

## ПЕРЕТЕКАНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ НА ПРИМЕСНЫЙ УРОВЕНЬ В $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Исмаилов Ж. Т., Кульбачинский В. А., Чудинов С. М.,  
Гавалешко Н. П., Марьянчук П. Д.

Исследованы осцилляции Шубникова—де-Гааза у полумагнитных полупроводников (ПМП)  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  при всестороннем сжатии до 16 кбар в магнитных полях  $H$  до 65 кЭ при температурах  $T=1.6\div 20$  К. Измерения проведены на образцах ПМП с инверсным ( $x=0.032$ ) и прямым ( $x=0.07$ ) электронными спектрами при  $P=0$ . Установлено, что концентрация электронов  $n_{\Gamma}$  в зоне проводимости у  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  уменьшается под действием давления. Для объяснения этого явления сделано предположение о перетекании электронов в примесную зону, отщепленную от верхних экстремумов в зоне проводимости. Найдены барические зависимости матричных элементов обменного взаимодействия в  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ .

*Введение.* Твердые растворы  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  в области концентраций  $0 \leq x \leq 0.385$  являются бесщелевыми или узкощелевыми полумагнитными полупроводниками (ПМП). При отсутствии магнитного поля  $H$  их электронный энергетический спектр в окрестности центра зоны Бриллюэна (точка  $\Gamma$ ) подобен спектру твердых растворов  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ,  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ , не содержащих магнитной компоненты, и достаточно хорошо исследован наряду со спектром близких по свойствам ПМП  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  [1, 2]. Так, в частности, известно, что при увеличении концентрации Mn в  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  валентная зона легких дырок  $\Gamma_6$  приближается к вырожденной зоне  $\Gamma_8$ , что приводит к уменьшению величины отрицательной запрещенной зоны  $\epsilon_{\eta} = \epsilon(\Gamma_6) - \epsilon(\Gamma_8)$ . В результате при  $x=x_i$  зоны  $\Gamma_6$  и  $\Gamma_8$  инвертируют и происходит переход из состояния бесщелевого полупроводника с инверсным спектром типа  $\text{HgTe}$  в состояние полупроводника с прямым спектром типа  $\text{InSb}$ .

В области  $x=x_i$  увеличение концентрации Mn приводит к росту прямой запрещенной зоны  $\epsilon_{\eta} = \epsilon(\Gamma_6) - \epsilon(\Gamma_8) > 0$ . Аналитически электронный спектр в точке  $\Gamma$  у  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  достаточно хорошо описывается модифицированной моделью Пиджена—Брауна [3] с известными значениями параметров [1, 2].

Переход к инвертированию зон в точке  $\Gamma$  наблюдается также в сплавах  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  с  $x < x_i$  под действием всестороннего сжатия [4]. При этом известно, что отрицательная запрещенная зона  $\epsilon_{\eta}$  под давлением убывает по абсолютной величине со скоростью  $\gamma = |d\epsilon_{\eta}/dp| \simeq 10$  мэВ/кбар и обращается в нуль при некотором значении давления  $P_i = |\epsilon_{\eta}(P=0)/\gamma|$ . У сплавов с прямым спектром ( $x > x_i$ ) под давлением происходит рост прямой щели со скоростью  $d\epsilon_i/dP$ , равной той же величине  $\gamma$ .

Аналогичный переход к инвертированию зонного спектра в точке  $\Gamma$  под давлением, по-видимому, имеет место и в сплавах  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  с  $x < x_i$ , хотя этот вопрос до сих пор экспериментально не исследован.

Отметим также, что в настоящее время, насколько нам известно, отсутствуют данные о структуре электронного спектра у сплавов  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ,  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  вне достаточно малой окрестности центра зоны Бриллюэна, равно как и данные об его изменении при всестороннем сжатии.

Настоящая работа посвящена экспериментальному исследованию перестройки под действием давления зонной структуры у сплавов  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  с ин-

версным и прямым электронным спектром. Для этой цели изучены осцилляционные и гальваномагнитные эффекты у двух сплавов  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  с  $x_1=0.032 < x_i=0.06$  (образец 1) и  $x_2=0.07 > x_i$  (образец 2) под давлением до 16 кбар в магнитных полях  $H$  до 65 кЭ при температурах  $1.6 \leq T \leq 20$  К. Образцы имеют электронный тип проводимости с концентрациями электронов при гелиевой температуре  $n=4.5 \cdot 10^{18}$  и  $3.45 \cdot 10^{18}$   $\text{см}^{-3}$ .

*Экспериментальные результаты.* В области гелиевых температур у исследованных образцов наблюдаются при всех давлениях осцилляции Шубникова—де-Гааза (ШГ). Типичный вид осцилляционных кривых для образцов 1 и 2 при нескольких давлениях показан на рис. 1, а, б. Видно, что для осцилляций

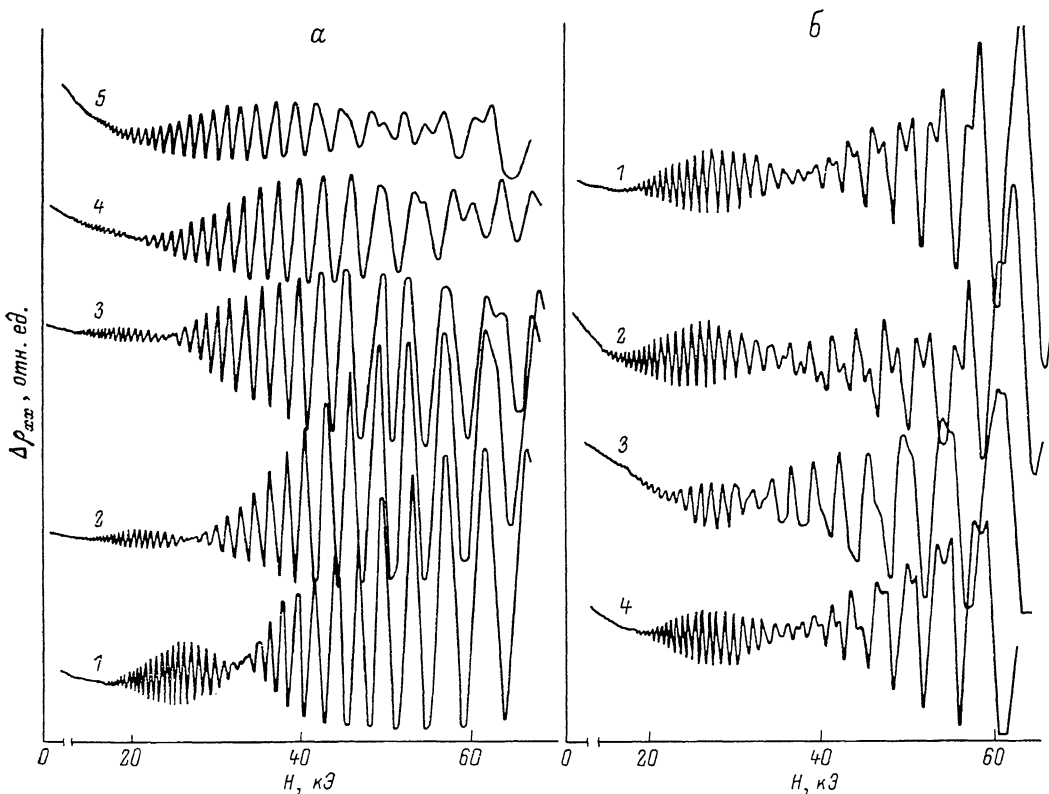


Рис. 1. Осцилляции Шубникова—де-Гааза у образцов 1 (а) и 2 (б).

$P$ , кбар: а) 1 —  $10^{-3}$ , 2 — 7.2, 3 — 10.9, 4 — 14.2, 5 — 15.1; б) 1 —  $10^{-3}$ , 2 — 3.8, 3 — 8.6, 4 —  $10^{-3}$  (после снятия давления).

в  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  характерны немонотонные зависимости амплитуды от магнитного поля и наличие узлов биений при некоторых значениях полей  $H_{y_3}$ . Аномалии в эффекте ШГ, проявляющиеся в виде узлов биений, наблюдаются в  $\text{HgSe}$  и при отсутствии ионов Mn и связаны с отсутствием центра инверсии в полупроводниках с решеткой цинковой обманки. Биения, связанные с этим, наблюдаются и у  $\text{HgMnSe}$ , причем положение узла  $H_{y_3}$  зависит от ориентации магнитного поля относительно кристаллографических осей. Расщепление, связанное с отсутствием центра инверсии, учитывается путем перенормировки зонного  $g$ -фактора электронов, который не зависит от температуры. Другой причиной появления узлов осцилляций ШГ является взаимодействие электронов проводимости с магнитной подсистемой [1, 2], зависящее от температуры. Зависимость положения узлов биений от температуры в  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  при нормальном давлении ранее наблюдалась в [5].

В настоящей работе получены зависимости положения узлов биений  $H_{y_3}$  от давления при фиксированной температуре и от температуры при фиксированном давлении. На рис. 2 приведены зависимости  $H_{y_3}$  от давления для образцов

1 и 2 при разных температурах. На рис. 3 показана зависимость концентрации электронов для исследованных образцов от давления. Здесь же приведены рассчитанные по модели Пиджена—Брауна зависимости энергии Ферми  $\epsilon_F$  электронов от давления.

### Обсуждение результатов

Перетекание электронов в примесную зону. Обнаруженное экспериментально уменьшение концентрации электронов в зоне проводимости у  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  под давлением является неожиданным и не может быть объяснено в рамках известных представлений о перестройке электронного спектра у полупроводников типа  $\text{HgTe}$  или  $\text{InSb}$  при всестороннем сжатии.

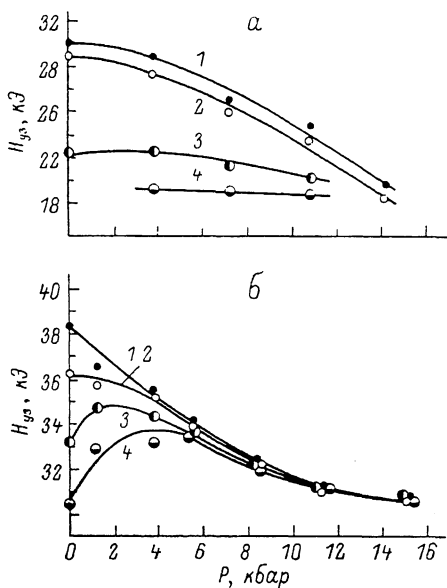


Рис. 2. Барические зависимости положения узлов биений  $N_{yz}$  для образцов 1 (а) и 2 (б) при различных температурах.

$T, K$ : а) 1 — 1.7, 2 — 2.1, 3 — 4.2, 4 — 6; б) 1 — 4.2, 2 — 5.1, 3 — 7.2, 4 — 10.1.

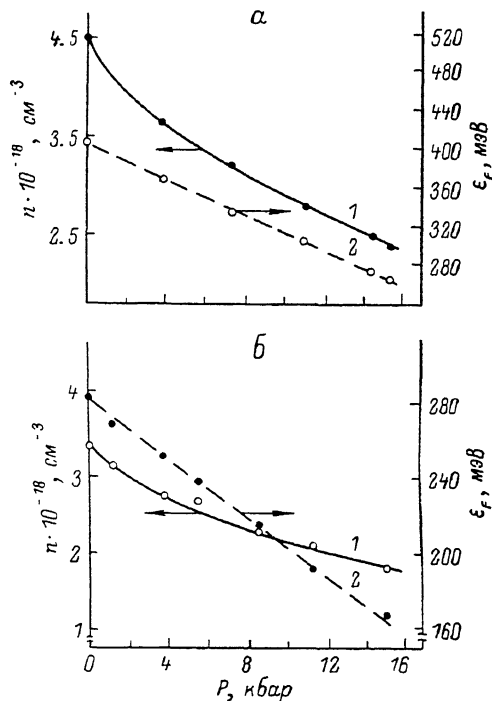


Рис. 3. Зависимости концентрации  $n$  электронов (1) и энергии Ферми  $\epsilon_F$  (2) в  $\Gamma$ -зоне от давления у образцов 1 (а) и 2 (б).

Действительно, концентрация носителей тока у  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  при низких температурах полностью определяется наличием легирующих примесей и степенью отклонения от стехиометрии и не должна зависеть от всестороннего сжатия.

Отметим, однако, что найденная экспериментально величина, вообще говоря, может не совпадать с полной концентрацией электронов. Так, в частности, в компенсированных полупроводниках со спектром типа  $\text{HgTe}$  при наличии примесей акцепторного типа на фоне непрерывного спектра электронов в зоне проводимости возникает примесная резонансная акцепторная зона, плотность состояний  $\nu_n(\epsilon)$  в которой определяется концентрацией  $N_a$  примесей или дефектов акцепторного типа [6, 7].

Степень заполнения примесной акцепторной зоны зависит от положения уровня Ферми в зоне проводимости, а также от степени компенсации полупроводника  $K = N_d/N_a$  ( $N_d$  — концентрация примесей и дефектов донорного типа).

Выход примесной акцепторной зоны в запрещенную зону и перетекание на нее электронов экспериментально исследовались в полупроводниках  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  под давлением [8].

Учитывая возможности перетекания электронов из зоны проводимости в примесную акцепторную зону, нельзя, однако, объяснить наблюдающееся уменьшение концентрации электронов  $n_T$  под давлением в исследованных нами сплавах  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ . Дело заключается в том, что такое перетекание может иметь место только в случае, когда в исходном состоянии при  $p=0$  примесная акцепторная зона не до конца заполнена, если энергия Ферми  $\epsilon_F$  электронов в зоне проводимости меньше величины  $\epsilon''$  или близка к ней ( $\epsilon''$  определяет положение примесного уровня). Оценка же  $\epsilon''$  для сплавов 1 и 2 дает значения  $\approx 2.3$  и  $\approx 6.0$  эВ, которые практически на 2 порядка меньше энергии Ферми  $\epsilon_F$ . Отсюда следует, что примесная акцепторная зона уже при  $P=0$  целиком заполнена электронами и перетекание в нее не может иметь места.

Тем не менее обнаруженное обратимое уменьшение концентрации электронов под давлением в  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  можно объяснить, только предполагая перетекание

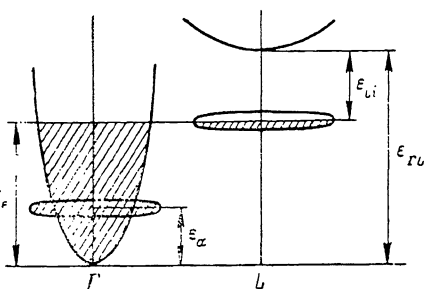


Рис. 4. Диаграмма взаимного расположения зон в  $\Gamma$  и  $L$ , а также примесных зон в  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ .

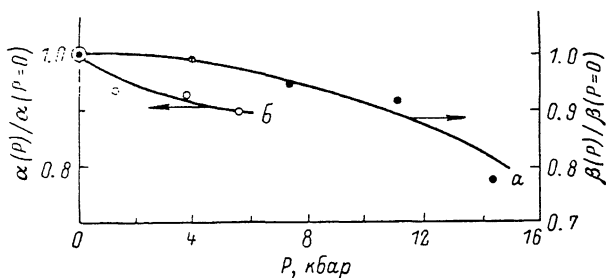


Рис. 5. Относительное изменение матричных элементов обменного взаимодействия  $\beta$  и  $\alpha$  под давлением у образцов 1 (а) и 2 (б).

электронов в какие-либо зоны с большой эффективной массой носителей тока. Эти зоны могут иметь примесное происхождение и быть отщепленными от каких-либо более высоколежащих экстремумов в зоне проводимости или же относиться к спектру чистого  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ .

Заметим, что в литературе [9] ранее уже выдвигалось предположение о присутствии в  $\text{HgSe}$  и  $\beta\text{-HgS}$  боковой валентной зоны (например, в окрестностях точки  $L$  зоны Бриллюэна), имеющей перекрытие с зоной проводимости. Однако такое расположение зон не согласуется с электронной структурой всех остальных соединений с решеткой цинковой обманки и с теоретическими расчетами электронного спектра у халькогенидов ртути, выполненными как из первых принципов, так и эмпирическим методом ОПВ без учета спин-орбитального взаимодействия [10].

С нашей точки зрения, более реалистичным кажется предположение о том, что уменьшение концентрации электронов  $n_T$  в  $\text{HgMnSe}$  под давлением связано с их перетеканием в примесную зону, порожденную глубоким примесным уровнем, отщепленным от какого-либо из боковых экстремумов в зоне проводимости. Согласно указанному выше расчету [10], такими экстремумами могут быть минимумы в точках  $L$ , отстоящие от минимумов в точке  $\Gamma$  на  $\epsilon_{\Gamma L} \sim 3.0$  эВ.

Подобное явление перетекания электронов из  $\Gamma$ -зоны проводимости в отщепленную от бокового экстремума примесную зону под давлением ранее экспериментально наблюдалось в полупроводнике группы  $A^{III}B^V$   $\text{GaSb}$ , легированном  $\text{Te}$  [11] и  $\text{Se}$  [12].

Следя сделанному предположению, энергетическую диаграмму зонного спектра и примесных уровней в точках  $\Gamma$  и  $L$  зоны Бриллюэна у  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  можно представить в следующем виде (рис. 4). Будем считать, что примесная акцепторная зона в точке  $\Gamma$  целиком заполнена, и запишем уравнение электронейтральности при низких температурах

$$N_d - N_a = n_{\Gamma} + n_{L_i} = n_{\Gamma} + \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \nu_{L_i}(\epsilon) d\epsilon, \quad (1)$$

здесь  $n_{L_i}$  — концентрация электронов,  $\nu_{L_i}(\varepsilon)$  — плотность состояний в примесной зоне, которая, по-видимому, может быть описана гауссовской функцией [11]

$$\nu_{L_i}(\varepsilon') = \frac{N_d}{\delta \sqrt{\pi}} e^{-(\varepsilon')^2/\delta^2}, \quad (2)$$

где  $\delta$  характеризует ширину зоны (энергия  $\varepsilon'$  отсчитывается от центра примесной зоны). Сам факт перетекания электронов из  $\Gamma$ -зоны указывает на то, что  $L$ -зона и отщепленная от нее примесная зона под давлением приближаются к одну зоны проводимости в  $\Gamma$ . Естественно предположить также, что интервал  $\varepsilon_{\Gamma L}$  между зонами  $\Gamma$  и  $L$  при  $P \ll 16$  кбар является линейной функцией давления и  $d\varepsilon_{\Gamma L}/dP = \text{const}$ . Как следует из экспериментальных данных для  $n_{\Gamma}(P)$  и вычисления  $\varepsilon_F$  по модели Пиджана—Брауна, зависимость  $\varepsilon_F$  от  $P$  близка к линейной и  $d\varepsilon_F/dP = \text{const}$ . При таких данных на основании (1), (2) можно сделать заключение, что в первом приближении  $|d\varepsilon_{\Gamma L}/dP| = |d\varepsilon_F/dP|$  и составляет 8.3 и 9.5 мэВ/кбар для сплавов 1 и 2 соответственно. Обратим внимание на то, что различие в скоростях смещения  $L$ -зоны может быть связано с тем, что при вычислениях  $\varepsilon_F$  в  $\Gamma$ -зоне у сплавов пренебрегалось изменением кейновского матричного элемента  $P$  под давлением и при изменении состава сплава.

Х а р а к т е р о б м е н н о г о в з а и м о д е й с т в и я в  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ . Зависимость положения узлов биений  $H_{\nu_3}$  от давления в сплавах  $\text{HgMnSe}$  позволяет сделать некоторые заключения о барической зависимости обменного взаимодействия в  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ . Запишем эффективный  $g$ -фактор электронов в зоне проводимости у ПМПП  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  [1]

$$\begin{aligned} \tilde{g} &= \tilde{g}_B + \frac{\alpha N_0 x^* \langle S_z \rangle}{\mu_B H} \frac{m_c}{m_0} \quad \text{при } \varepsilon_g > 0, \\ \tilde{g} &= \tilde{g}_B + \frac{\beta N_0 x^* \langle S_z \rangle}{\mu_B H} \frac{m_c}{m_0} \quad \text{при } \varepsilon_g < 0, \end{aligned} \quad (3)$$

где  $\tilde{g}_B = -2\Delta/(2\Delta + 3\varepsilon_g)$  — зонный  $\tilde{g}$ -фактор [13],  $\Delta$  — энергия спин-орбитального расщепления,  $N_0$  — число элементарных ячеек в единице объема,  $x^*$  — эффективная концентрация Mn (в ат%),  $\mu_B = e\hbar/2m_0c$  — магнетон Бора,  $\langle S_z \rangle$  — среднее значение спина в направлении  $H$ ,  $\alpha$  и  $\beta$  — соответствующие матричные элементы обменного взаимодействия на волновых функциях  $s$ - и  $p$ -типа в модели Пиджана—Брауна [1]. В ПМПП с малой концентрацией  $x^*$  магнитной компоненты [1]

$$\langle S_z \rangle = -S B_S(y), \quad (4)$$

где  $S$  — величина спина у магнитного атома, а

$$B_S(y) = \frac{2S+1}{2S} \text{cth}\left(\frac{2S+1}{2S} y\right) - \frac{1}{2S} \text{cth}\left(\frac{1}{2S} y\right), \quad y = \frac{2\mu_B S H}{k(T+\theta)}. \quad (5)$$

Параметры  $x^*$  и  $\theta$  учитывают кластерообразование в системе магнитных ионов. В узлах биений выполняется условие

$$\tilde{g} = 2l + 1, \quad (6)$$

где  $l=0, \pm 1, \pm 2, \dots$ . Можно предполагать, что входящие в выражение (3) величины  $x$  и  $\Delta$  не зависят от давления.

Совокупность соотношений (3)—(6) при наличии экспериментальных зависимостей положения узлов биений  $H_{\nu_3}$  от  $P$  и  $T$  позволяет построить барическую зависимость произведения  $\beta N_0 x^*$  при  $\varepsilon_g < 0$  и  $\alpha N_0 x^*$  при  $\varepsilon_g > 0$  и, следовательно, получить кривые для относительного изменения  $\beta$  и  $\alpha$  при всестороннем сжатии. Для оценки величин  $\theta$  и  $x^*$  (5) нами использован метод, аналогичный предложенному в работе [13], основанный на подгонке экспериментальных и теоретических положений узлов осцилляций при варьировании  $\theta$  и  $x^*$  в (5). Параметр  $l$  в формуле (6) определялся путем оценки значения  $g$ -фактора при  $P=0$  с помощью известных из литературы данных для величин  $\alpha N_0$  и  $\beta N_0$  для  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  [5, 14].

На рис. 5 приведены барические зависимости  $\beta(P)/\beta(0)$  для образца 1 и  $\alpha(P)/\alpha(0)$  для образца 2. Видно, что абсолютные величины матричных элементов  $\alpha$  и  $\beta$  монотонно убывают при вестороннем сжатии. Этот результат качественно согласуется с известными данными о монотонном уменьшении  $\alpha$  и  $\beta$  в  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  при увеличении концентрации ионов Mn [5, 14].

Уменьшение абсолютных величин  $\alpha$  и  $\beta$  у  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  при сближении ионов Mn указывает на то, что в обменном взаимодействии у этого ПМПП, носящем в основном антиферромагнитный характер, присутствует также вклад взаимодействия обратного знака (ферромагнитный), который возрастает при уменьшении средних расстояний. На двойственный характер обменного взаимодействия между ионами Mn в ПМПП  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ,  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  и  $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  указывалось ранее в работах [15–18] на основании измерения магнитной восприимчивости при высоких температурах.

В заключение выражаем благодарность Д. Г. Андрианову за плодотворное обсуждение результатов и Н. Б. Брандту за интерес к работе и постоянную поддержку.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Brandt N. B., Moshchalkov V. V. — Adv. Phys., 1984, v. 33, N 3, p. 193—234.
- [2] Ляпилин И. И., Цидильковский И. М. Узкощелевые полумангнитные полупроводники. — УФН. 1985, т. 146, в. 1, с. 35—72.
- [3] Pidgeon C. R., Brown R. N. — Phys. Rev., 1966, v. 146, N 2, p. 575—583.
- [4] Stankiewicz J., Giriat W., Bien M. V. — Phys. St. Sol. B, 1975, v. 68, p. 485—494.
- [5] Takeyama S., Galazka R. R. — Phys. St. Sol. B, 1979, v. 68, N 2, p. 413—419.
- [6] Гельмонт Б. Л., Дьяконов М. И. Примесные состояния в полупроводниках с нулевой запрещенной зоной. — ЖЭТФ, 1972, т. 62, в. 2, с. 713—724.
- [7] Гельмонт Б. Л., Эфрос А. Л. Резонансное рассеяние в бесщелевых полупроводниках. — ЖЭТФ, 1985, т. 89, в. 1 (7), с. 286—291.
- [8] Брандт Н. Б., Белоусов О. Н., Бовина Л. А., Стафеев В. И., Пономарев Я. Г. Исследование бесщелевого состояния, возникающего у сплавов  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  под действием давления. — ЖЭТФ, 1974, т. 66, в. 1, с. 330—347.
- [9] Stankiewicz J., Giriat W., Sosnowski L. — In: Proc. Int. Conf. Grenoble, 1969, p. 235.
- [10] Herrman T., Kortum K., Kuglin C., Shay J. — In: 2—6 Semicond. Compounds, 1967. Int. Conf. N. Y., 1967, p. 503.
- [11] Брандт Н. Б., Демисhev С. В., Мошchalkов В. В., Рылик А. С., Чудинов С. М. Исследование перестройки энергетического спектра у  $\text{GaSb}\langle\text{Te}\rangle$  под действием давления. — ЖЭТФ, 1981, т. 81, в. 2 (8), с. 743—756.
- [12] Брандт Н. Б., Демисhev С. В., Дмитриев А. А., Мошchalkов В. В., Парчевская Л. Н., Чудинов С. М. Исследование примесных донорных состояний в  $\text{GaSb}(\text{Se})$ . — ЖЭТФ, 1984, т. 86, в. 4, с. 1446—1460.
- [13] Dobrowolski W., von Ortenberg M., Sandauer A. M., Galazka R. R., Mycielski A., Pauthenet R. — Lect. Not. Phys., 1982, v. 152, p. 302—320.
- [14] Dobrowolska M., Dobrowolski W., Galazka R. R., Mycielski A. — Phys. St. Sol. B, 1981, v. 105, p. 477.
- [15] Sondermann U. — J. Magn. Magn. Mater., 1976, v. 2, p. 216.
- [16] Sondermann U., Vogt E. — Physica, 1977, v. 86-88, p. 419.
- [17] Андрианов Д. Г., Белоконов С. А., Лакеенков В. М., Савельев А. С., Фистуль В. И., Цискаришвили Г. П. Магнитная восприимчивость монокристаллов  $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ . — ФТП, 1978, т. 12, в. 11, с. 2224—2227.
- [18] Андрианов Д. Г., Павлов Н. М., Савельев А. С., Фистуль В. И., Цискаришвили Г. П. Дальнейшая обменная связь между ионами Mn в  $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ . — ФТП, 1980, т. 14, в. 6, с. 1202—1212.

Московский  
государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Получена 24.12.1986  
Принята к печати 12.06.1987