

П.Д. Мар'янчук, Г.О. Андрушак, Е.В. Майструк
Магнітні та кінетичні властивості $Hg_{1-x}Mn_xS$

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

Магнітна сприйнятливості (χ) кристалів $Hg_{1-x}Mn_xS$ досліджена в інтервалі температур $T = 77-300$ К при $H = 4$ кЕ методом Фарадея до і після термообробки зразків в парах компонент. Встановлено, що особливості χ обумовлені наявністю в кристалах кластерів типу Mn-S-Mn-S різних розмірів, в яких між атомами Mn через атоми халькогена здійснюється непряма обмінна взаємодія антиферомагнітного характеру. Термообробка зразків в парах компонент приводить до зміни розмірів існуючих в кристалі кластерів і навіть до "розсмоктування" включень другої фази.

Дослідження кінетичних коефіцієнтів кристалів проведені в інтервалі $T = 77-300$ К і $H = 0,5-5$ кЕ. Коефіцієнт Холла (R_H) в досліджуваних кристалах майже не залежить від температури, що вказує на виродження електронного газу. Електропровідність (σ) кристалів має металічний характер, що обумовлено зменшенням рухливості електронів (μ_n) при збільшенні T . Термо-ерс (α) збільшується з ростом температури, що обумовлено зменшенням виродженості електронного газу.

Ключові слова: напівмагнітний напівпровідник, кристал, кластер, електропровідність.

Стаття постуила до редакції 30.05.2007; прийнята до друку 15.09.2008.

Вступ

Тверді розчини $Hg_{1-x}Mn_xS$ повинні бути напівпровідниками зі змінною в залежності від складу шириною забороненої зони (E_g) і належать до напівмагнітних напівпровідників. Наявність у кристалах атомів Mn з некомпенсованим магнітним моментом дає можливість контролювати склад (x) та наявність у зразках включень другої фази магнітними методами (зокрема за допомогою вимірів магнітної сприйнятливості кристалів).

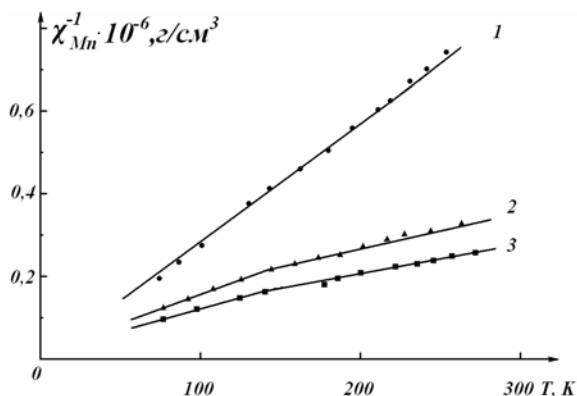


Рис. 1. Температурна залежність χ_{Mn}^{-1} для $Hg_{1-x}Mn_xS$ ($1-x_M = 0,017$; $2 - 0,046$; $3 - 0,069$)

Напівмагнітні напівпровідникові тверді розчини $Hg_{1-x}Mn_xS$ (область існування яких $(0 < x \leq 0,375)$ [1]),

одержані нами методом Бріджмена, володіють провідністю n-типу (концентрація електронів $n \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$).

I. Результати досліджень та їх обговорення

Дослідження магнітної сприйнятливості (χ) зразків $Hg_{1-x}Mn_xS$ проведено методом Фарадея в інтервалі $T = 77-300$ К і $H = 0,25-4$ кЕ. Встановлено, що залежності $\chi_{Mn}^{-1} = f(T)$ (рис. 1) складаються з прямолінійних ділянок, які описуються законом Кюрі або Кюрі-Вейсса:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}; \quad (1)$$

де C – постійна Кюрі:

$$C = \frac{xN_0g^2S(S+1)\mu_B^2}{3k_B M_0}; \quad (2)$$

Від'ємні значення парамагнітної температури Кюрі ($\theta < 0$) вказують на те, що в кристалах $Hg_{1-x}Mn_xS$ між атомами Mn виникає обмінна взаємодія антиферомагнітного характеру. Розглянемо можливі типи виділень другої фази і кластерів (які подібні цим фазам по характеру обмінної взаємодії, але на відміну від фаз не володіють власною кристалічною структурою, а утворюються в рамках кристалічної структури кристалу, в якому вони існують) в кристалах $Hg_{1-x}Mn_xS$. До таких фаз, які

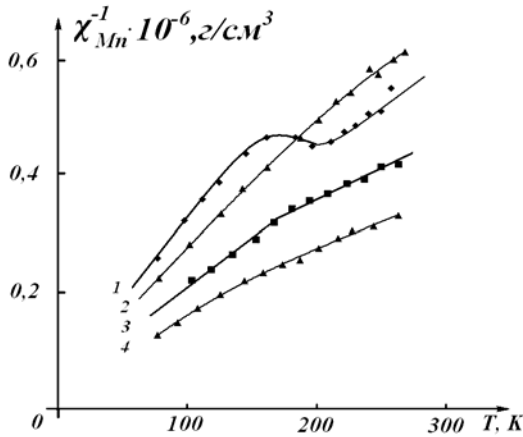


Рис. 2. Температурна залежність χ_{Mn}^{-1} для Hg_{1-x}Mn_xS (1 – x_M=0,025 до відпалу; 2 - x_M=0,025 після відпалу в парах ртуті; 3 – x_M=0,046 до відпалу; 4 – x_M=0,046 після відпалу в парах сірки).

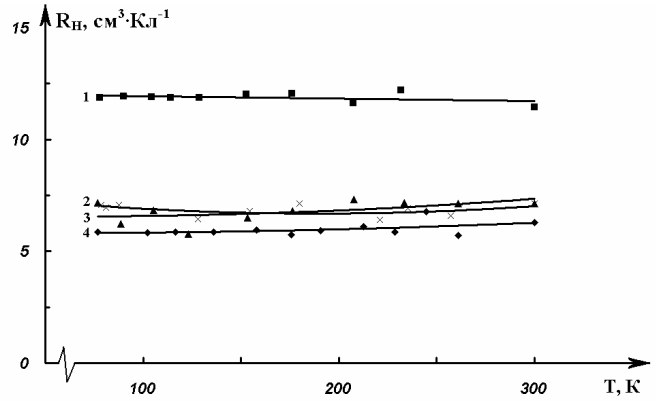


Рис. 3. Температурна залежність коефіцієнту Холла Hg_{1-x}Mn_xS 1 – x_M = 0,069; 2 – x_M = 0,046; 3 – x_M = 0,025; 4 – x_M = 0,017.

Таблиця 1

Магнітні параметри зразків Hg _{1-x} Mn _x S			
x _{Mag.}	θ, К	μ _{эф.} (μ _B)	T _C , К
0,017	0	5,92	–
0,046	-12	5,05	125
0,069	-15	4,81	135
	-85	5,90	

могли б утворитися в досліджуваних кристалах, відносяться MnS₂ (T_N= 60 K, θ = -592 K), MnS (T_N= 155 K, θ = -982 K), Mn (T_N= 100 K) (фаза MnO з T_N= 120 K, або відповідні їй кластери менш ймовірні, ніж розглянуті). Всі ці фази є антиферомагнітними і якщо б вони були присутні в Hg_{1-x}Mn_xS, то це привело б до особливостей на температурній залежності магнітної сприйнятливості при вказаних температурах Нееля (T_N). В кластерах, які відповідають цим фазам, обмінна взаємодія антиферомагнітного характеру (антиферомагнітне впорядкування) проявляється слабше або сильніше, в залежності від розмірів кластерів і температури. Із збільшенням розмірів кластерів парамагнітна температура Кюрі (θ) і температура зламу (T_C) на залежності $\chi_{Mn}^{-1} = f(T)$, які їх характеризують, будуть зростати, наближаючись до відповідних параметрів, якими володіють відповідні цим кластерам фази: MnS₂, MnS, Mn, а при виділенні цих фаз параметри співпадут. Так особливість на залежностях $\chi = f(T)$ та $\chi_{Mn}^{-1} = f(T)$ (рис. 2, залежність 1) знаходиться при T~155K, що може свідчити про наявність включення другої фази (MnS) в кристалі Hg_{1-x}Mn_xS.

Враховуючи вищесказане, можна допустити, що найбільш ймовірними в кристалах Hg_{1-x}Mn_xS є кластери типу Mn-S-Mn-S, які за характером обмінної взаємодії подібні фазі MnS, оскільки утворюються вони в кристалах Hg_{1-x}Mn_xS в результаті ізовалентного заміщення атомами Mn

атомів ртуті.

Отже наявність зламів на залежностях $\chi_{Mn}^{-1} = f(T)$ (при T=T_C) обумовлена переходом в парамагнітний стан при підвищенні температури кластерів типу Mn-S-Mn-S (різного розміру), в яких між атомами Mn через атоми сірки здійснюється непряма обмінна взаємодія антиферомагнітного характеру (аналогічно, як в Hg_{1-x}Mn_xSe [2, 3]). Збільшення ефективного магнітного моменту (μ_{эф.}) атомів Mn, при підвищенні температури, підтверджує те, що при T=T_C кластери переходять із “антиферомагнітного” в парамагнітний стан (табл. 1).

Екстраполяція до нуля усереднених в області високих температур залежностей $\chi_{Mn}^{-1} = f(T)$, які описуються законом Кюрі-Вейсса, дає значення θ для зразка з складом “x_M”, одержаним на основі залежностей $\chi_{Mn}^{-1} = f(T)$ і формул (1, 2).

Автори роботи [4] в рамках високотемпературного наближення ($k_B T \gg \epsilon_A$, де ϵ_A – енергія обмінної взаємодії між атомами, які володіють власними магнітними моментами) одержали такий вираз для величини парамагнітної температури Кюрі:

$$\theta(x) = -\frac{2}{3} x S(S+1) \sum_p J_p \frac{Z_p}{k_B} = \theta_0 x, \quad (3)$$

де J_p – інтеграл обмінної взаємодії для пари сусідів, Z_p – кількість катіонних станів у p-координатійній сфері. Константа θ_0 відповідає граничній величині $\theta(x)$ для

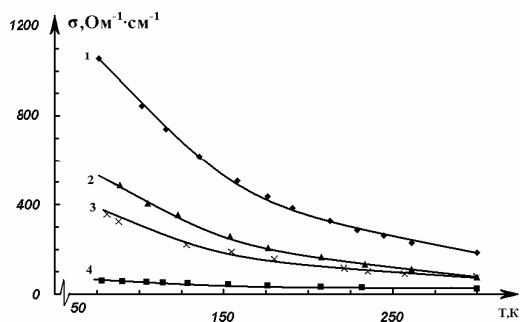


Рис. 4. Температурна залежність електропровідності $Hg_{1-x}Mn_xS$ 1 – $x_M = 0,017$; 2 – $x_M = 0,025$; 3 – $x_M = 0,046$; 4 – $x_M = 0,069$.

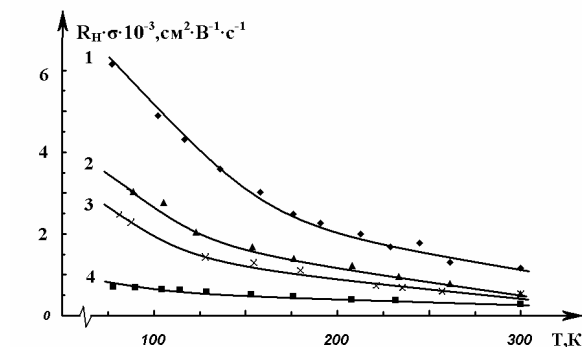


Рис. 5. Температурна залежність рухливості електронів в $Hg_{1-x}Mn_xS$ 1 – $x_M = 0,017$; 2 – $x_M = 0,025$; 3 – $x_M = 0,046$; 4 – $x_M = 0,069$.

гіпотетичного магнітного напівпровідника з $x = 1$ і структурою напівпровідників типу $ABVI$.

Вираз (3) дозволяє визначити величину обмінного інтеграла (J_1) пари сусідів у першій координаційній сфері ($Z = 12$):

$$2 \cdot \frac{J_1}{k_B} = 3 \cdot \frac{\theta_0}{Z \cdot S \cdot (S + 1)} \quad (4)$$

Експериментальна залежність $\theta(x)$, яка одержана для $Hg_{1-x}Mn_xS$ є прямою лінією. Екстраполяція цієї залежності до $x = 1$ дає $\theta_0 = -990$ К. Одержане значення θ_0 дозволяє визначити величину обмінного інтегралу (для пар $Mn-S-Mn$) $J_1/k_B = -14,1$ К.

В таблиці 1 наведені параметри, які визначені на основі одержаних $\chi_{Mn}^{-1} = f(T)$ для зразків $Hg_{1-x}Mn_xS$, а саме: вміст магнітної компоненти (x_M) (одержаний на основі “усереднених” високотемпературних ділянок $\chi_{Mn}^{-1} = f(T)$ при $T \sim 300$ К), парамагнітна температура Кюрі (θ), температура зламу (T_C), значення ефективного магнітного моменту атомів марганцю (μ_{ef}). Для даного x_M нижній рядок параметрів відноситься до більш високотемпературної ділянки залежності $\chi_{Mn}^{-1} = f(T)$.

При термообробці кристалів $Hg_{1-x}Mn_xS$, які володіють досить вираженою як дефектною, так і кластерною підсистемами, створюються можливості для дифузії в кристал атомів парів компонент (при

відпалі) і виривання з вузлів та міграції атомів по кристалу і займання ними різних місць в кристалічній ґратці: вакансій, міжвузлів, вузлів.

Дефектна система в цьому випадку може сприяти як зменшенню, так і збільшенню розмірів кластерів та утворенню нових кластерів, що проявляється як у зміні кінетичних коефіцієнтів кристалів (дефекти – електрично активні), так і в зміні магнітних параметрів зразків (парамагнітної температури Кюрі (θ) і ефективного магнітного моменту атомів марганцю (μ_{ef})) (табл. 2), а значить і залежностей $\chi_{Mn}^{-1} = f(T)$ (рис. 2), на основі яких вони визначаються.

Отже термообробка зразків в парах компонент приводить до зміни розмірів існуючих в кристалі кластерів (розміри кластерів пропорційні величині θ) і навіть до “розсмоктування” включень другої фази (тобто до зменшення їх розмірів і перетворення включень другої фази MnS у кластери $Mn-S-Mn-S$) (рис. 2, залежності 1 і 2).

Дослідження кінетичних коефіцієнтів кристалів проведені в інтервалі $T = 77-300$ К і $H = 0,5-5$ кЕ. Коефіцієнт Холла (R_H) в досліджуваних кристалах майже не залежить від температури (рис. 3), що вказує на виродження електронного газу. Електропровідність (σ) кристалів має металічний характер (рис. 4) (тобто зменшується з ростом температури), що обумовлено зменшенням

Таблиця 2

Магнітні параметри зразків $Hg_{1-x}Mn_xS$

x_M	n, cm^{-3} (при $T=300\text{K}$)		θ, K		μ_{ef}, μ_B (на атом Mn)	
	до відпалу	після відпалу	до відпалу	після відпалу	до відпалу	після відпалу
0,025	до і після відпалу в парах ртуті					
	$8,6 \cdot 10^{17}$	$1,2 \cdot 10^{18}$	-15	-18	5,08	5,41
			-29	-54	5,75	6,03
0,046	до і після відпалу в парах сірки					
	$8,7 \cdot 10^{17}$	$3,1 \cdot 10^{17}$	-12	-30	4,96	5,01
			-63	-146	5,95	6,31

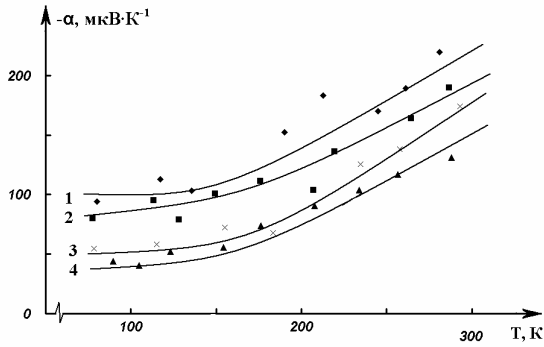


Рис. 6. Температурна залежність термоерс в $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ 1 – $x_M = 0,017$; 2 – $x_M = 0,069$; 3 – $x_M = 0,046$; 4 – $x_M = 0,025$.

рухливості електронів (μ_n) при збільшенні T (рис. 5). Термо-ерс (α) збільшується з ростом температури (рис. 6), що обумовлено зменшенням виродженості електронного газу.

Термообробка зразків $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ в парах сірки приводить до пониження концентрації електронів і до збільшення їх рухливості, а відпал в парах ртуті збільшує концентрацію електронів в зразках.

Висновки

1. Наявність зламів на залежностях $\chi_{\text{Mn}}^{-1} = f(T)$ (при $T = T_C$) обумовлена переходом в парамагнітний

стан при підвищенні температури кластерів типу Mn-S-Mn-S (різного розміру), в яких між атомами Mn через атоми сірки здійснюється непряма обмінна взаємодія антиферомагнітного характеру.

2. Збільшення ефективного магнітного моменту ($\mu_{\text{еф.}}$) атомів Mn при підвищенні температури, підтверджує те, що при $T = T_C$ кластери переходять із “антиферомагнітного” в парамагнітний стан.

3. Експериментальна залежність $\theta(x)$, одержана для $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$, є прямою лінією, екстраполяцією якої до $x = 1$ одержали $\theta_0 = -990$ K, що дозволило встановити величину обмінного інтегралу (для пар Mn-S-Mn) $J_1/k_B = -14,1$ K.

4. Термообробка зразків в парах компонент приводить до зміни розмірів існуючих в кристалі кластерів і навіть до “розсмоктування” включень другої фази.

5. Коефіцієнт Холла в досліджуваних кристалах майже не залежить від температури, що вказує на виродження електронного газу, а електропровідність кристалів має металічний характер, що обумовлено зменшенням рухливості електронів при збільшенні T .

Мар'янчук П.Д. – доктор фіз.-мат. наук, професор, професор кафедри електроніки і енергетики;

Андрущак Г.О. – аспірантка кафедри електроніки і енергетики;

Майструк Е.В. – старший лаборант кафедри електроніки і енергетики.

- [1] В.Н. Томашик, В.И. Грыцив. Диаграммы состояния систем на основе полупроводниковых содинений $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$. Наукова думка, Киев, 168 с. (1982).
- [2] П.Д. Марьянчук. О природе кластеров в кристаллах $\text{Mn}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$ // *Изв. вузов. СССР Физика*, **27**(1), сс. 122-124 (1984).
- [3] П.Д. Марьянчук, Н.П. Гавалешко. Неупорядоченные твердые растворы $\text{Mn}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$ // *Изв. АН СССР. Неорган. матер.* **23**(8), сс. 1271-1274 (1987).
- [4] J. Spalek, F. Lewicki, Z. Tarnawski, J.K. Furdyna, R.R. Galazka, Z. Obuszco. Magnetitic susceptibility of semimagnetic semiconductors: the high-temperature regime and role of superexchange // *Phys. Rev B.*, **33**(5), pp. 3407-3418 (1986).