

УДК 621.315.592.9

© 1990

МИКРОВОЛНОВЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КВАНТОВЫХ ОСЦИЛЛЯЦИЙ И СПЕКТРА ЭПР В $Hg_{1-x}Fe_xSe$

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

Представлены результаты микроволновых исследований квантовых осцилляций и спектра ЭПР в $Hg_{1-x}Fe_xSe$ n -типа с $0.0002 \leq x \leq 0.2$ в интервале температур 1.55—6 К, из которых следует, что эффективная масса электронов проводимости на дне зоны и ширина запрещенной зоны принимают минимальные значения при $x \approx 0.15$, наблюдаемый спектр ЭПР соответствует спектру иона Fe^{3+} в поле кристалла с кубической симметрией. Кроме того, квантовые осцилляции в основном обусловлены осцилляциями концентрации электронов проводимости при пересечении уровня Ферми уровнями Ландау.

Твердые растворы $Hg_{1-x}Fe_xSe$ принадлежат к материалам, известным как полумагнитные полупроводники и интенсивно исследующимся в последнее время [1–3]. Однако в литературе еще мало данных о зарядовом состоянии атомов Fe в $Hg_{1-x}Fe_xSe$ и поведении зонных параметров, уровня Ферми в зависимости от содержания Fe.

Поэтому в настоящей работе с целью определения зарядового состояния Fe и зависимостей зонных параметров, уровня Ферми от состава x в монокристаллических образцах $Hg_{1-x}Fe_xSe$ n -типа с $0.0002 \leq x \leq 0.2$ проведены исследования анизотропии спектра ЭПР ионов Fe и производной коэффициента поглощения по магнитному полю dA/dB для магнито-плазменных волн при $B \parallel \langle 110 \rangle$ в области температур 1.55—6 К.

Параметры исследованных образцов

Номер образца	x	$N \cdot 10^{-18}, \text{ см}^{-3}$	$\frac{m_H}{m_0} \cdot 10^3$	$E_g, \text{ эВ}$	$E_F, \text{ эВ}$	$\Delta, \text{ эВ}$	$\frac{m_F}{m_0} \cdot 10^2$
1	0	5	—	—	—	—	—
2	0.0002	1.7	—	—	—	—	—
3	0.0005	4.25	2.42	0.267	0.213	0.5	6.5
4	0.001	4.333	2.499	0.265	0.215	0.5	6.55
5	0.011	4.633	2.384	0.253	0.225	0.5	6.62
6	0.05	5.485	2.179	0.226	0.248	0.55	6.95
7	0.07	5.115	1.865	0.19	0.25	0.58	6.77
8	0.106	5.437	1.54	0.154	0.267	0.6	6.88
9	0.15	3.229	0.488	0.045	0.251	0.64	5.84
10	0.17	3.682	1.352	0.133	0.23	0.63	6.08
11	0.2	3.02	1.43	0.141	0.207	0.63	5.74

1. Исследование квантовых осцилляций

Исследования dA/dB проводились на радиоспектрометре с рабочими частотами 26.1 и 36 ГГц, конструкция которого позволяла проводить измерения для ординарной и экстраординарной волн¹ в двух конфигу-

¹ Экстраординарная и ординарная волны: 1) в конфигурации Фарадея ($k \parallel B$) волны, направление поляризации которых соответственно совпадает и не совпадает

рации — Фарадея с циркуляризацией поляризации микроволнового поля и Войгта с линейной поляризацией. В войгтовской конфигурации dA/dB для обеих волн оказалась осциллирующей функцией магнитного поля, типичный вид которой для образца № 4 (см. таблицу) показан на рис. 1. Осцилляции коэффициента поглощения A периодичны по $1/B$ (рис. 2), причем положение экстремумов dA/dB в магнитном поле не зависит от толщины образца и рабочей частоты. В конфигурации Фарадея осцилляции dA/dB наблюдались только для экстраординарной волны в больших магнитных полях и практически в шумах, а в малых полях наблюдается нерезонансное циклотронное поглощение (НЦП) в виде одиночного экстремума [4]. Согласно сообщениям [5, 6] о наблюдении в $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ периодичных по $1/B$ осцилляций коэффициентов прохождения T и отражения в инфракрасной области длин волн, интерпретирующихся как квантовые осцилляции Шубникова—де Гааза (ШГ), и нашим экспериментальным дан-

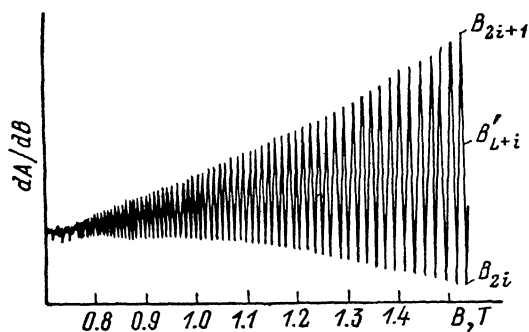


Рис. 1. Осцилляционная кривая dA/dB при 1.55 К для образца № 4.

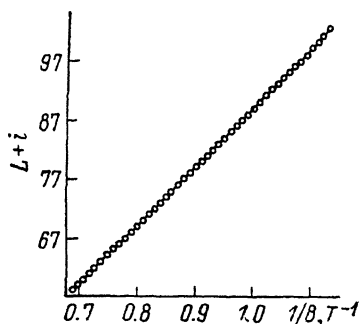


Рис. 2. Зависимость номера осцилляции коэффициента поглощения от обратного магнитного поля.

ными, мы связываем наблюдаемые осцилляции с эффектом ШГ. С целью выяснения максимального проявления эффекта ШГ в данном эксперименте проведены расчеты коэффициента поглощения A в обеих конфигурациях и для обеих волн при условиях: 1) $T=0$ и 2) $(\omega_p^2/\omega) \gg \omega_c \gg \omega$, τ^{-1} , выполняющихся в данном эксперименте. Второе условие приводит к неравенствам

$$\sigma'_{xy} \gg \sigma'_{xx}, \quad \sigma''_{xx}, \quad \sigma'_{xx} \gg \sigma''_{xy}, \quad \sigma'_{xy} \gg \omega \varepsilon_L, \quad (1)$$

где ω_p , ω_c , ω — плазменная, циклотронная и рабочая частоты; τ — эффективное время релаксации; ε_L — диэлектрическая проницаемость решетки; штрих и двойной штрих обозначают реальную и мнимую части компонент тензора проводимости $\hat{\sigma}$ соответственно.

Расчет приводит к следующим выражениям:²

$$A_{\pm} = \frac{2[2\omega\varepsilon_0(\sqrt{1+(\sigma'_{xx}/\sigma'_{xy})^2} \pm 1)]^{1/2}}{\sqrt{\sigma'_{xy}}[1+(\sigma'_{xx}/\sigma'_{xy})^2/2]}, \quad (2)$$

$$A_{\pm} = 2\sqrt{2\omega\varepsilon_0}(|\sigma_{xx}| + \sigma''_{xx})^{1/2}/\sigma'_{xy}, \quad (3)$$

$$A_0 = 2\sqrt{2\omega\varepsilon_0}(|\sigma_{zz}| + \sigma''_{zz})^{1/2}/|\sigma_{zz}|, \quad (4)$$

где индексы «+» и «-», «э» и «о» соответствуют экстраординарной и ординарной волнам в конфигурациях Фарадея и Войгта; ε_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума.

с направлением циклотронного вращения свободных носителей заряда одного знака; 2) в конфигурации Войгта ($\mathbf{k} \perp \mathbf{B}$) — соответственно $\mathbf{E} \perp \mathbf{B}$ и $\mathbf{E} \parallel \mathbf{B}$, где \mathbf{k} — волновой вектор, \mathbf{E} — электрический вектор микроволнового поля

² Магнитные свойства среды не учитывались в связи с малой величиной магнитной восприимчивости в $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ [3].

Уравнения (2)—(4) справедливы для локального приближения и не зависят от зонной структуры полупроводника. При $\omega_c \gg \omega$ компоненты тензора в (2)—(3) практически не зависят от частоты, а следовательно, могут быть удовлетворительно заменены соответствующими выражениями на постоянном токе [7, 8]. Хорошо известно, что σ_{xy} будет оставаться независимой от квантовых эффектов, пока сохраняется постоянство концентрации свободных носителей заряда в магнитном поле, т. е. $N(B) = \text{const}$, в то время как σ_{xx} и σ_{zz} , зависящие от рассеяния носителей, имеют осцилляционный характер. Поскольку в σ_{xx} и σ_{zz} слагаемые, обусловленные осцилляциями подвижности носителей, являются малыми величинами [8], то, согласно (2)—(3), они в данном случае практически не дают вклада в изменение A_{\pm} и A_0 , чего нельзя сказать относительно A_0 . С другой стороны, когда уровень донорного или акцепторного происхождения расположен в зоне сплошного спектра, то возможна фиксация уровня Ферми E_F на этом уровне, приводящая к осцилляциям N при пересечении E_F уровнями Ландау [9]. В этом случае из анализа (2)—(4) и с учетом (1) следует, что A_{\pm} и A_0 чувствительны к квантовому эффекту ШГ примерно в одинаковой мере, A_{\pm} — в меньшей степени относительно A_0 , а A_{\pm} нечувствительно.

На основании полученных экспериментальных результатов и аналитических выражений для A в обеих конфигурациях для обеих волн можно утверждать, что осцилляционный характер A с периодом $1/B$ обусловлен эффектом ШГ, который проявляется в данных измерениях в основном благодаря осцилляциям концентрации электронов проводимости.

Величины эффективной массы электронов проводимости на дне зоны m_n и E_F (с учетом $E_F(B) = \text{const}$) определялись на основе минимизации функционалов

$$\Phi_{m; E} = \sum_{i=0} (B'_{L+i} - B_{L+i}^{m, E})^2.$$

Здесь B'_{L+i} , $B_{L+i}^{m, E}$ — значения магнитных полей, соответствующих осцилляциям ШГ: экспериментальные

$$B'_{L+i} = (B_{2i} + B_{2i+1})/2$$

и теоретические

$$B_{L+i}^m = \frac{P^2}{2\hbar^3 e (L+i+1/2)} \frac{(m_F^2 - m_n^2) [bm_n + (2/3)\Delta (m_F^2 - m_n^2)]}{bm_n + \Delta (m_F^2 - m_n^2)},$$

$$B_{L+i}^E = E_F [E_F (m_F^2 - m_n^2) + bm_n] / e\hbar b (L+i+1/2),$$

при определении которых использовались известные выражения трехзонного приближения теории Кейна для нестандартной изотропной зоны

$$E_{L+i} = -\frac{|E_g|}{2} \left\{ 1 - \left[1 + \frac{4e\hbar B}{|E_g| m_n} \left(L+i+\frac{1}{2} \right) \right]^{1/2} \right\},$$

$$E_F = -\frac{|E_g|}{2} \left[1 - \left(1 + \frac{b}{4|E_g| m_n} \right)^{1/2} \right],$$

$$m_n = \frac{\hbar |E_g|}{2P^2} \frac{|E_g| + \Delta}{|E_g| + (2/3)\Delta}, \quad m_F = m_n \left(1 + \frac{b}{m_n |E_g|} \right)^{1/2},$$

где $b = 2\hbar^2 (3\pi^2 N)^{2/3}$; E_{L+i} — энергия уровней Ландау; E_g — ширина запрещенной зоны; e — заряд свободного электрона; N , m_F — концентрация электронов проводимости и их эффективная масса на уровне Ферми; $P = 7.2 \cdot 10^{-10}$ эВ·м — матричный элемент оператора импульса; Δ — величина спин-орбитального расщепления; L — номер последней осцилляции, наблюдаемой нами в больших полях; $i = 0, 1, 2, 3, \dots$. Величина m_F определялась с помощью сопоставления экспериментальной и расчетной кривых dA/dB нерезонансного циклотронного поглощения с использованием выражения $A = 4n / [(n+1)^2 + k^2]$, где n , k — показатели преломления и

поглощения. В этом случае начальные значения m_F определялись с помощью измерений НЦП на двух частотах [4]. Значения N определялись по величине периода осцилляций ШГ. Все искомые параметры приведены в таблице, откуда видно, что E_F является функцией x , которую в интервале $0.001 \leq x \leq 0.2$ и при 1.55 К можно представить выражением

$$E_F(x) = 0.213 + 0.98x - 5.035x^2,$$

отличающимся существенным образом от аналогичного выражения в [2], представляющего ту же зависимость.

2. Исследование спектра ЭПР

Исследование спектра ЭПР в $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ проводилось на тех же образцах, на которых наблюдались осцилляции ШГ. Результаты исследований анизотропии спектра ЭПР представлены на рис. 3. Из теоретических представлений [10] и наших экспериментальных данных по анизотропии спектра ЭПР следует, что спектр наблюдается на ионах Fe^{3+} в поле кристалла с кубической симметрией. Наблюдаемый спектр описывается спин-гамильтонианом

$$\mathcal{H} = g\beta\mathbf{B}\mathbf{S}_z + (a/120)(O_4^0 + 5O_4^4), \quad (5)$$

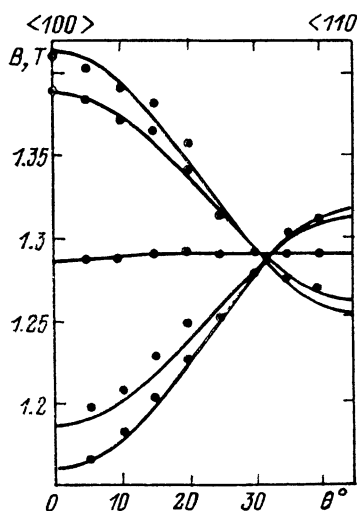


Рис. 3. Угловая зависимость тонкой структуры спектра ЭПР Fe^{3+} в $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ (образец № 4) при 1.55 К и 36 ГГц.

Точки — эксперимент, сплошная линия — расчет.

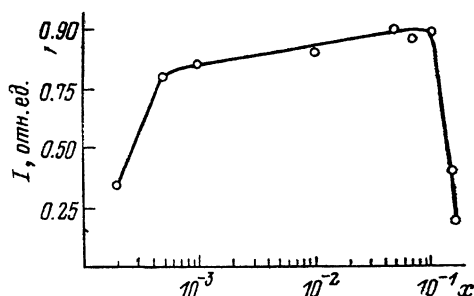


Рис. 4. Относительная интегральная интенсивность центральной линии спектра ЭПР, обусловленной электронным переходом $|+1/2\rangle \leftrightarrow \leftrightarrow |-1/2\rangle$, в зависимости от x .

где a — константа кубического расщепления; β — магнетон Бора; g — g -фактор; O_4^0 , O_4^4 — спиновые операторы.

На основании (5) и полученных экспериментальных данных проведены вычисления величин g и a : $g = 1.995 \pm 0.009$, $a = (4.63 \pm 0.1) \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$. Зависимостей этих величин от x в пределах ошибки эксперимента не обнаружено.

На рис. 4 показана зависимость от x относительной интенсивности центральной линии спектра при 1.55 К и $\mathbf{B} \parallel \langle 100 \rangle$. В интервале $0.002 \leq x \leq \leq 0.0005$ относительная интенсивность возрастает примерно пропорционально x , затем рост уменьшается. После $x=0.1$ интенсивность начинает падать, и при $x=0.2$ сигнал ЭПР уже не обнаруживается. Падение интенсивности спектра ЭПР с x мы связываем как с уменьшением концентрации ионов Fe^{3+} , о чем свидетельствует уменьшение концентрации электронов проводимости (см. таблицу), так и с возможностью образования пар $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ [11].

Обращает на себя внимание особенность спектра, для которой еще не найдено объяснения. Это наблюдение сильной зависимости амплитуд

линий от температуры, причем в исследуемом интервале температур 1.55—6 К ширина линий практически остается постоянной, а при 7 К не наблюдается сигнал даже от центральной линии.

3. Обсуждение и выводы

Экспериментальные результаты по эффекту ШГ на СВЧ и полученные на их основе значения искомых параметров не противоречат данным, полученным из измерений осцилляций ШГ на постоянном токе [1-3]. Так, при направлении магнитного поля, отличающегося от кристаллографического направления $\langle 110 \rangle$, наблюдались аналогичные биения амплитуд осцилляций, как и на постоянном токе [12]. Величины m_F и зависимости концентрации электронов проводимости, E_F от x находятся в согласии с данными других работ [2, 3]. Все это позволяет считать, что полученные величины (см. таблицу) являются достоверными.

Таким образом, из результатов исследований эффекта ШГ и спектра ЭПР следует, что m_F и E_F принимают минимальные значения при $x \approx 0.15$. Железо, замещающее в $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ атомы ртути и находящееся в зарядовом состоянии Fe^{2+} , создает электронейтральный донорный уровень в зоне проводимости. При малой концентрации железа $N_{\text{Fe}} < 4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ все доноры ионизируются в состояние Fe^{3+} , а концентрация электронов проводимости равняется N_{Fe} , о чем свидетельствуют наблюдаемая структура спектра ЭПР, рост интенсивности спектра пропорционально x и экспериментально определяемая концентрация электронов проводимости. При достижении $N_{\text{Fe}} \approx 4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ уровень Ферми совпадает с донорным уровнем и фиксируется на нем. Это подтверждается тем, что на образцах № 1, 2 наблюдаются осцилляции ШГ малой интенсивности (практически в шумах) только в конфигурации Войгта для ординарной волны, так как в первом из них отсутствует Fe, а во втором $N < 4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и E_F не достигает уровня доноров. Из анализа выражений (2), (3) также следует, что в этих образцах для других волн в конфигурациях Фарадея и Войгта осцилляции ШГ должны отсутствовать.

Авторы благодарны К. Б. Толпыго за полезное обсуждение результатов работы.

Список литературы

- [1] Vaziri M., Reifenberger R. // Phys. Rev. B. 1985. V. 32. N 6. P. 3921—3929.
- [2] Pool F. S., Kossut J., Debska U., Reifenberger R. // Phys. Rev. B. 1987. V. 35. N 8. P. 3900—3909.
- [3] Lewicki A., Spalek J., Mycielski A. // J. Phys. C: Sol. St. Phys. 1987. V. 20. N 13. P. 2005—2017.
- [4] Wiley J. D., Percy P. S., Dexter R. N. // Phys. Rev. 1969. V. 181. N 3. P. 1173—1181.
- [5] Jurewicz J., Pilecka I., Dobrowolski W., Dybko K., Mycielski A., Wrobel J. // Acta Physica Polonica. 1986. V. A69. N 6. P. 993—995.
- [6] Serre H., Bastard G., Rigaux G., Mycielski J., Furdyna J. K. // Proc. 4 Int. Conf. Phys. Narrow Gap Semicond. Linz. 1981. P. 321—325.
- [7] Furdyna J. // Phys. Rev. Lett. 1966. V. 6. N 15. P. 646—650.
- [8] Владимирова В. В., Волков А. Ф., Мейлихов Е. З. Плазма полупроводников. М.: Атомиздат, 1979. 256 с.
- [9] Цидильковский И. М., Харус Г. И., Шелушнина Н. Г. Примесные состояния и явления переноса в бесщелевых полупроводниках. Свердловск, УНЦ АН СССР, 1987. 152 с.
- [10] Абрагам А.; Блины Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. М.: Мир, 1972. Т. 1. 652 с.
- [11] Эмирян Л. М., Гуревич А. Г., Шукрюров А. С., Бержанский В. Н. // ФТП. 1981. Т. 23. № 10. С. 2916—2922.
- [12] Глузман Н. Г., Сабирзянова Л. Д., Цидильковский И. М., Паранчич Л. Д., Паранчич С. Ю. // ФТП. 1986. Т. 20. № 1. С. 94—98.