

Согласно данным таблиц и предположению, что сжимаемости в исследуемой области давлений не зависят от давления (это, по-видимому, справедливо, так как отношение давления к объемному модулю  $P/K \ll 1$ , где  $K=1/\Delta_p$ ), рассчитанное расстояние между ионами  $\text{Cu}^{2+}$  вдоль оси  $C_4$  у  $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{Br}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CuRb}_2\text{Br}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  при  $P > 1.5$  ГПа приближается к значению параметра  $c$  решетки для кристаллов с хлором, у которых увеличение  $J_{2c}$  и соответственно изменение характера зависимости  $T_c(P)$  проявляется даже при  $P \sim 1.0$  ГПа. Поэтому можно считать, что усиление антиферромагнитных взаимодействий  $J_{2c}$  в соединениях  $\text{CuM}_2\text{Br}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  при  $P > 1.2$  ГПа начинает сказываться на величине эффективного обмена и приводит к уменьшению значения производной  $dT_c/dP$  с ростом давления (рис. 1), а точнее, с уменьшением объема решетки.

Авторы выражают благодарность С. Н. Лукину за предоставление данных об упругих константах соединения.

### Список литературы

- [1] Галкин А. А., Дьяконов В. П., Цинцадзе Г. А., Фита И. М. // ФТТ. 1976. Т. 18. № 6. С. 1569—1602.
- [2] Герман Б. Р., Дьяконов В. П., Маркович В. И., Цинцадзе Г. А. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 12. С. 3703—3706.
- [3] Looyestijn W. J., Klaasen T. O., Poulis N. J. // Physica. 1980. V. 101B. N 1. P. 53—70.
- [4] Дьяконов В. П., Зароченцев Е. В., Левченко Г. Г., Маркович В. И. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 10. С. 2894—2901.
- [5] Дьяконов В. П., Маркович В. И., Поляков П. И. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 6. С. 1878—1880.
- [6] Берман И. В., Брандт Н. Б., Гинзбург Н. И. // ЖЭТФ. 1967. Т. 53. № 1. С. 123—133.
- [7] Иванова С. В., Лукин С. Н., Телера В. Т. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 4. С. 1173—1175.
- [8] Brugger K. // J. Appl. Physics. 1965. V. 36. N 3. P. 759—768.
- [9] Най Дж. Физические свойства кристаллов. М.: Мир, 1967. С. 178.
- [10] Okuda T., Date M. J. // J. Phys. Soc. Jap. 1970. V. 28. N 2. P. 308—312.

Донецкий физико-технический  
институт АН УССР  
Донецк

Поступило в Редакцию  
20 февраля 1989 г.  
В окончательной редакции  
3 апреля 1989 г.

УДК 621.315.592.3 : 537.611.43

Физика твердого тела. том 31, в. 8, 1989  
Solid State Physics, vol. 31, N 8, 1989

## ИССЛЕДОВАНИЕ $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Mn}_y\text{Te}$ С ПОМОЩЬЮ ЭПР

В. Д. Прозоровский, И. Ю. Решидова, С. Ю. Паранчич,  
Л. Д. Паранчич

В работе сообщаются результаты исследования монокристаллов  $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Mn}_y\text{Te}$  с помощью ЭПР на ионах  $\text{Mn}^{+2}$  в области температур 1.55—250 К.

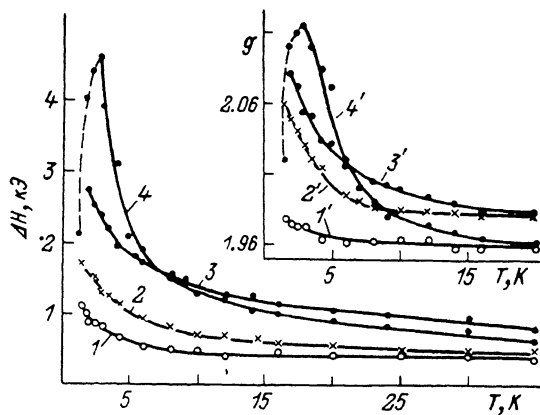
Исследовались образцы, выращенные методом Бриджмена, на частотах  $f_1=36.04$  и  $f_2=26.1$  ГГц. Образцы имели состав  $x_1=0.05$ ,  $y_1=0.02$  и  $x_2=0.1$ ,  $0.04 \leq y_2 \leq 0.14$ . В процессе исследования установлено, что на всех образцах, неотожженных и отожженных в парах Hg, наблюдалась единственная симметричная резонансная линия ЭПР, ширина  $\Delta H$  которой монотонно увеличивалась с возрастанием  $y$  во всем температурном диапазоне и с понижением температуры. Исключение составила область температур, в которой зависимость  $\Delta H$  от температуры имеет резонансно-подобный характер. Этой зависимостью характеризуются образцы, исследование которых проводилось сразу же после их роста. Величина  $g$ -фактора в обла-

сти пиках температуры также заметно изменяется. Кроме того, обнаружено существенное изменение  $\Delta H$  и  $g$ -фактора от времени, характер которого для неотожженных и отожженных в парах Hg образцов различный. Для неотожженных образцов с  $y_2 \geq 0.1$ , на которых измерения проводились сразу же после их роста, температурные зависимости  $\Delta H$  и  $g$ -фактора имеют максимум (кривые 4, 4' на рисунке;  $y_2=0.1$ ). Со временем указанные зависимости для данного образца изменяются и примерно через полгода после роста кристалла принимают вид кривых 2, 2'.

В дальнейшем  $\Delta H$  и  $g$ -фактор во времени (в пределах ошибки эксперимента) остаются постоянными, что свидетельствует о том, что кристалл пришел в равновесное состояние. После этого образец с  $x_2=y_2=0.1$  подвергался отжигу в парах Hg. Измерения показали, что отжиг не повлиял на величины  $\Delta H$  и  $g$ -фактора. Аналогичные результаты измерений получены для неотожженного образца с  $x_2=0.1$  и  $y_2=0.14$ . Температурные зависимости соответствующих величин этого образца

Температурные зависимости ширины линии ЭПР (от пика к пику) и  $g$ -фактора.

1, 1' — образец ( $x_1=0.05$ ,  $y_1=0.02$ ), отожженный после прихода в равновесное состояние; 2, 2' — неотожженный образец ( $x_2=y_2=0.1$ ) после прихода в равновесное состояние; 3, 3' — то же ( $x_2=0.1$ ,  $y_2=0.14$ ); 4, 4' — неотожженный образец ( $x_2=y_2=0.1$ ) сразу после роста кристалла.



после прихода его в равновесное состояние изображены кривыми 3, 3'.

Исследования образца с  $x_2=y_2=0.1$ , вырезанного из той же шайбы, что и неотожженный образец, и подвергнутого отжигу в парах Hg сразу после его роста, показали, что температурные зависимости  $\Delta H$  и  $g$ -фактора подобны зависимостям 2, 2' на рисунке, но с величинами  $\Delta H$ , примерно на 20—30 % большими по сравнению с величинами на кривой 2. Равновесное состояние кристалла наступает в этом образце через 1.5 года после отжига в парах Hg. Тем не менее зависимость  $\Delta H=f(T)$  после прихода образца в равновесное состояние проходит выше кривой 2 примерно на 15 %. Этот эффект наблюдался для всех исследуемых нами образцов с  $y_2 \geq 0.08$ .

Сравнивая наши результаты с результатами работ [1-3], полученными с помощью ЭПР для полумангнитных полупроводников  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  и  $Hg_{1-x}Mn_xSe$ , можно сказать, что они (за исключением релаксационных процессов, наблюдаемых в наших образцах) согласуются с результатами этих работ. В нашем случае уширение линии с температурой описывается зависимостью [2]

$$\Delta H = A \left( \frac{T_c}{T - T_c} \right)^\alpha + B, \quad (1)$$

где  $\alpha$  — критический показатель степени,  $T_c$  — температура перехода порядок—беспорядок,  $B$  — не зависящая от температуры ширина линии ЭПР при высокой температуре. Сплошные линии 1—3 на рисунке получены в результате подгонки экспериментальных точек к уравнению (1) с помощью метода наименьших квадратов.

Для наблюдаемого увеличения  $g$ -фактора можно также получить соответствующее выражение, подобное (1), в котором на месте второго слагаемого будет стоять величина  $g$ -фактора при высоких температурах.

Вычисленные из наших экспериментальных данных  $\alpha$  и  $T_c$  соответственно для кривых 1—3 оказались равными:  $\alpha_1=0.61$  и  $T_{c1}=0.219$  K,

$\alpha_2=0.46$  и  $T_{c2}=0.149$  К,  $\alpha_3=0.503$  и  $T_{c3}=0.4$  К. Эти величины находятся в хорошем согласии со значениями, ранее полученными авторами работ [1-4] для полумагнитных полупроводников. Часть кривой 4, изображенная сплошной линией, соответствует подгонке экспериментальных точек к выражению (1) с  $\alpha=0.568$  и  $T_c=2.18$  К в данной области температур. Штриховая часть кривой проведена соответственно экспериментальным данным.

Изменение  $\Delta H$  и  $g$ -фактора от времени, наблюдаемое в нашем случае, мы связываем с перераспределением атомов в образцах  $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Mn}_y\text{Te}$  после их роста и отжига в парах Hg, так как  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  и  $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Mn}_y\text{Te}$  являются твердыми растворами замещения со случайным распределением в матрице HgTe кадмия и марганца [5, 6]. Распределение этих атомов зависит от термодинамических параметров (температуры, давления), и при их изменении происходит перераспределение атомов, которое после роста или отжига кристалла может продолжаться длительное время. Отмеченная разница во времени перераспределения атомов в неотожженных и отожженных кристаллах является результатом того, что в неотожженных кристаллах число вакансий Hg намного больше, чем в отожженных [5, 6]. Очевидно, что вакансии усиливают внутреннюю диффузию атомов и вместе с тем способствуют более быстрому приходу системы в равновесное состояние, которое к тому же будет более упорядоченным, чем равновесное состояние отожженного образца. Последним можно объяснить существенное различие значений резонансной ширины линии ЭПР в неотожженных и отожженных в парах Hg кристаллах одного и того же состава после прихода их в равновесное состояние, так как ширина линии является также функцией распределения неэквивалентных спин-центров по собственным значениям  $g$ -фактора.

Характер зависимостей 4, 4' мы связываем с наличием различных кластеров, образованных ионами  $\text{Mn}^{+2}$ , в кристаллах  $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Mn}_y\text{Te}$  [7], которые способствуют возникновению различных конкурирующих механизмов взаимодействия в магнитной подсистеме [8]; наибольшее проявление или ослабление каждого из механизмов зависит от температуры. В процессе перераспределения атомов кристалла, по всей видимости, изменяется как количество, так и величина кластеров, что может привести к ослаблению одного из механизмов взаимодействия в исследуемом интервале температур. В пользу последнего говорит тот факт, что максимумы кривых 4, 4' со временем смещаются в сторону низких температур и, очевидно, выходят за пределы области температур, при которых в данном случае велись исследования.

Необходимо заметить, что все зависимости (см. рисунок) получены на частоте  $f_1$ . Измерения, проведенные на частоте  $f_2$ , в пределах ошибки эксперимента дали аналогичные результаты.

Таким образом, на основании результатов исследований монокристаллических образцов  $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Mn}_y\text{Te}$  с помощью ЭПР можно сказать, что в этих кристаллах происходит перераспределение атомов элементов после роста и после отжига их в парах Hg, приводящее к более упорядоченному состоянию. Более быстрому перераспределению атомов способствует наличие вакансий Hg, поэтому неотожженные кристаллы приходят быстрее к равновесному состоянию, являющемуся к тому же более упорядоченным по сравнению с кристаллами, отожженными в парах Hg сразу после их роста.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Oseroff S. B., Calvo R., Giriat W. // Sol. St. Comm. 1980. V. 35. N 7. P. 539—542.
- [2] Oseroff S. B., Calvo R., Giriat W. // J. Appl. Phys. 1979. V. 50. N 11. P. 7738—7739.
- [3] Mullin D. P., Galazka R. R., Furdyna J. K. // Phys. Rev. 1981. V. 24. N 1. P. 355—362.
- [4] Брандт Н. Б., Мошалков В. В., Орлов А. О., Скрбек Л., Цидильковский И. М., Чудинов С. М. // ЖЭТФ. 1983. Т. 84. № 3. С. 1059—1074.

- [5] Любченко А. В., Сальков Е. А., Сизов Ф. Ф. Физические основы полупроводниковой инфракрасной фотоэлектроники. Киев, 1984. 254 с.  
 [6] Гавалешко Н. П., Горлей П. Н., Шендеровский В. А. Узкозонные полупроводники. Получение и физические свойства. Киев, 1984. 287 с.  
 [7] Yamada N., Takeyama S., Sakaribara T., Goto T., Miura N. // Techn. Rept JSSP. 1985. V. A. N 1569.  
 [8] Galazka R. R. // J. Cryst. Growth. 1985. V. 72. N 1—2. P. 364—370.

Черновицкий государственный университет  
Черновцы

Поступило в Редакцию  
30 сентября 1988 г.  
В окончательной редакции  
5 апреля 1989 г.

УДК 537.224.6

Физика твердого тела, том 31, в. 8, 1989  
Solid State Physics, vol. 31, N 8, 1989

## ВЛИЯНИЕ НОСИТЕЛЕЙ НА АНОМАЛИЮ ТЕПЛОЕМКОСТИ GeTe В ОБЛАСТИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

Р. Х. Калимуллин, Д. Ф. Собиров, Я. Г. Гиршберг,  
Ю. С. Харionoвский, Г. С. Бушмарина

В работах [1, 2] обсуждался вклад в теплоемкость с сегнетоэлектрика, связанный с наличием структурных дефектов (искажением решетки вблизи дефекта). В обоих рассмотренных случаях — изолированных дефектов [1] и «квазиизолированных» [2] — эффект связан с тем, что поправка к свободной энергии  $\delta F$  содержит корреляционную длину  $r_c \sim (T - T_c)^{-1/2}$ , где  $T_c$  — температура фазового перехода. Это обстоятельство приводит к поправке к теплоемкости

$$\Delta c \sim (Nr_c^3) \sim N/(T - T_c)^{3/2}, \quad (1)$$

где  $N$  — концентрация дефектов. Соотношение (1) экспериментально не получило удовлетворительного подтверждения [3].

Мы обращаем внимание на иной механизм возрастания теплоемкости в области перехода, существенный в сегнетоэлектрике—полупроводнике и целиком обусловленный электронами проводимости. Если учесть дебаевскую экранировку кулоновского потенциала, то электронный вклад в свободную энергию

$$\delta F = e^2 n / \varepsilon_0 r_D = 2 \sqrt{\pi} n^{3/2} e^3 / \varepsilon_0^{3/2} \sqrt{T}, \quad (2)$$

где  $r_D = (\varepsilon_0 k T / 4 \pi n e^2)^{1/2}$  — дебаевский радиус экранирования,  $n$  — концентрация носителей,  $\varepsilon_0$  — статическая проницаемость. В сегнетоэлектрике  $\varepsilon_0 = C_K / (T - T_c)$ , поэтому

$$\Delta c = -T \frac{\partial^2}{\partial T^2} \delta F = \frac{3 \sqrt{\pi}}{2} \left( \frac{T_c}{T - T_c} \right)^{1/2} \left( \frac{n e^2}{C_K} \right)^{3/2}, \quad (3)$$

где  $C_K$  — постоянная Кюри—Вейсса.

Таким образом, в окрестности сегнетоэлектрического фазового перехода электронный вклад в теплоемкость пропорционален  $n^{3/2}$ , а его температурная зависимость при  $T \rightarrow T_c$  имеет полюсный характер. Этот результат может быть проверен экспериментально.

Наиболее подходящими объектами исследований являются сегнетоэлектрики семейства  $A^4B^6$ , в частности GeTe, обладающий высокой концентрацией носителей [4, 5], которая может быть значительно понижена введением легирующих добавок [6—7]. GeTe испытывает сегнетоэлектрический фазовый переход при 630—700 К, сопровождающийся аномалиями электрических и тепловых параметров.