

## Влияние концентрации Cr на структурные и магнитные свойства разбавленного магнитного полупроводника $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$

В. Д. Прозоровский, И. Ю. Решидова, А. И. Пузыня

*Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина НАН Украины  
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина*

E-mail: prohorov@pr.fti.ac.donetsk.ua

С. Ю. Паранчич, В. Р. Романюк

*Черновицкий национальный университет им. Ю. Федьковича,  
ул. Коцюбинского, 2, г. Черновцы, 58012, Украина*

Статья поступила в редакцию 23 апреля 2002 г., после переработки 8 июля 2002 г.

Представлены результаты исследований структурных и магнитных свойств монокристаллических образцов разбавленного магнитного полупроводника  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$  с разной концентрацией ионов хрома ( $0 < x \leq 0,07$ ) в температурном интервале 50–300 К. Установлено, что граница существования гомогенного твердого раствора находится в пределах содержания хрома  $x < 0,05$ . В образцах с  $x \geq 0,05$  резкий рост магнитной восприимчивости в области температуры фазового перехода обусловлен не только переходом в фазу, подобную фазе спинового стекла, который наблюдался для всех исследованных образцов, но и ферромагнитным вкладом, связанным с ферромагнитными включениями  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$  и  $\text{CrSe}$  в этих образцах.

Подано результати досліджень структурних та магнітних властивостей монокристалічних зразків розбавленого магнітного напівпровідника  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$  з різною концентрацією іонів хрому ( $0 < x \leq 0,07$ ) у температурному інтервалі 50–300 К. Встановлено, що границя існування гомогенного твердого розчину знаходиться в межах концентрацій хрому  $x < 0,05$ . В зразках з  $x \geq 0,05$  різкий зріст магнітної сприйнятливості в області температури фазового переходу є обумовленим не тільки переходом у фазу, подібну фазі спинового скла, який спостерігається в усіх досліджених зразках, але і феромагнітним внеском, пов'язаним з феромагнітними включеннями  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$  і  $\text{CrSe}$  в цих зразках.

PACS: 76.30.Fc

Разбавленные магнитные полупроводники (РМП), к которым относятся соединения  $\text{A}_2\text{B}_6$ , содержащие контролируемое количество замещающих магнитных ионов, в настоящее время являются предметом интенсивных исследований. Самая характерная особенность РМП — большое спиновое расщепление спектра свободных носителей в магнитном поле вследствие сильного, зависящего от спинов взаимодействия зонных носителей с локализованными спинами магнитных ионов. Поиск новых РМП с большими спиновыми

расщеплениями идет по пути как увеличения концентрации магнитных ионов, так и достижения больших обменных констант. В последние несколько лет привлекает к себе внимание новый бесщелевой РМП, в диамагнитной матрице которого вместо традиционных Mn, Co или Fe магнитным ионом является хром. В  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$  обнаружен ряд новых физических эффектов [1–3], выделяющих эту систему среди других уже известных РМП.

В более ранних наших экспериментальных исследованиях электронного спинового резонанса и магнитной восприимчивости в образцах разбавленного магнитного полупроводника  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$  с различным содержанием хрома  $0,00112 \leq x \leq 0,07$  в интервале температур 50–300 К обнаружен переход данной системы в фазу, подобную фазе спинового стекла [3]. Переход сопровождался несимметричным искажением решетки, вызванным деформацией кристалла в результате изменения температуры. При этом с увеличением содержания хрома  $x$  возрастала как температура, при которой начинает изменяться симметрия решетки, так и температура фазового перехода  $T_g$ . В частности, на температурных зависимостях магнитной восприимчивости  $\chi$ , измеряемой индукционным методом [3], при  $T = T_g$  наблюдался четко выраженный максимум (рис. 1). Характер изменения  $\chi(T)$  при четырех значениях содержания хрома  $x = 0,01; 0,03; 0,05$  и  $0,07$  был одинаковым, но температура  $T_g$ , при которой достигалось максимальное значение восприимчивости, и значения  $\chi$  при  $T \leq T_g$  для разных  $x$  различны. Тем не менее для образца с  $x = 0,07$  наблюдался, необъяснимый на тот момент, резкий рост  $\chi(T)$ , не пропорциональный изменению содержания хрома. В

этом случае  $\chi$  при температуре перехода примерно на порядок больше, чем для образцов с  $x \leq 0,05$ , и значения восприимчивости остаются большими вплоть до 50 К. Такое поведение магнитной восприимчивости, по-видимому, связано с увеличением в исходной решетке  $\text{HgSe}$  содержания хрома выше  $x = 0,05$ , которое приводит к существенному изменению магнитных свойств системы. Принимая это во внимание и учитывая известный факт, что хром хуже растворяется в  $\text{HgSe}$ , чем, например, марганец и железо, а также то, что междоузельные атомы хрома могут создавать локальные неоднородности в кристалле, представляло большой интерес изучение растворимости хрома в  $\text{HgSe}$  и зависимости структурных и магнитных свойств  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$  от  $x$ . Интерес был вызван также отсутствием в научной литературе каких-либо данных о диаграмме состояний изучаемой системы.

### Эксперимент

Монокристаллические образцы  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$  выращивали модифицированным методом Бриджмена при температурном градиенте в области фронта кристаллизации около 2,5–3,0 К/мм и скорости кристаллизации 1,2 мм/ч. Содержание хрома в образцах изменялось в пределах  $0 \leq x \leq 0,07$ .

Структурные исследования образцов проводили с помощью SEM микроскопа Hitachi 4100-S в обеих модах, вторичной и рассеянной, и микроскопа Philips 515 SEM, оснащенного системой рентгеновского анализа энергии дисперсии (EDAX). Дополнительно были проведены структурные исследования порошков  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$  ( $0 \leq x \leq 0,07$ ) с помощью двухосевого рентгеновского дифрактометра Seifert XRD-3000TT на основе метода порошковой дифракции.

Измерения магнитной восприимчивости были выполнены в области температур 50–300 К индукционным методом на установке, представляющей собой модифицированный дифференциальный магнитометр с модуляцией низкочастотным полем [3]. Частоту переменного магнитного поля, наводящего эдс в измерительных катушках установки, выбирали таким образом, чтобы свести к минимуму динамические эффекты и в то же время обеспечить достаточную для измерений величину сигнала. Частота составила 233 Гц при амплитуде модулирующего поля 1 Э. Для измерений магнитной восприимчивости образцам придавали форму круглого цилиндра высотой 10 мм и диаметром 1 мм. Ось цилиндра совпадала с осью 4-го порядка кристалла, вдоль которой осуществлялся рост

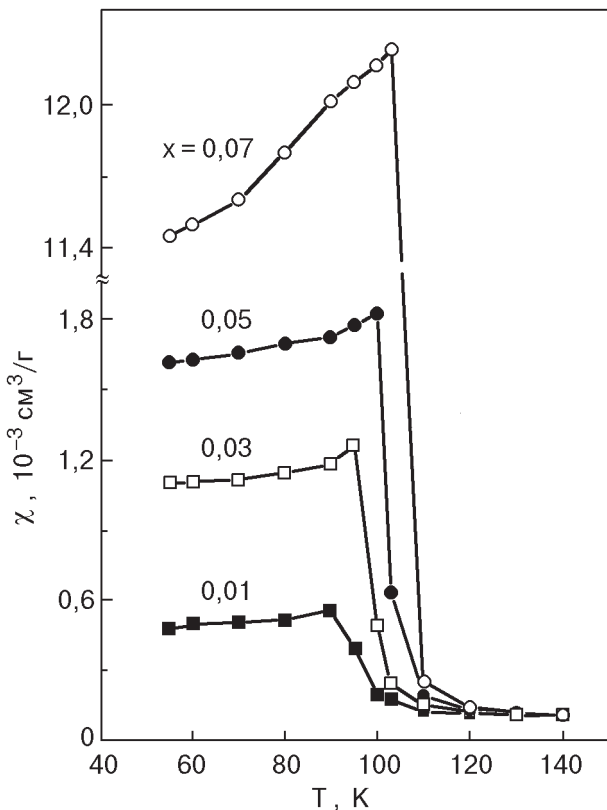


Рис. 1. Температурная зависимость магнитной восприимчивости для образцов  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$  с различным содержанием хрома  $x$  [3].

исследуемых образцов  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ . Система модуляционных и измерительных катушек давала возможность исследовать восприимчивость вдоль этой оси. Чувствительность установки позволяла измерять дифференциальную магнитную восприимчивость с точностью до  $2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3/\text{г}$ .

### Результаты и обсуждение

Для определения коэффициента смешиваемости хрома в исходной решетке HgSe были проведены электронно-микроскопические и структурные исследования монокристаллов и порошков  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$  с  $0 \leq x \leq 0,07$ . Структурная характеристика, полученная в результате рентгеновского анализа энергии дисперсии, показала, что для твердых растворов с  $x < 0,05$  кристаллы стехиометрично однофазны, а при увеличении концентрации хрома более 5% избыточные по отношению к стехиометрическому составу атомы Hg, Cr и Se образуют макроскопические включения. Они имеют вид иголок, состоящих из внутренней (темной) и внешней (серой) областей, которые врезаются в светлое поле. EDAX-анализ по концентрации хрома показал, что внутренняя область включений — это CrSe, а области, которые прилегают к ней, относятся к соединениям (Hg, Cr, Se). Основная часть образца (светлое поле) — это и есть твердый раствор  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ .

Дополнительно для двух типов соединений с видимыми включениями и без них были проведены рентгеноструктурные исследования методом порошковой дифракции. Результаты рентгенодифрактометрических исследований показаны на рис. 2 для образцов  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$  с  $x = 0,03$  и  $0,05$ . На дифрактограмме образца  $\text{Hg}_{0,97}\text{Cr}_{0,03}\text{Se}$  (рис. 2,а) четко видны пики, соответствующие

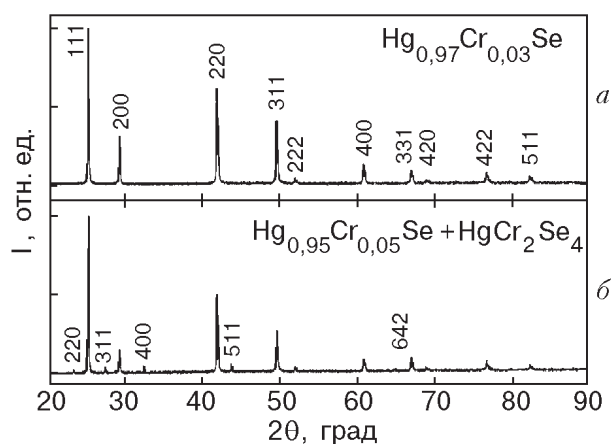


Рис. 2. Порошковые дифрактограммы однородного образца  $\text{Hg}_{0,97}\text{Cr}_{0,03}\text{Se}$  (а) и образца  $\text{Hg}_{0,95}\text{Cr}_{0,05}\text{Se}$  с включениями (б).

кубической решетке исходного HgSe со слабой девиацией величины параметра решетки. Эти пики были идентифицированы и индексированы, что и показано на дифрактограмме. На рис. 2,б для сравнения приведена дифрактограмма образца  $\text{Hg}_{0,95}\text{Cr}_{0,05}\text{Se}$ , на которой присутствуют пики, обусловленные наличием новой фазы. Идентификация этих пиков указала на существование соединения  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$ . Другие фазы, подобные CrSe, в данном исследовании, основанном на рентгеновской дифракции, не наблюдались ни в одном, ни в другом образце. В итоге комплексный анализ электронно-микроскопических и рентгенодифрактометрических результатов показал, что включения, присутствующие в образцах  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$  с  $x \geq 0,05$ , образуются из CrSe, окруженного областями  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$ , при этом основная часть образца остается без изменений.

Кроме того, полученные порошковые дифрактограммы позволили вычислить параметр кристаллической решетки  $a$  в зависимости от содержания хрома  $x$  (рис. 3). Как видно на рисунке,  $a$  линейно уменьшается с ростом концентрации хрома до 5%, т.е. в этой области концентраций выполняется закон Vegarda для трехкомпонентной кристаллической решетки. При  $x > 0,05$  параметр решетки начинает увеличиваться.

Таким образом, в результате настоящих исследований установлена область концентраций хрома в твердом растворе, ниже 5%, в которой хром растворяется в исходной решетке HgSe без образования включений. При увеличении процентного содержания хрома появляются другие фазы, образуя в основном включения CrSe и  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$ , и гомогенность образцов нарушается. Сопоставим результаты, полученные из структурного анализа, с данными по температурной зависимости магнитной восприимчивости для образцов  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$  ( $0 < x \leq 0,07$ ). Для образцов с различной концентрацией хрома максимальные значения  $\chi$ , изме-

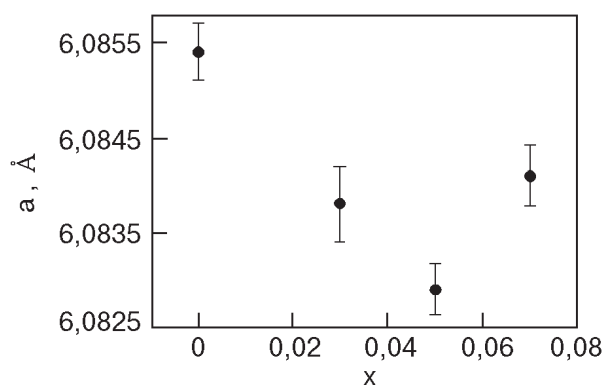


Рис. 3. Зависимость постоянной решетки  $a$  от содержания хрома  $x$  в  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ .

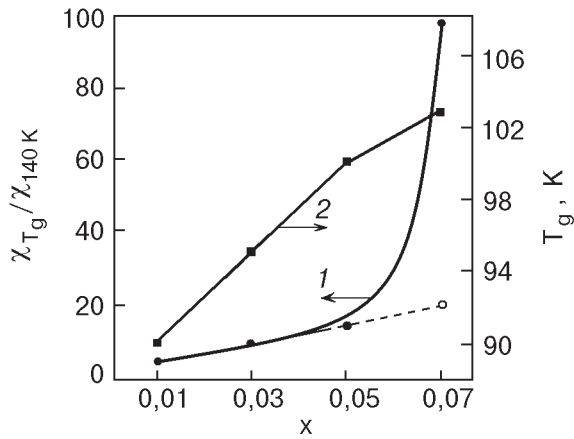


Рис. 4. Зависимость относительной величины магнитной восприимчивости  $\chi_{T_g}/\chi_{140\text{K}}$  (1) и температуры фазового перехода  $T_g$  (2) от содержания хрома  $x$ .

ренные при температуре магнитного фазового перехода  $T_g$ , разделив на значение  $\chi$  при температуре 140 К, при которой в пределах ошибки эксперимента их магнитная восприимчивость одинакова, и построим зависимость относительной величины магнитной восприимчивости  $\chi_{T_g}/\chi_{140\text{K}}$  от содержания хрома в твердом растворе (см. рис. 4). Заметим, что экстраполяция линейной зависимости, наблюдаемой для первых трех образцов, в область большего содержания хрома (пунктирная линия на рис. 4) для образца с  $x = 0,07$  дает величину магнитной восприимчивости, значительно меньшую, чем в эксперименте. Следовательно, скачок магнитной восприимчивости в образцах с  $x \geq 0,05$  вызван не только переходом в фазу, подобную фазе спинового стекла, который наблюдается для всех исследованных образцов, но и ферромагнетизмом, возникающим из-за присутствия в этих образцах включений CrSe и HgCr<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>. Действительно, как известно [4], халькогенидная шпинель HgCr<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> вплоть до 4,2 К является ферромагнетиком с температурой Кюри  $T_C = 106$  К. Следует отметить близость  $T_C$  к температуре перехода в фазу спинового стекла, которая для образца с  $x = 0,07$  составила  $T_g = 103$  К. Таким образом, ясно, что наблюдение для образца с  $x = 0,07$  высоких значений восприимчивости при понижении температуры от  $T_g$  до 50 К объясняется именно ферромагнитным вкладом HgCr<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> в  $\chi$ . Кроме того, вклад в  $\chi$  дают и включения CrSe, которые по аналогии с CrTe ( $T_C = 333$  К [5]), по-видимому, также ферромагнитные. Исходя из экспериментальных данных, представленных на рис. 1 и 4 (кривая 1), для образца с  $x = 0,07$  можно численно оценить этот ферромагнитный вклад вклю-

чений HgCr<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> и CrSe в точке магнитного фазового перехода  $T_g$ . Экспериментальное значение  $\chi_{T_g}$  можно представить в виде суммы вкладов гомогенного твердого раствора  $\chi'$  (величина, полученная в результате экстраполяции линейной зависимости, пунктирная кривая на рис. 4) и ферромагнитных включений  $\chi''$ . Тогда вклад ферромагнитных включений вычисляется следующим образом:  $\chi'' = \chi_{T_g} - \chi' = 9,72 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{г}$ , что примерно в 5 раз больше вклада  $\chi'$ , обусловленного магнитным фазовым переходом.

Тот факт, что 5%-е содержание хрома для исследованных твердых растворов Hg<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>Se является критическим, подтверждается также изменением линейного хода зависимости температуры перехода  $T_g$  от  $x$  (рис. 4, кривая 2). Наблюдается повышение температуры перехода в фазу спинового стекла, неадекватное дополнительному возрастанию восприимчивости при дополнительном замещении части ионов ртути ионами хрома. Это также позволяет объяснить рост магнитной восприимчивости для образцов с  $x > 0,05$  присутствием ферромагнитных включений HgCr<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> и CrSe. Кстати, с игольчатыми включениями в кристаллах Hg<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>Se с  $x > 0,05$  ассоциируются аномалии в температурной зависимости магнитосопротивления, обнаруженные в недавних исследованиях этих же образцов [6]. Наличие этих включений в образцах с  $x > 0,05$  вызывало наибольший рост магнитосопротивления от магнитного поля, что свидетельствовало об увеличении подвижности носителей заряда в данном случае.

Таким образом, на основе структурных и магнитных исследований Hg<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>Se установлено, что граница существования гомогенных твердых растворов находится в пределах содержания хрома  $x < 0,05$ , а при  $x \geq 0,05$  присутствуют включения HgCr<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> и CrSe, которые оказывают существенное влияние на магнитные и магнито-транспортные характеристики материала. Однако прогресс в выращивании кристаллов и улучшении их характеристик сводится не только к уменьшению концентрации включений, дефектов, но и к их выгодному использованию для фундаментальных исследований и прикладных применений.

Авторы выражают глубокую признательность V. Munoz и С. Reig (Departament de Aplicada and Institut de Ciencia de Materials, Universitat de Valencia, Edifici d'Investigacio, с/Dr. Moliner, 50, E46100 Burjassot (Spain)) за сотрудничество и неоценимую помощь в проведении структурных измерений на нашем объекте исследования.

1. В. Д. Прозоровский, И. Ю. Решидова, Ю. С. Паранчич, *ФТТ* **34**, 882 (1992).
2. В. Д. Прозоровский, И. Ю. Решидова, С. Ю. Паранчич, *УФЖ* **40**, 1005 (1995).
3. В. Д. Прозоровский, И. Ю. Решидова, А. И. Пузыня, Ю. С. Паранчич, *ФНТ* **21**, 1057 (1995).
4. P. K. Baltzer, P. J. Wojtowicz, M. Robbins, and E. Loratin, *Phys. Rev.* **151**, 367 (1966).
5. С. Тикадзуми, *Физика ферромагнетизма. Магнитные свойства вещества*, Мир, Москва (1983).
6. A. I. Savchuk, P. I. Nikitin, S. Yu. Paranchych, M. D. Andriychuk, and S. I. Nikitin, *Sensors and Actuators* **A91**, 173 (2001).

The influence of Cr concentration on the structural and magnetic properties in diluted magnetic semiconductor  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$

V. D. Prozorovskii, I. Yu. Reshidova,  
A. I. Puzynya, S. Yu. Paranchych,  
and V. R. Romanyuk

The results on structural and magnetic properties of monocrystalline samples of the diluted magnetic semiconductor  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$  with different concentrations of Cr ions ( $0 < x \leq 0.07$ ) in the temperature range 50–300 K are presented. It is found, that the limit of existence of the homogeneous solid solution lies within the composition region  $x < 0.05$ . For samples with  $x \geq 0.05$  the drastic increase in magnetic susceptibility in the region of phase transition temperature is caused by both the phase transition to a spin glasslike state that takes place in all the samples investigated and the ferromagnetism developed due to ferromagnetic inclusions  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$  and  $\text{CrSe}$ .