобто при $T > 77$ К має місце подібність зонній структурі $Hg_{1-x}Cd_xTe$).

9. Встановлено, що зміна непараболічності зонного спектру $Hg_{1-x}Mn_xSe$ при зміні складу і температури відповідальна за те, що $d\varepsilon_g^{оп} / dT < d\varepsilon_g / dT$ (при $\varepsilon_g > 0$), а також суттєво впливає на температурну залежність ефективної маси електронів на рівні Фермі і температурний коефіцієнт зміни величини оптичної забороненої зони, і тим сильніше цей вплив проявляється, чим вищий ступінь заповнення непараболічної зони провідності електронами і чим ближче «x» до того складу, при якому відбувається інверсія зон Γ_6 і Γ_8 .

Практичне значення одержаних результатів.

1. Встановлено технологічні режими синтезу і вирощування методом Бріджмена монокристалів $Hg_{1-x}Mn_xSe$ ($0 < x \leq 0,385$) та $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-y}Se_y$ ($0 < x \leq 0,3$) ($0 < y \leq 0,1$), а також технологічні умо-

ви термообробки кристалів, які дозволяють змінювати їх кластерну і дефектну підсистему.

2. Одержані в дисертаційній роботі результати:

- сприяють подальшому розвитку уявлень про виникнення, характер, природу і еволюцію різних типів обмінної взаємодії та "магнітного впорядкування" в напівмагнітних напівпровідникових твердих розчинах на основі $A^{II}B^{VI}$ (магнітна підсистема яких утворена атомами Mn) в залежності від складу, температури, тиску, магнітного поля та термообробки кристалів в парах компонентів;

- розширюють відомості про тверді розчини як неупорядковані системи і стимулюють вивчення неупорядкованості напівмагнітних твердих розчинів магнітним методом, що разом з дослідженням технології одержання та термообробки кристалів дозволить керувати їх неупорядкованістю (неоднорідністю по кластерному складу);

- поглиблюють знання про динаміку зонного спектру твердих розчинів в області переходу «безщільний напівпровідник-звичайний напівпровідник» (інверсія зон Γ_6 і Γ_8), про зміну непараболічності закону дисперсії при зміні складу і температури, а також про вплив цього фактора на зонні параметри кристалів.

3. Запропоновано метод визначення ефективного коефіцієнта розподілу Mn (K_{ef}) в марганцевмісних твердих розчинах на основі $A^{II}B^{VI}$ із вимірів магнітної сприйнятливості, що може бути використано при розробці технологічних режимів одержання цих матеріалів з необхідним розподілом Mn вздовж злитку.

4. Високі значення коефіцієнта пропускання $Hg_{1-x}Mn_xSe$ за краєм власного поглинання (в області прозорості матеріалу $t \sim 60\%$ для $x \geq 0,1$) вказують на можливість використання цих кристалів як оптичних матеріалів для інфрачервоної техніки.

5. Величина відносного магнітоопору зразків $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-y}Se_y$ сягає сотень процентів, що дозволяє зробити рекомендації відносно перспективності використання цих кристалів в датчиках для вимірювання індукції магнітного поля та інших пристроях автоматики та електроніки.

6. Оцінка величини коефіцієнта термоелектричної добротності кристалів $Hg_{1-x}Mn_xSe$ (при $T=300$ К $Z \sim 1 \cdot 10^{-3}$, град $^{-1}$) вказує на можливість використання вказаних матеріалів в термоелектричних генераторах.

На захист виноситься вирішена на базі комплексних досліджень електронних явищ в напівмагнітних напівпровідникових марганцевмісних твердих розчинах на основі $A^{II}B^{VI}$ *проблема одержання та фундаментально-наукової інтерпретації фізичних причин і механізмів, відповідальних за зміну властивостей цих кристалів, що обумовлюють можливості та перспективи їх наукового і практичного використання.*

Особистий внесок здобувача. В дисертаційній роботі узагальнені результати досліджень, виконаних автором особисто, або з співавторами. Більшість основних результатів дисертаційної роботи та ідеї по їх інтерпретації належать виключно дисертанту. Частина із них опублікована без співавторства в роботах [1-5]. В роботах [6-9] дисертантом виконана вся експериментальна робота і робота по визначенню (на основі теоретичних співвідношень) зонних, магнітних та інших параметрів кристалів $Hg_{1-x}Mn_xSe$. Обговорення одержаних результатів проведено спільно із співавтором. В роботах [10-12] дисертант приймав участь у вимірюванні оптичних коефіцієнтів і виконав всю іншу експериментальну роботу та роботу по визначенню зонних параметрів $Hg_{1-x}Mn_xSe$. Обговорення одержаних результатів проведено спільно із співавторами. В роботі [13] дисертант приймав участь в експериментальних дослідженнях та у визначенні магнітних параметрів кристалів. Обговорення одержаних результатів проведено спільно із співавторами. В роботах [14-17] дисертант приймав участь у всій експериментальній роботі і в роботі по визначенню магнітних, зонних та інших параметрів кристалів $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-y}Se_y$. Обговорення одержаних результатів проведено спільно із співавторами. В роботах [18-22] дисертантом одержані монокристали, проведена термообробка зразків, проведені деякі вимірювання магнітних і кінетичних коефіцієнтів, на основі яких визначено магнітні та зонні параметри кристалів. Обговорення результатів проведено спільно із співавторами.

Представлені в [18-22] результати досліджень (в яких приймав участь дисертант) одержані в рамках наукового співробітництва з вченими Московського державного університету ім. М.В. Ломоносова та Інституту фізики металів Уральського наукового центру.

Апробація результатів дисертації. Результати досліджень, що включені до дисертації, доповідались і обговорюва-

лись на таких наукових конференціях, симпозиумах і нарадах: Всесоюзное совещание «Химическая связь, электронная структура и физико-химические свойства полупроводников и полуметаллов» (Калинин, 1985); Вторая Всесоюзная научно-техническая конференция «Материаловедение халькогенидных и кислородосодержащих полупроводников» (Черновцы, 1986); XVIII Всесоюзная конференция по физике магнитных явлений (Калинин, 1988); XI Всесоюзная конференция по физике полупроводников (Кишинев, 1988); Координационное совещание «Электронная плотность, химическая связь, физико-химические свойства твердых тел» (Москва, 1988); Третья Всесоюзная конференция «Материаловедение халькогенидных полупроводников» (Черновцы, 1991); II Українська конференція «Матеріалознавство і фізика напівпровідникових фаз змінного складу» (Ніжин, 1993); XXX совещание по физике низких температур (Дубна, 1994); The First International Conference on Material Science of Chalcogenide and Diamond-Structure Semiconductors (Chernivtsi, 1994); European workshop on II-VI Semiconductors and International workshop on Semimagnetic (Diluted Magnetic) Semiconductors (Linz, Austria, 1994); 7th International Conference on Narrow Gap Semiconductors (New Mexico, U.S.A., 1995); International Conference «Material Science and Material Properties for Infrared Optoelectronics» (Uzhgorod, Ukraine, 1996); Second International School-Conference "Physical Problems in Material Science of Semiconductors" (Chernivtsi, Ukraine, 1997).

Публікації. Результати дисертації опубліковані у 22 статтях у наукових журналах [1-22], 23 матеріалах і тезах конференцій, 5 депонованих статтях, а всього за темою дисертації опубліковано 29 статей у наукових журналах [1-29], 30 матеріалів та тез конференцій, 8 депонованих статей.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається із вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел. Повний обсяг дисертації - 285 сторінок; ілюстрації (98 рисунків) займають 64 сторінки; таблиці (20 табл.) - 13 сторінок; список використаних джерел (197 найменувань) - 23 сторінки.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ

В першому розділі розглянуто фізико-хімічні умови та представлено встановлені експериментальним шляхом технологічні режими синтезу і вирощування методом Бріджмена монокристалів $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ ($0 < x \leq 0,385$) та $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$ ($0 < x \leq 0,3$; $0 < y \leq 0,1$). Приведено технологічні умови термообробки зразків, які дозволяють ціленаправлено змінювати фізичні властивості монокристалів $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ та $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$. Описано визначення складу досліджуваних зразків методом гідростатичного зважування.

Одержання кристалів $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ та $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$ пов'язано з деякими труднощами технологічного характеру. До них відносяться всі складності, які притаманні процесам одержання халькогенідів ртуті і сплавів на їх основі, а також додаткові - обумовлені наявністю в системі хімічно активного елемента - Mn.

В якості вихідних речовин для синтезу сплавів $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ та $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$ використовували марганець (99,99) у вигляді лусочок, ртуть марки Р-000000, селен елементарний (ОСЧ 22-4) та телур, одержаний за допомогою зонної очистки (концентрація електрично активних домішок в Te складала $\rho \leq 10^{14} \text{см}^{-3}$ при $T=77\text{K}$).

Для синтезу використовували ампули із товстостінного (2-3 мм товщина стінки) кварцу з внутрішнім діаметром 9-10 мм. Застосування ампул з товщиною стінок менше 2 мм збільшує ймовірність їх руйнування при синтезі. Перед завантаженням ампули спочатку травили в суміші 1 ч. $\text{HF}+1$ ч. H_2O , а потім промивали і пропарювали дистильованою водою. Після цього їх сушили при $t=200$ °C у вакуумній сушильній шафі.

Внутрішню частину ампули покривали піролітичним вуглецем (для уникнення взаємодії Mn з поверхнею ампули) і вона знаходилась весь час під вакуумом до завантаження в неї вихідних компонент (Mn, Hg, Se, Te).

Відмітимо, що синтез і вирощування монокристалів $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ та $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$ проводили в одних і тих же ампулах, тому останні виготовляли з відтягнутим конічним дном, що збільшує ймовірність одержання монокристала.

Вихідні компоненти зважували на аналітичних терезах відповідно до розрахованої наважки.

В ампулу завантажували шихту (елементарні Mn, Hg, Se, Te) масою $m=30-40$ г, відкачували її до тиску 10^{-5} мм рт. ст. і запакували під вакуумом.

Синтез проводили в електричній печі Т-40/60. Щоб прискорити реакцію між компонентами, густини яких сильно відрізняються, і одержати однорідні злитки $Hg_{1-x}Mn_xSe$ та $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-y}Se_y$ в процесі синтезу, технологічну установку обладнали пристроєм для коливального руху ампули. Для забезпечення рівномірного нагріву ампули з шихтою (по довжині) а також попередження пічки від руйнування у випадку вибуху ампули, остання поміщалась в металічний контейнер.

Температуру синтезу для $Hg_{1-x}Mn_xSe$ вибирали згідно діаграми стану, а для системи $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-y}Se_y$ температуру синтезу і вирощування монокристалів підбирали експериментально (для кожного складу).

В результаті синтезу одержували щільні полікристалічні злитки довжиною до 100 мм і діаметром до 10 мм.

Синтезовані сплави використовували для вирощування монокристалів $Hg_{1-x}Mn_xSe$ ($0 < x \leq 0,385$) та $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-y}Se_y$ ($0 < x \leq 0,3$) ($0 < y \leq 0,1$).

Температуру розплаву (трохи вищу або рівну температурі плавлення), форму фронту кристалізації і швидкість опускання ампули підбирали дослідним шляхом, виходячи із експериментальних даних, одержаних на вирощених кристалах (наявність чи відсутність виділень вільної ртуті після вирощування, якість сколів, форма фронту кристалізації, розподіл Mn вздовж злитку, концентрація носіїв заряду та інше).

Встановлені дослідним шляхом технологічні умови вирощування монокристалів $Hg_{1-x}Mn_xSe$ ($0 < x \leq 0,385$) та $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-y}Se_y$ ($0 < x \leq 0,3$) ($0 < y \leq 0,1$) дозволили одержати монокристалічні злитки довжиною ~ 10 см, придатні для фізичних досліджень. Одержані монокристали вільно виймали із ампули і вони мали нормальні сколи при розколюванні злитка (без наявності яких-небудь порушень дзеркальної поверхні сколу). Поверхня злитка також була гладкою, без яких-небудь порушень.

Для практичного використання важливо вирішити завдання одержання матеріалу з заданими параметрами, що є можливим при наявності відомостей про природу дефектів, механізми їх утворення і перетворення. Одержання матеріалів з різними фізич-

ними параметрами має велике значення також при вивченні зонної структури і різних властивостей матеріалів.

Одним із ефективних методів, які дозволяють змінювати концентрацію, переважаючий тип дефектів, а також кінетичні коефіцієнти є відпал кристалів $Hg_{1-x}Mn_xSe$ та $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-y}Se_y$ у вакуумі або при контрольованому тиску парів Hg, Se, Te.

Відпал зразків проводили в скляних ампулах, які відкачували до 10^{-5} мм рт. ст. В одному кінці ампули знаходилась ртуть, селен або телур, необхідні для створення парів середовища, в іншому - зразок. Ампулу поміщали у двосекційну піч, в якій за допомогою терморегулятора задавали температуру, необхідну для створення контрольованого тиску парів ртуті, селену або телуру над зразком, і температуру зразка. Температуру підтримували з точністю ± 2 °C і контролювали ХА термопарами.

Відпал зразків $Hg_{1-x}Mn_xSe$ та $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-y}Se_y$ в парах Hg і Se проводили при різних температурах $t=100-350$ °C в залежності від поставленої мети. Процес термообробки продовжували до того часу, поки не наступала термодинамічна рівновага у зразку (тобто, при даних умовах термообробки параметри зразка більше не змінювались із збільшенням часу відпалу).

Відмітимо, що із збільшенням часу відпалу покращується однорідність зразка по концентрації електронів.

Термообробку зразків $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-y}Se_y$ в парах Te проводили при $t \sim 450$ °C тривалістю $\sim 10-30$ хвилин. Така термообробка приводила до сильного розрихлення зразків, а значить і до значних перетворень всередині кристалу.

Склад зразків визначали методом гідростатичного зважування (похибка не перевищує 4%), а одержані значення використовували при розрахунках магнітних параметрів.

В другому розділі представлені результати дослідження магнітних властивостей марганцевмісних твердих розчинів на основі $A^{II}B^{VI}$.

Дослідження диференціальної магнітної сприйнятливості кристалів $Hg_{1-x}Mn_xSe$ та $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-y}Se_y$ в області наднизьких температур (до 0,05 К) в магнітних полях ($0,5 E \leq H \leq 180 E$) виконані за допомогою радіочастотного сквіду при використанні рефрижератора розчинення $^3He-^4He$ (виробництва фірми SHE, США) разом з вченими Московського державного університету ім. М.В.Ломоносова (в рамках наукового співробітництва).

Для дослідження магнітної сприйнятливості зразок розміщували в одній із катушок надпровідного трансформатора, закріпленого на камері розчинення рефрижератора ^3He - ^4He .

Виміри проводили у захопленому надпровідним ніобієвим циліндричним екраном магнітному полі, починаючи від поля Землі (0,5Е) до полів $H \approx 180$ Е, які створювали за допомогою надпровідного соленоїда. Температуру камери розчинення визначали германієвим термометром опору, розташованим безпосередньо в розчині ^3He - ^4He .

Зразки для досліджень розмірами $2,5 \times 2,5 \times 4$ мм³ вирізали електроіскровим методом із монокристалічних злитків $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ та $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$, одержаних методом Бріджмена.

Для дослідження магнітної сприйнятливості кристалів в області $T=4,2$ -360 К застосовували метод Фарадея.

На основі досліджень магнітної сприйнятливості $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ та $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$ в області температур ($0,05\text{K} \leq T \leq 5\text{K}$) при ($0,5 \text{ E} \leq H \leq 180\text{E}$) виявлено перехід кристалів з ($0,02 \leq x \leq 0,3$) в стан кластерного спінового скла (КСС) при $T \leq T_{\text{КСС}}$, обумовлений хаотичним "замороженням" напрямків магнітних моментів взаємодіючих між собою атомів Mn (при наявності "магнітного впорядкування" в "ядрі" кластерів).

Перехід кристалів в стан КСС з ростом x супроводжується "розмиттям піку" на залежностях $\chi = \varphi(T)$.

Менші температури переходу в стан кластерного спінового скла для $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$, порівняно з $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$, обумовлені меншою величиною інтеграла обмінної взаємодії ($J_1/k_B = -7,5\text{K}$) для $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$, порівняно з ($J_1/k_B = -10,5\text{K}$) для $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$, який (у випадку обмінної взаємодії антиферромагнітного характеру) залежить (в певному наближенні) обернено пропорційно від довжини зв'язку R ($R(\text{Mn-Te}) = 2,73 \text{ \AA}$ і $R(\text{Mn-Se}) = 2,55 \text{ \AA}$).

Дослідженнями температурної залежності магнітної сприйнятливості кристалів марганцевмісних твердих розчинів на основі $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ в інтервалі ($4,2\text{K} \leq T \leq 360\text{K}$) встановлено, що на залежностях $\chi_{\text{Mn}}^{-1} = f(T)$ (похибка при вимірюванні χ не перевищує 1%) можна виділити прямолінійні ділянки різного нахилу, які описуються законом Кюрі або Кюрі-Вейсса з від'ємними парамагнітними температурами Кюрі (θ). Кількість значень θ (для кожно-

го x в табл. 1) рівна числу прямолінійних ділянок різного нахилу на відповідній цьому складу залежності $\chi_{Mn}^{-1} = f(T)$, екстраполяцією яких до перетину з віссю температур визначаються значення θ (з похибкою $\Delta\theta = \pm 3K$). Величини θ (для кожного x) в стовпчику табл. 1 приведені в порядку зростання температури (T) (верхній рядок відповідає найбільш низькотемпературній ділянці залежності $\chi_{Mn}^{-1} = f(T)$).

В рамках високотемпературного наближення ($k_B T \gg \epsilon_A$) енергія обмінної взаємодії між атомами Mn

$$\epsilon_A \sim k_B \theta \sim (2/3) \cdot x \cdot S \cdot (S+1) \cdot J_1 \cdot z$$

де J_1 - величина обмінного інтегралу для пари сусідів в першій координаційній сфері ($z=12$). З ростом x стає більш імовірним утворення кластерів більших розмірів, яким будуть відповідати більші значення θ . Отже, величина θ (а значить і ϵ_A) повинна бути в деякій мірі пропорційна розмірам кластерів. А оскільки у зразку марганцевмісного твердого розчину на основі $A^{II}B^VI$ утворюються кластери різних розмірів (з різною імовірністю утворення), то їм повинні відповідати певні параметри θ і ϵ_A .

Наявність для $x \geq 0,01$ відмінної від нуля від'ємної парамагнітної температури Кюрі (θ) свідчить про те, що в кристалах марганцевмісних твердих розчинів на основі $A^{II}B^VI$ при вмісті марганцю ($x \geq 0,01$) стає можливим утворення кластерів, в які об'єднується частина атомів Mn і всередині яких між атомами Mn здійснюється обмінна взаємодія антиферомагнітного характеру. При цьому інша частина атомів Mn в кристалах є "невзаємодіючими" між собою атомами Mn.

Зростання (для даного x) ефективного магнітного моменту атомів Mn ($\mu_{\text{еф.}}$) з підвищенням температури (див. табл. 1)

(встановлене з допомогою закону Кюрі-Вейсса: $\chi_{Mn} = \frac{x \cdot N_0 \cdot \mu_{\text{еф.}}^2}{3k_B \cdot M_0(T - \theta)}$)

на основі зміни нахилу лінійних ділянок (при $T = T_C$) на залежностях $\chi_{Mn}^{-1} = f(T)$ обумовлене переходом в "парамагнітний" стан груп кластерів різних розмірів типу (Mn-Se-Mn-Se, Mn-Te-Mn-Te або Mn-Te-Mn-Se), що утворюються в кристалах марганцевмісних твердих розчинів на основі $A^{II}B^VI$ при ізовалентному заміщенні атомами Mn атомів металу в A^{II} підґратці. В цих кластерах між

атомами Mn через атоми халькогену здійснюється непряма обмінна взаємодія антиферромагнітного характеру, енергія (J_1) якої залежить від розмірів атома халькогену.

Таблиця 1

Параметри зразків $Hg_{1-x}Mn_xSe$

x	$\chi_{p,ср.}$	θ , К для кожного нахилу на $\chi_{Mn}^{-1} = f(T)$	$\mu_{эф.}$ (μ_B) на атом Mn, який визначений з $C = \chi_{Mn} \cdot (T - \theta)$	T_C , К
0,01	0,01	0	5,86	110
		-35	6,69	
0,03	0,03	-6	5,58	117
		-45	6,39	
0,05	0,05	-30	5,61	171
		-90	6,35	
0,1	0,11	-44	5,14	114
		-69	5,54	152
		-110	6,03	
0,15	0,17	-75	5,09	107
		-128	5,80	192
		-148	5,98	
0,2	0,18	-79	5,17	118
		-205	6,63	195
		-142	6,08	
0,25	0,23	-98	5,08	122
		-209	6,23	182
		-177	5,98	
0,32	0,29	-62	4,28	114
		-130	5,04	139
		-188	5,54	184
		-250	5,99	
0,385	0,38	-38	3,54	114
		-145	4,63	159
		-245	5,34	225
		-373	6,03	

$\mu_{\text{эф}}$ росте з підвищенням температури оскільки при цьому збільшується вклад в $\mu_{\text{эф}}$ від кластерів різних розмірів, що об'єднують два, три і більше атомів Mn. При пониженні температури кластери "виморожуються" у стан з мінімальним сумарним спіном, причому зменшення $\mu_{\text{эф}}$ з пониженням T для кластерів більших розмірів відбувається швидше. Саме тому, напевно, спостерігається зменшення $\mu_{\text{эф}}$, розрахованого на атом Mn, з ростом x (при $T=80\text{K}$ див. табл. 1), або із збільшенням розмірів кластерів (оскільки для більшого x кластери більших розмірів є імовірнішими). Похибка у визначенні $\mu_{\text{эф}}$ не перевищує 4%.

Температурний гістерезис магнітної сприйнятливості кристалів в інтервалі $T=77-300\text{K}$, найбільш імовірно, обумовлений обмінною магніострикцією.

Польова залежність магнітної сприйнятливості обумовлена, імовірноше за все, взаємодією магнітного поля з сусідами (атомами Mn в кластерах), які слідують за найближчими.

Зростання $\mu_{\text{эф}}$ з підвищенням напруженості магнітного поля (при $T=\text{const}$) пов'язане із зростанням орієнтуючої дії H на магнітні моменти, взаємодіючих між собою атомів Mn.

Необхідно відзначити, що металографічний і рентгенографічний аналіз включень другої фази не виявив.

В третьому розділі досліджено вплив термообробки на магнітні властивості кристалів $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ та $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$.

Магнітну сприйнятливість (χ) досліджували методом Фарадея в інтервалі температур 77-360 K. Встановлено, що термообробка зразків $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ в парах Se суттєво впливає на залежності $\chi_{\text{Mn}}^{-1} = f(T)$. Оскільки ефективні магнітні моменти атомів Mn ($\mu_{\text{эф}}$) і парамагнітні температури Кюрі (θ), які визначаються із $\chi_{\text{Mn}}^{-1} = f(T)$ характеризують стан магнітної підсистеми (утвореної атомами Mn), то на основі результатів дослідження цих параметрів до і після термообробки зразків, можна судити про зміни, які відбуваються в кристалах $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$. Як було показано вище, особливості магнітних властивостей кристалів $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ ($0,01 \leq x \leq 0,385$) при $T=77-300\text{K}$, в основному, обумовлені різного розміру кластерами типу Mn-Se-Mn-Se, в яких між атомами Mn через атоми Se здійснюється непряма (опосередкована) обмінна взаємодія антиферромагнітного характеру. Крім того, кристали

$\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ володіють n-типу провідністю, яка обумовлена міжвузловою ртуттю і вакансіями в підґратці селену.

Тому можна зробити припущення, підтвердженням якому є результати проведеного дослідження, що в процесі термообробки зразків в парах Se атоми Se заповнюють вакансії в своїй підґратці, що приводить до виникнення непрямої обмінної взаємодії між атомами Mn, які до термообробки були розділені вакансіями селену. Таким чином, процес термообробки зразків в парах Se приводить до утворення нових або зміни розмірів існуючих в кристалі кластерів, в сторону їх збільшення або зменшення, що обумовлено умовами термодинамічної рівноваги в системі $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$, тобто співвідношенням розмірів кластерів і складу (x) твердого розчину $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$. Збільшення розмірів кластерів відбувається в результаті заповнення атомами Se вакансій у своїй підґратці. Концентрація вакансій Se ($\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$). А от зменшення розмірів кластерів пов'язано очевидно, з утворенням в процесі відпалу в кристалах таких термодинамічних умов, при яких у «великих» (термодинамічно-невигідних для даного складу $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$) кластерах «периферійні» атоми Mn покидають вузли підґратки ртуті, утворюючи вакансії, які можуть заповнюватись дифундуючими в кристалі атомами міжвузлової ртуті або залишатись незаповненими.

Внаслідок такого процесу зменшуються розміри «великих» (термодинамічно-невигідних для даного складу) кластерів, що впливає на величину θ , пропорційну їх розмірам (див. табл. 2).

Припущення про те, що покидають вузли кристалічної ґратки атоми Mn саме з «периферії», а не з «ядра» кластера, можна обґрунтувати наступним чином. Очевидно, що всередині кластера (в його «ядрі») кристалічна ґратка $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ сильніше деформована під розміри атомів Mn, ніж на «периферії» кластерів, де ці спотворення менші, оскільки поруч з атомами Mn знаходяться уже (більші за розміром) атоми ртуті, які утворюють нормальну (неспотворену) ґратку. Тому виглядає цілком природним те, що вирвати атом Mn (який належить «ядру» кластера) із вузла кристалічної ґратки деформованої (з метою мінімізації енергії цього атома Mn) оточуючими його такими ж атомами марганцю значно важче (енергія активації (W_a) більша), ніж вирвати атом Mn з «периферії», де він знаходився в неприродному для себе оточенні, яке утворене в більшій мірі атомами Hg. Тому при термообробці,

яка проводиться при певній температурі, енергії теплових коливань атомів пропорційної $\sim kT$ може бути достатньо для активації атомів Mn (виривання атомів Mn з вузлів кристалічної ґратки) і дифузії їх після цього по кристалу. Причому, внаслідок названих причин, ймовірність активації атомів Mn з «периферії» кластера більша, ніж з «ядра» кластера.

Таблиця 2

Параметри зразків $Hg_{1-x}Mn_xSe$ до і після термообробки в парах Se

x	θ , К			$\zeta_{эф.}$, μ_B (на атом Mn)		
	до відпалу	після відпалу в парах Se		до відпалу	після відпалу в парах Se	
		100 год.	300 год.		100 год.	300 год.
0,01	0	0		5,58	5,47	
	-12	-17		5,92	5,92	
0,04	-12	-1	-10	4,91	4,55	5,18
	-90	-22	-20	5,91	5,11	5,37
		-82	-61		5,89	5,91
0,06	-20	-20		4,86	4,80	
	-55	-55		5,49	5,42	
	-104	-110		5,90	5,89	
0,11	-45	-46		5,22	4,84	
	-88	-90		5,91	5,45	
		-155			5,88	
0,17	-44	-48		4,61	4,21	
	-84	-88		5,22	4,75	
	-143	-153		5,88	5,29	
		-243			5,80	
0,18	-40	-70	-70	4,52	4,98	4,92
	-113	-90	-105	5,58	5,25	5,42
	-148	-151	-118	5,95	5,85	5,54
	-309	-237	-184	6,56	6,47	6,06

Атоми Mn, які покинули «великий» кластер, в процесі дифузії (міграції) по кристалу можуть зайняти інше місце розташування в кристалічній ґратці, збільшуючи розміри «малих» кластерів, утворюючи нові кластери, або стаючи «невзаємодіючим» (з іншими атомами Mn) атомом Mn у вузлі або міжвузлі кристалу $Hg_{1-x}Mn_xSe$.

Збільшення або зменшення розмірів кластерів типу Mn-Se-Mn-Se приводить до збільшення або зменшення енергії обмінної взаємодії всередині кластерів, що викликає зміну μ_{ef} і θ . Збільшення θ (θ пропорційна розмірам кластера) і зменшення μ_{ef} після термообробки свідчать про збільшення енергії обмінної взаємодії антиферромагнітного характеру в кластерах, а значить, і про збільшення розмірів кластерів типу Mn-Se-Mn-Se (і навпаки).

Збільшення тривалості термообробки веде до подальшого росту розмірів "малих" кластерів і зменшення розмірів "великих" кластерів.

Термообробка зразків $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$ в парах Se дає аналогічні результати.

Магнітні параметри зразків $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ одержані із $(\chi - \chi_{\text{грат.}}^{\text{діа.}})^{-1} \approx \chi_{\text{Mn}}^{-1} = f(T)$ (для кожної прямолінійної ділянки) до і після термообробки в парах ртуті, представлені в таблиці 3 (де x - склад шихти, яку завантажували в ампулу, а x_{M} - склад, розрахований на основі $\chi_{\text{Mn}}^{-1} = f(T)$ з похибкою меншою 4%). Величини θ і μ_{ef} (для кожного x) в стовпчику табл. 3 приведені для кожної прямолінійної ділянки $(\chi - \chi_{\text{грат.}}^{\text{діа.}})^{-1} \approx \chi_{\text{Mn}}^{-1} = f(T)$, причому, верхні рядки відповідають більш низькотемпературній ділянці.

Таблиця 3

Параметри зразків $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ до і після термообробки в парах Hg

x	x_{M}	T_{C} , K		θ , K		μ_{ef} , μB на атом Mn	
		до від-палу	після від-палу	до від-палу	після від-палу	до від-палу	після від-палу
0,03	0,03	130	130	-10	-10	5,39	5,39
				-38	-27	5,90	5,73
0,05	0,06	112	112	-33	-33	5,51	5,50
				-56	-64	5,93	5,88
0,15	0,12	131	124	-65	-65	5,47	5,36
				-99	-101	5,92	5,85

Магнітна сприйнятливість (χ) зразків $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ ($x_M=0,03$ і $x_M=0,12$) в результаті їх термообробки в парах Hg зменшилась, а для зразка з $x_M=0,06$ - зросла.

Зменшення парамагнетизму $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ ($x \approx 0,12$) в результаті його термообробки в парах Hg пов'язано із збільшенням в процесі відпаду в кристалі кількості міжвузловинної ртуті і концентрації електронів, які збільшують діамагнітний вклад в магнітну сприйнятливість зразка.

Збільшення магнітної сприйнятливості (тобто парамагнетизму) $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ ($x=0,06$) після його термообробки в парах Hg можна пояснити тим, що в процесі відпаду відбувається зміна розмірів кластерів і збільшення кількості невзаємодіючих між собою атомів Mn (дія цього механізму переважає над дією механізму дифузії Hg у міжвузля).

Зміна магнітної сприйнятливості $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ ($x=0,03$) в результаті термообробки його в парах Hg залежить від співвідношення діамагнітного вкладу міжвузлової ртуті і парамагнітного (до переходу БН-ЗН $T=77-180\text{K}$) або діамагнітного (після переходу «безщілинний напівпровідник-звичайний напівпровідник» $T=180-300\text{K}$) вкладу електронів (в залежності від температурного інтервалу) в магнітну сприйнятливість зразка.

Оскільки основними дефектами в $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$ є вакансії в підґратці ртуті, наявність яких покращує умови активації і міграції атомів Mn по кристалу $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$ при термообробці (порівняно з $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$), то в результаті міграції атомів Mn по кристалу відбувається зміна розмірів кластерів і збільшення кількості невзаємодіючих між собою атомів Mn (в основному за рахунок зайняття мігруючими атомами Mn вакансій у підґратці ртуті), що при незмінному вмісті атомів Mn у зразку $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$ приводить до збільшення парамагнетизму (χ) зразка після його термообробки в парах ртуті.

Термообробка зразків $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$ в парах Te приводить до сильного розрихлення зразків і значних перетворень всередині кристалу.

В четвертому розділі досліджено кінетичні явища в монокристалах $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ та $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$.

Дослідження в області наднизьких температур (до $0,08\text{ K}$) виконані нами з застосуванням рефрижератора розчинення ^3He - ^4He (виробництва фірми SHE, США) і проведені в Московському

державному університеті ім. М.В.Ломоносова.

Дослідження гальваномагнітних властивостей кристалів $Hg_{1-x}Mn_xSe$ та $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-y}Se_y$ (в тому числі і осциляцій Шубнікова-де Гааза) виконані нами в стаціонарних (до 6,5 Т) і імпульсних (до 37 Т) магнітних полях в широкому інтервалі температур ($T=1,3-77$ К) та тисків (до 16 кбар) і проведені в Інституті фізики металів Уральського наукового центру та в Московському державному університеті.

Гальваномагнітні властивості в області низьких температур досліджувались в звичайному скляному кріостаті з надпровідним соленоїдом.

Температура в скляному кріостаті вимірювалась з допомогою термопар $Cu(Fe) - Cu$ при $T \geq 4,2$ К і по тиску насичених парів нижче $T=4,2$ К. В якості датчика температур при вимірюваннях в області наднизьких температур використовували германієвий термометр, опір якого вимірювали спеціальним мікроватним мостом змінного струму чотирьохконтактним методом.

Для одержання гідростатичного тиску використовували камеру високого тиску, виготовлену із немагнітного матеріалу - термообробленої берилієвої бронзи (БРБ-2) по схемі поршень-циліндр. Середовищем для передачі тиску служила суміш із 80% пентану і 20% трансформаторного масла.

Тиск вимірювали по зміщенню температури переходу в надпровідний стан олов'яного датчика.

Вимірювання кінетичних коефіцієнтів проводились при двох протилежних напрямках магнітного поля і електричного струму через зразок. Зразки не були орієнтовані і мали розмір $6 \times 0,7 \times 0,7$ мм. Контакти із сплаву індію з сріблом наносились мініатюрним паяльником, причому потенціальні контакти не перевищували в діаметрі 0,15 мм. Точність визначення постійного магнітного поля складала 2%, а імпульсного - 6%.

Необхідно відзначити високу якість одержуваних осциляційних картин: велика кількість піків, які можна спостерігати (більше 20 при низьких температурах для $x \approx 0,01$), і плавна польова залежність монотонної частини опору. Все це і мале значення температури Дінглія (для $x \approx 0,01$ $T_{D_{\mu_n}} = \hbar / \pi \cdot k_B \cdot \tau \leq 2$ К, де τ - час релаксації), яка характеризує зіштовхувальне розширення рівнів Ландау, свідчать про високий ступінь однорідності досліджу-

ваних кристалів.

Склад зразків контролювався методом магнітної сприйнятливості.

Дослідження кінетичних явищ при $T=77-300$ К виконані звичайним компенсаційним методом на постійному струмі.

Вимірювання температурних залежностей кінетичних коефіцієнтів в інтервалі $T=77-300$ К виконані в кріостаті, який разом з електронним терморегулятором забезпечує зміну T у вказаному інтервалі та її стабілізацію на протязі часу вимірювання не гірше $\pm 0,5$ К.

Дослідженнями температурних залежностей кінетичних коефіцієнтів монокристалів $Hg_{1-x}Mn_xSe$ при гелієвих і наднизьких (до $T=0,08$ К) температурах виявлено, що температурна залежність питомого опору має металічний характер при $T \geq 5-10$ К, насичується при $T \leq 5$ К, а у зразків з $x > 0,2$ при $T \leq 3+5$ К спостерігається слабкий кондівський ріст опору, коефіцієнт Холла при $T < 10$ К не залежить від температури.

На основі проведених оцінок показано, що в кристалах $Hg_{1-x}Mn_xSe$ найбільш ймовірним при низьких та наднизьких температурах ($T \geq 0,08$ К) є домінування розсіювання електронів на заряджених донорних центрах, яке супроводжується при $T \leq 3+5$ К слабким розсіюванням на локалізованих магнітних моментах Mn (для зразків з $x > 0,2$), в області азотних температур - на п'єзоакустичних, а при високих $T \gg \theta_D$ - на полярних оптичних фононах.

Обмінна взаємодія електронів провідності з d-електронами атомів Mn (s-d, p-d обмін) обумовлює особливості ефекту Шубнікова-де Гааза в $Hg_{1-x}Mn_xSe$, які полягають: у появі на осциляційній картині биттів і вузлів при полях B_y , значення яких зменшуються з підвищенням температури; у зміні фази осциляцій на протилежну в околі поля B_y ; у немонотонній залежності амплітуди осциляційних піків від температури; у зсуві O^- -піка в сторону більших полів з ростом T ; у зростанні розщеплення для третього і наступних піків з підвищенням температури.

Встановлено, що переважаючий низькотемпературний електронний вклад «важких» малорухливих електронів в кінетичні коефіцієнти безщілинних і вузькощілинних напівпровідників р-типу $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-y}Se_y$, який, зокрема, приводить до від'ємних

значень коефіцієнта Холла в слабких магнітних полях, обумовлений наявністю в кристалах областей n-типу (-Hg-Mn-Se-), які утворюють неперервний (зв'язаний) електронний кластер.

Проявленню аномального електронного вкладу сприяє перебування більшої частини дірок при $H=0$ і $T \leq 4,2$ K, внаслідок обмінної взаємодії, в станах зв'язаного магнітного полярона (що суттєво зменшує провідність об'єму p-областей). Руйнування станів зв'язаного магнітного полярона з ростом температури і магнітного поля приводить: до зростання концентрації дірок (ефект «вскипання» дірок в магнітному полі); зв'язаного з ним від'ємного відносного магнітоопору; аномального співвідношення поздовжнього і поперечного магнітоопорів. Виявлено процес підсилення ефектів з ростом вмісту Mn в кристалах.

Відпал $Hg_{1-x}Mn_xSe$ та $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-y}Se_y$ в парах Se і Hg, внаслідок заповнення дифундуючими атомами Se і Hg вакансій у своїх підґратках та міграції атомів міжвузлової ртуті в кристалах приводить:

- до зменшення (в процесі відпалу в парах Se) концентрації атомів Hg у міжвузлях і вакансій у підґратці Se (відповідальних за n-тип провідності $Hg_{1-x}Mn_xSe$), що в свою чергу, знижує концентрацію електронів і збільшує їх рухливість, а відпал в парах Hg, навпаки, збільшує концентрацію електронів і зменшує їх рухливість;

- до зменшення в процесі відпалу кристалів $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-y}Se_y$ (як в парах ртуті, так і в парах селену) кількості акцепторів - вакансій ртуті, які обумовлюють p-тип провідності $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-y}Se_y$, внаслідок заповнення їх дифундуючими в кристал і мігруючими по кристалу міжвузловинними атомами ртуті (рухливість електронів і дірок при цьому дуже зростає).

Зміна гальваномагнітних коефіцієнтів $Hg_{1-x}Mn_xSe$ та $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-y}Se_y$ в залежності від величини магнітного поля, температури та в результаті термообробки кристалів значною мірою обумовлена зміною ларморівського закручування носіїв заряду, залежного від їх рухливості, яка (в свою чергу) залежить, безпосередньо, від температури (розсіювання на фононах) і кількості розсіюючих заряджених центрів (вакансій селену, ртуті, міжвузлової ртуті) та залежної від них і температури концентрації носіїв заряду (ефективна маса яких у випадку непараболічної зони залежить від їх концентрації, а рухливість - від ефективної маси).

Перехід «безщілинний напівпровідник-звичайний напівпровідник» для $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$ відбувається для $T=77$ К при $x \approx 0,08-0,1$ і для $T \approx 300$ К при $x \approx 0,025$, свідченням чому є максимальні рухливості «легких» зонних електронів у зразках вказаних складів при відповідних температурах.

В п'ятому розділі показано, що обмінна взаємодія зонних електронів з 3 d-електронами атомів Mn (s-d, p-d обмін), в області низьких та наднизьких температур, суттєво впливає на спектр електронів зони провідності в магнітному полі. А дослідження кінетичних та оптичних явищ в напівмагнітних напівпровідниках $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ та $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$, які проводились в інтервалі температур $T=90-300$ К показали, що наявність в кристалах атомів Mn з некомпенсованими власними магнітними моментами не приводить до особливостей кінетичних і оптичних коефіцієнтів у вказаному інтервалі температур порівняно з іншими твердими розчинами на основі селеніду та телуриду ртуті ($\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$, $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ і т.д.). Таким чином, при визначенні зонних параметрів $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ та $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$ ($T=90-300$ К), можна користуватись методами, які розроблені для звичайних напівпровідників з неквадратичним ізотропним законом дисперсії і виродженим електронним газом.

Значення g^* -фактора ($g^* = g + \frac{I_1 \cdot x \cdot \langle S_z \rangle}{\mu_B \cdot H}$) визначені по по-

ложенню нульового піка, який для $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ зміщується в область великих полів при збільшенні T , дозволили встановити, що для $x=0,01$: обмінний параметр $I_p < 0$, $g^* < 0$ і $|g^*(T)|$ - монотонно зменшується з ростом температури, а для $x=0,12$: $I_s > 0$, $g^* > 0$ і зменшення $g^*(T)$ з підвищенням температури свідчить про інверсію спінових підрівнів Ландау в досліджуваному інтервалі температур ($T=1,6-77$ К).

Залежність положення вузлів биттів $H_{\text{вуз}}$ від тиску в $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ дозволяє зробити висновок про зменшення абсолютної величини матричного елемента обмінної взаємодії β при всесто-

ронньому тиску ($\tilde{g}^* = \tilde{g} + \frac{\beta \cdot N_0 \cdot x \cdot \langle S_z \rangle}{\mu_B \cdot H}$).

З приведених результатів слідує, що обмінна взаємодія електронів зони провідності з d-електронами атомів Mn, яка при-

водить до особливостей ефекту Шубнікова-де Гааза та аномальної поведінки g^* -фактора в кристалах $Hg_{1-x}Mn_xSe$ в інтервалі $T=1,6-77$ К, для безцілінного стану є результуючою взаємодій як антиферромагнітного (домінуюча), так і ферромагнітного характеру, причому, внесок антиферромагнітної складової зменшується при збільшенні тиску внаслідок змін у взаємному розташуванні зон Γ_6 та Γ_8 і (або) росту ферромагнітної складової (пропорційної $1/r$) при зменшенні віддалей, а після інверсії зон (внаслідок збільшення тиску або складу (x)) обмінна взаємодія стає ферромагнітною.

На основі проведених досліджень ефекту Шубнікова-де Гааза в твердих розчинах $Hg_{1-x}Mn_xSe$ під тиском до 16 кбар в магнітних полях до 65 кЕ і при температурах $1,6 \text{ К} \leq T \leq 20 \text{ К}$ встановлено зменшення концентрації електронів з ростом тиску. Зроблено допущення, що в кристалах спостерігається перетікання електронів із зони провідності (в точці Γ) на домішкову зону відщеплену від бокового екстремуму (в точці L). Швидкість зміщення L -зони відносно Γ -зони складає 8,3 і 9,5 меВ/кбар для складів $x=0,032$ і $x=0,07$ відповідно.

Зміна непараболічності зонного спектру $Hg_{1-x}Mn_xSe$ з ростом температури суттєво впливає на температурний коефіцієнт зміни величини оптичної забороненої зони ($d\epsilon_g^{OP}/dT$).

Для $Hg_{0,9}Mn_{0,1}Se$ $d\epsilon_g/dT \approx +3,8 \cdot 10^{-4}$ еВ/К більше, ніж $d\epsilon_g^{OP}/dT$ ($d\epsilon_g^{OP}/dT \approx +3,4 \cdot 10^{-4}$ еВ/К - для прямих міжзонних оптичних переходів). Це пов'язано з впливом на $d\epsilon_g^{OP}/dT$ зміни непараболічності зони провідності під дією температури.

В $Hg_{0,9}Mn_{0,1}Se$ з підвищенням температури величина ϵ_g зростає, а непараболічність зонного спектру зменшується. Зменшення непараболічності зони провідності приводить до зростання в ній густини станів, яка при постійній (незалежній від температури) концентрації електронів в зоні приводить до пониження (по енергії) рівня Фермі в зоні провідності. Оскільки електрони із валентної зони важких дірок під дією електромагнітного випромінювання з енергією $\hbar\omega \approx \epsilon_g^{OP}$ переходять на рівень Фермі, то його пониження по енергії з ростом температури буде зменшувати

$\epsilon_g^{\text{оп}}$. При цьому збільшення ϵ_g повинно приводити до росту $\epsilon_g^{\text{оп}}$. Таким чином, конкуренція цих двох процесів приводить до того, що $d\epsilon_g^{\text{оп}}/dT < d\epsilon_g/dT$ для $\text{Hg}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Se}$.

Ці міркування добре узгоджуються з енергетичними параметрами для $x \approx 0,1$ при $T=90$ К і 300 К, приведеними нижче.

Після термообробки кристалів $\text{Hg}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Se}$ в парах Se (яка понижує концентрацію електронів) відбувається збільшення $d\epsilon_g^{\text{оп}}/dT$ до $+3,7 \cdot 10^{-4}$ еВ/К порівняно з $+3,4 \cdot 10^{-4}$ еВ/К (до термообробки). Таке збільшення $d\epsilon_g^{\text{оп}}/dT$ ми пов'язуємо з двома причинами:

1. Після термообробки кристалів проявляється залежність $n=\varphi(T)$. При цьому зростання концентрації електронів (n) з підвищенням T приводить до заповнення станів з більшою енергією $\epsilon(\kappa)$, що, в свою чергу, викликає додаткове збільшення $\epsilon_g^{\text{оп}}$ з температурою, а значить і ріст $d\epsilon_g^{\text{оп}}/dT$.

2. Зменшення концентрації електронів після термообробки приводить до заповнення станів поблизу дна зони провідності, де спектр близький до параболічного. В результаті послаблюється вплив зміни непараболічності зони (під дією температури) на $\epsilon_g^{\text{оп}}$ і $d\epsilon_g^{\text{оп}}/dT$, яка до термообробки приводила до зменшення $\epsilon_g^{\text{оп}}$ і $d\epsilon_g^{\text{оп}}/dT$ (з ростом T).

Менші значення $d\epsilon_g^{\text{оп}}/dT = +1,8 \cdot 10^{-4}$ еВ/К для $x \approx 0,05$ (порівняно з цими величинами для $x \approx 0,1$) можна пояснити більш сильним впливом зміни непараболічності зонного спектру з температурою для випадку $x \approx 0,05$. Оскільки для $x \approx 0,05$ енергетичний спектр більш непараболічний, ніж для $x \approx 0,1$.

Збільшення непараболічності зони провідності при зміні T веде до зменшення густини станів у зоні, що при $n=\text{const}$ ($\kappa=\text{const}$) в даному інтервалі температур приводить до підвищення (по енергії) рівня Фермі (а значить і $\epsilon(\kappa)$).

Для непараболічного зонного спектру заповнення електронами станів з більшим $\epsilon(k)$ супроводжується зростанням їх ефективної маси. Таким чином, збільшення непараболічності зонного спектру приводить до зростання m_{ξ}^* , а її зменшення - до зниження m_{ξ}^* (судження проведене без врахування прямого впливу $|\epsilon_g|$ на величину m_{ξ}^*).

Для твердих розчинів $Hg_{1-x}Mn_xSe$ перехід БН-ЗН для більших складів x здійснюється при більш низькій температурі. Пониження T для зразка з $x=0,1$ супроводжується зменшенням величини ϵ_g (при $T=300$ К $\epsilon_g=0,18$ еВ, а при $T=90$ К $\epsilon_g \approx 0,11$ еВ, $n=1 \cdot 10^{18}$ см⁻³=const), яке приводить до росту непараболічності, а значить, до зменшення густини станів в зоні, що при $n=const$ зумовлює підвищення рівня Фермі ($\epsilon_F = \xi$). Підтвердженням служать значення ϵ_F , обчислені на основі експериментальних даних: при $T \approx 300$ К $\epsilon_F = \xi = 0,105$ еВ; при $T \approx 90$ К $\epsilon_F = \xi = 0,14$ еВ.

Таким чином, при пониженні T на m_{ξ}^* впливають два конкуруючих між собою фактори: зменшення ϵ_g веде до пониження m_{ξ}^* , а збільшення при цьому непараболічності зони провідності (збільшення ϵ_F) веде до росту m_{ξ}^* . Отже, зміна m_{ξ}^* визначається переважаючим із вказаних двох конкуруючих факторів.

При поясненні експериментально одержаних залежностей $m_{\xi}^* = f(T)$, крім впливу на величину m_{ξ}^* ширини забороненої зони $|\epsilon_g|$ і непараболічності зони провідності (які змінюються з температурою) необхідно враховувати також вплив $n=f(T)$.

Дослідження, проведені на зразках $Hg_{1-x}Mn_xSe$ ($x=0,1$; $x=0,16$) (в яких ступінь заповнення зони провідності електронами регулювали шляхом термообробки зразків в парах Se і Hg), показали, що вплив зміни непараболічності зонного спектру з температурою і складом кристалів на ефективну масу електронів на рівні Фермі (m_{ξ}^*) стає менш істотним при зменшенні концентрації електронів (n), оскільки при цьому електронами заповнюються стани поблизу дна зони, енергія яких слідує параболічному закону.

ВИСНОВКИ

1. Експериментально встановлено технологічні режими синтезу і вирощування методом Бріджмена монокристалів $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ ($0 < x \leq 0,385$) та $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$ ($0 < x \leq 0,3$) ($0 < y \leq 0,1$), а також технологічні умови термообробки кристалів, які дозволяють змінювати їх кластерну і дефектну підсистеми, що приводить до зміни магнітних та зонних параметрів, концентрації носіїв заряду, їх рухливості.

2. На основі досліджень магнітної сприйнятливості $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ та $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$ в області температур ($0,05\text{K} \leq T \leq 5\text{K}$) при ($0,5 \text{E} \leq H \leq 180 \text{E}$) виявлено перехід кристалів з ($0,02 \leq x \leq 0,3$) в стан кластерного спінового скла при $T \leq T_{\text{KCC}}$, обумовлений хаотичним «замороженням» напрямків магнітних моментів взаємодіючих між собою атомів Mn (при наявності "магнітного впорядкування" в "ядрі" кластерів).

3. Із досліджень температурної залежності магнітної сприйнятливості кристалів марганцевмісних твердих розчинів на основі $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ з $x \geq 0,01$ в інтервалі ($4,2 \text{K} \leq T \leq 360 \text{K}$) встановлено, що на залежностях $\chi_{\text{Mn}}^{-1} = f(T)$ можна виділити прямолінійні ділянки різного нахилу, які описуються законом Кюрі або Кюрі-Вейсса з від'ємними парамагнітними температурами Кюрі (θ). Зростання ефективного магнітного моменту атомів Mn ($\mu_{\text{еф}}$) з підвищенням температури (встановлене на основі зміни нахилу лінійних ділянок на залежностях $\chi_{\text{Mn}}^{-1} = f(T)$) обумовлене переходом в "парамагнітний" стан груп кластерів різних розмірів типу (Mn-Se-Mn-Se, Mn-Te-Mn-Te або Mn-Te-Mn-Se), що утворюються в кристалах. В цих кластерах між атомами Mn через атоми халькогену здійснюється непряма обмінна взаємодія антиферомагнітного характеру, енергія якої залежить від розмірів атома халькогену.

4. Процес термообробки $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ та $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$ в парах Se, внаслідок заповнення дифундуючими атомами Se вакансій у своїй підгратці і міграції атомів Mn в зразках, приводить до утворення нових або зміни розмірів існуючих в кристалі кластерів (в сторону їх збільшення або зменшення), обумовленої умовами термодинамічної рівноваги в кристалах (тобто відповідністю розмірів кластерів складові (x)). Це приводить до зміни ефективних

магнітних моментів атомів Mn (μ_{ef}) і парамагнітних температур Кюрі (θ), які характеризують стан магнітної підсистеми (утвореної атомами марганцю).

Зміна парамагнетизму $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ та $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$ внаслідок їх термообробки в парах ртуті, обумовлена зміною розмірів кластерів, зміною кількості Hg у вузлах і міжвузлях, концентрації носіїв заряду і збільшенням кількості невзаємодіючих між собою атомів Mn (в основному, за рахунок заповнення мігруючими атомами Mn вакансій в підгратці ртуті $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$).

5. Переважаючий низькотемпературний електронний вклад «важких» малорухливих електронів в кінетичні коефіцієнти безщілинних і вузькощілинних напівпровідників р-типу $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$, який, зокрема, приводить до від'ємних значень коефіцієнта Холла в слабких магнітних полях, обумовлений наявністю в кристалі областей n-типу (-Hg-Mn-Se-), які утворюють неперервний (зв'язаний) електронний кластер, та перебуванням більшої частини дірок при $H=0$ і $T \leq 4,2$ K, внаслідок обмінної взаємодії, в станах зв'язаного магнітного полярона (що суттєво зменшує провідність об'єму p-областей). Руйнування поляронів з ростом температури і магнітного поля приводить до зростання концентрації дірок (ефект «вскипання» дірок в магнітному полі); зв'язаного з ним ефекту від'ємного магнітоопору; аномального співвідношення поздовжнього і поперечного магнітоопорів. Виявлено процес підсилення ефектів з ростом вмісту Mn в кристалах.

6. Обмінна взаємодія електронів зони провідності з d-електронами атомів Mn, яка приводить до особливостей ефекту Шубнікова-де Гааза та аномальної поведінки g^* -фактора в кристалах $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ в інтервалі $T=1,6-77$ K, для безщілинного стану є результируючою взаємодій як антиферомагнітного (домінуюча), так і феромагнітного характеру, причому, внесок антиферомагнітної складової зменшується при збільшенні тиску, а після інверсії зон (внаслідок збільшення тиску або складу (x)) обмінна взаємодія стає феромагнітною. Показано, що для $x=0,01$: $I_p < 0$, $g^* < 0$ і $|g^*(T)|$ - монотонно зменшується з ростом температури, а для $x=0,12$: $I_S > 0$, $g^* > 0$ і зменшення $g^*(T)$ з підвищенням температури свідчить про інверсію спінових підрівнів Ландау в досліджуваному інтервалі температур.

7. Встановлено, що зміна непараболічності зонного спект-

ру $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ при зміні складу і температури відповідальна за те, що $d\epsilon_g^{\text{оп}}/dT < d\epsilon_g/dT$ (при $\epsilon_g > 0$), а також суттєво впливає на температурну залежність ефективної маси електронів на рівні Фермі і температурний коефіцієнт зміни величини оптичної забороненої зони, і тим сильніше цей вплив проявляється, чим вищий ступінь заповнення непараболічної зони провідності електронами і чим ближче «х» до того складу, при якому відбувається інверсія зон Γ_6 і Γ_8 .

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Марьянчук П.Д. Взаимодействие магнитного поля с кластерной подсистемой кристаллов $\text{Mn}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$ // Изв. вузов. Физика. - 1993. - Т.36, №6. - С.124-126.
2. Марьянчук П.Д. Влияние термообработки кристаллов $\text{Mn}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$ в парах ртути и селена на их магнитную восприимчивость // Изв. вузов. Физика. - 1993. - Т.36, №8. - С.54-59.
3. Марьянчук П.Д. Влияние степени заполнения зоны проводимости на эффективную массу электронов в $\text{Mn}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$ // Изв. вузов. Физика. - 1993. - Т.36, №9. - С.117-119.
4. Мар'янчук П.Д. Температурний гістерезис магнітної сприйнятливості напівмагнітних напівпровідників // УФЖ. - 1993. - Т.38, №10. - С.1551-1553.
5. Мар'янчук П.Д. Коефіцієнт термоелектричної добротності кристалів $\text{Mn}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$ // УФЖ. - 1993. - Т.38, №11. - С.1693-1694.
6. Марьянчук П.Д., Гавалешко Н.П. Неупорядоченные твердые растворы $\text{Mn}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$ // Изв. АН СССР. Неорган. матер. - 1987. - Т.23, №8. - С.1271-1274.
7. Марьянчук П.Д., Гавалешко Н.П. Влияние температуры на эффективную массу электронов в $\text{Mn}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$ // Изв. вузов СССР. Физика. - 1987. - Т.30, №11. - С.5-9.
8. Марьянчук П.Д., Гавалешко Н.П. Влияние температуры на зонную структуру $\text{Mn}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$ // Изв. вузов. Физика. - 1991. - Т.34, №4. - С.40-44.
9. Гавалешко Н.П., Марьянчук П.Д. Механизмы рассеяния

электронов в $Mn_xHg_{1-x}Se$ // Изв. вузов. Физика. - 1993. - Т.36, №8. - С.118-120.

10. Гавалешко Н.П., Марьянчук П.Д., Солончук Л.С., Юрценюк Р.Н. Температурная зависимость величины оптической запрещенной зоны $Mn_xHg_{1-x}Se$ // Изв. АН СССР. Неорганич. матер. - 1987. - Т.23, №9. - С.1563-1565.

11. Гавалешко Н.П., Марьянчук П.Д., Антощук В.Г. Спектры отражения монокристаллов $Mn_xHg_{1-x}Se$ // Изв. вузов. Физика. - 1992. - Т.35, №10. - С.127-128.

12. Гавалешко Н.П., Марьянчук П.Д., Юрценюк Р.Н. Температурный коэффициент ширины оптической запрещенной зоны $Mn_xHg_{1-x}Se$ // Изв. вузов. Физика. - 1993. - Т.36, №2. - С.120-121.

13. Гавалешко Н.П., Марьянчук П.Д., Паранчич С.Ю. Влияние примеси марганца на магнитные свойства $CdHgSe$ // Изв. вузов. Физика. - 1991. - Т.34, №8. - С.65-67.

14. Гавалешко Н.П., Марьянчук П.Д., Падалко А.М. Особенности магнитной восприимчивости монокристаллов $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-y}Se_y$ // Изв. вузов. Физика. - 1991. - Т.34, №4. - С.60-62.

15. Гавалешко Н.П., Марьянчук П.Д., Падалко А.М. Влияние термообработки на кластерную и дефектную подсистемы кристаллов $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-y}Se_y$ // Изв. вузов. Физика. - 1993. - Т.36, №5. - С.48-51.

16. Марьянчук П.Д., Падалко А.М. Вплив температури, магнітного поля та термообробки на кінетичні коефіцієнти кристалів $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-y}Se_y$ // УФЖ. - 1993 - Т.38, №10. - С.1554-1558.

17. Гавалешко Н.П., Марьянчук П.Д., Падалко А.М. Полевая инверсия знака коэффициента Холла в $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-y}Se_y$ // Изв. вузов. Физика. - 1994. - Т.37, №4. - С.11-14.

18. Брандт Н.Б., Исмаилов Ж.Т., Кульбачинский В.А., Чудинов С.М., Гавалешко Н.П., Марьянчук П.Д. Магнитная фазовая диаграмма $Hg_{1-x}Mn_xSe$ // ФНТ. - 1986. - Т.12, №2. - С.215-217.

19. Исмаилов Ж.Т., Кульбачинский В.А., Чудинов С.М., Гавалешко Н.П., Марьянчук П.Д. Перетекание электронов на примесный уровень в $Hg_{1-x}Mn_xSe$ под давлением // ФТП. - 1988. - Т.22, в.3. - С.375-380.

20. Kulbachinskii V.A., Maryanchuk P.D., Churilov I.A., Inoue M., Sasaki M., Negishi H., Hara Y. Electronic and Magnetic properties of the Diluted Magnetic Semiconductor $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-y}Se_y$ // Semiconductor Science and Technology. - 1995. - V.10, №4. - P.463-468.

21. Кульбачинский В.А., Марьянчук П.Д., Чурилов И.А. Электрические и магнитные свойства полумагнитных полупроводников $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-y}Se_y$ // ФТП. - 1995. - Т.29, №11. - С.2007-2014.

22. Крылов К.Р., Леринман Н.К., Пономарев А.И., Сабирзянова Л.Д., Шелушинина Н.Г., Гавалешко Н.П., Марьянчук П.Д. Магнитная восприимчивость и гальваномагнитные свойства полумагнитного полупроводника $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-y}Se_y$ // ФТП. - 1994. - Т.28, в.8. - С.1382-1392.

23. Леринман Н.К., Марьянчук П.Д., Пономарев А.И., Сабирзянова Л.Д., Шелушинина Н.Г. Эффект вскипания дырок и особенности магнитосопротивления полумагнитного полупроводника $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-y}Se_y$ // ФТП. - 1997. - Т.31, №10. - С. 1198-1205.

24. Кульбачинский В.А., Чурилов И.А., Марьянчук П.Д., Луин Р.А. Гальваномагнитные свойства полумагнитных полупроводников $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-y}Se_y$ // ЖЭТФ. - 1997. - Т.112, в.5(11). - С. 1809-1815.

25. Гавалешко Н.П., Ляпилин И.И., Марьянчук П.Д., Пономарев А.И., Харус Г.И. Влияние обменного взаимодействия на g-фактор электронов проводимости в $HgMnSe$ // ФТП. - 1984. - Т.18, в.6. - С.990-993.

26. Ляпилин И.И., Пономарев А.И., Харус Т.И., Гавалешко Н.П., Марьянчук П.Д. Особенности эффекта Шубникова-де Гааза в $HgMnSe$ // ЖЭТФ. - 1983. - Т.85, в.5(11). - С.1638-1646.

27. Марьянчук П.Д., Гавалешко Н.П. Переход бесщелевой полупроводник - обычный полупроводник в $Mn_xHg_{1-x}Se$ // УФЖ. - 1982. - Т.27, №8. - С.1259-1261.

28. Марьянчук П.Д. Температурная зависимость эффективной массы электронов в кристаллах $Mn_xHg_{1-x}Se$ // Изв. вузов СССР. Физика. - 1984. - Т.27, №2. - С.95-96.

29. Марьянчук П.Д. О природе кластеров в кристаллах $Mn_xHg_{1-x}Se$ // Изв. вузов СССР. Физика. - 1984. - Т.27, №1. - С.122-124.

Мар'ячук П.Д. Електронні явища в напівмагнітних напівпровідникових твердих розчинах на основі $A^{II}B^{VI}$. - Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 - фізика напівпровідників і діелектриків. - Чернівецький державний університет ім. Ю.Федьковича, Чернівці, 1997.

В дисертації, на основі комплексних магнітних, кінетичних, оптичних досліджень (проведених при $T=0,05$ К - 360 К, $H=0,5$ Е - 350000 Е, $P \leq 16$ кбар), встановлено: особливості магнітних властивостей кристалів марганцевмісних твердих розчинів на основі $A^{II}B^{VI}$ обумовлені кластерами різних розмірів і типів, в яких між атомами Mn здійснюється непрямая (через атоми халькогену) обмінна взаємодія антиферомагнітного характеру; зміна парамагнетизму зразків після їх термообробки в парах компонентів обумовлена утворенням нових, зміною розмірів існуючих в кристалі кластерів та іншими перетвореннями; переважаючий низькотемпературний електронний вклад в кінетичні коефіцієнти $p\text{-Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$ обумовлений наявністю в кристалі областей п-типу ($-\text{Hg-Mn-Se-}$) та перебуванням більшої частини дірок при $H=0$ і $T \leq 4,2$ К в станах зв'язаного магнітного полярона; обмінна взаємодія електронів зони провідності з d-електронами атомів Mn для безцілинного стану $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ є результируючою взаємодією як антиферомагнітного (домінуючою), так і феромагнітного характеру, а після інверсії зон взаємодія стає феромагнітною; зміна непараболічності зонного спектру $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ при зміні x і T впливає на $m_{\xi}^* = f(T)$ і $d\varepsilon_g^{\text{оп}}/dT$ тим сильніше, чим вищий ступінь заповнення зони провідності електронами і чим ближче « x » до того складу, при якому відбувається інверсія зон Γ_6 і Γ_8 .

Ключові слова: напівмагнітні напівпровідники, марганцевмісні тверді розчини на основі $A^{II}B^{VI}$, кластер, обмінна взаємодія, магнітний полярон, зміна непараболічності зони.

Марьянчук П.Д. Электронные явления в полумагнитных полупроводниковых твердых растворах на основе $A^{II}B^{VI}$. - Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.10 - физика полупроводников и диэлектриков. - Черновицкий государственный

университет им. Ю.Федьковича, Черновцы, 1997.

В диссертации, на основе комплексных магнитных, кинетических, оптических исследований (проведенных при $T=0,05$ К - 360 К, $H=0,5$ Е - 350000 Е, $P \leq 16$ кбар), установлено: особенности магнитных свойств кристаллов марганецсодержащих твердых растворов на основе $A^{II}B^{VI}$ обусловлены кластерами разных размеров и типов, в которых между атомами Mn осуществляется не прямое (через атомы халькогена) обменное взаимодействие антиферромагнитного характера; изменение парамагнетизма образцов после их термообработки в парах компонент обусловлено образованием новых, изменением размеров существующих в кристалле кластеров и другими преобразованиями; преобладающий низкотемпературный электронный вклад в кинетические коэффициенты $p\text{-Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$ обусловлен наличием в кристалле областей n-типа ($-\text{Hg-Mn-Se-}$) и пребыванием большей части дырок при $H=0$ и $T \leq 4,2$ К в состояниях связанного магнитного полярона; обменное взаимодействие электронов зоны проводимости с d-электронами атомов Mn для бесщелевого состояния $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ является результирующим взаимодействием как антиферромагнитного (доминирующее), так и ферромагнитного характера, а после инверсии зон взаимодействие становится ферромагнитным; изменение непараболичности зонного спектра $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ при изменении x и T влияет на $m_g^* = f(T)$ и $d\varepsilon_g^{\text{оп}}/dT$ тем сильнее, чем выше степень заполнения зоны проводимости электронами и чем ближе « x » к тому составу, при котором происходит инверсия зон Γ_6 и Γ_8 .

Ключевые слова: полумагнитные полупроводники, марганецсодержащие твердые растворы на основе $A^{II}B^{VI}$, кластер, обменное взаимодействие, магнитный полярон, изменение непараболичности зоны.

Maryanchuk P.D. The electronic effects in semimagnetic semiconductor solid solutions on the basis of $A^{II}B^{VI}$. - Manuscript.

Thesis for a doctor's physico-mathematical degree in speciality of 01.04.10 - the Physics of semiconductors and dielectrics. - The Chernivtsi State University named after Yu. Fed'kovich, Chernivtsi, 1997.

In the dissertation on the basis of complex magnetic, kinetic

and optical investigations (carried out at $T=0,05 \text{ K} - 360 \text{ K}$, $H=0,5 \text{ Oe} - 350000 \text{ Oe}$, $P \leq 16 \text{ kbar}$), there were established: the peculiarities of magnetic properties in crystals of solid solutions on the basis of $A^{II}B^{VI}$ that contain manganese were caused by the clusters of different dimensions and types where undirect (over the atom chalcogen) exchange interaction of antiferromagnetic character between Mn atoms takes place; the change of paramagnetism in samples after their heat treatment in component vapours is conditioned by the formation of new clusters and by the change of dimensions of the clusters that were in the crystals before and by another transformations; predominant low temperature electronic contribution into the kinetic coefficients of $p\text{-Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$ is a result of presence of the n-type regions ($-\text{Hg-Mn-Se-}$) in crystal and because greater part of holes at $H=0$ and $T \leq 4,2 \text{ K}$ is in the state of bound magnetic polaron; the exchange interaction of conductivity band electrons with d-electrons from Mn atoms for $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ narrowgap state is the result of effective interaction of antiferromagnetic (predominant) and of ferromagnetic character, after bands inversion interaction becomes ferromagnetic; unparabolicity change of the band spectrum of $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ with change of x and T influences on $m_{\xi}^* = f(T)$ and $d\varepsilon_g^{\text{opt}}/dT$ the stronger the higher is the degree of filling of conductivity band by the electrons and the nearer "x" to that composition, at which the inversion of Γ_6 and Γ_8 band happens.

Key words: semimagnetic semiconductor, solid solutions on the basis of $A^{II}B^{VI}$ with manganese, cluster, exchange interaction, magnetic polaron, change of unparabolicity of the bands.

A. D. M. S.

Підписано до друку 20.01.98. Формат 60 x 84/16.

Папір друкарський. Друк офсетний. Ум. друк. арк. 2,0.

Обл.-вид. арк. 2,1. Зам. 001. Тираж 100 прим.

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

432016

AB 39.497

AB 39.497