Физика низких температур, 1995, т. 21, № 10, с. 1057–1060 УДК 537.621.4; 621.315.592

Электронный спиновый резонанс и магнитная восприимчивость твердых растворов $Hg_{1-x}Cr_xSe$ с $0{,}00112 \le x \le 0{,}07$

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

Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина НАН Украины, Украина, 340114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 72

Ю. С. Паранчич

Черновицкий государственный университет, Украина, 274012, г. Черновцы, ул. Коцюбинского, 2

Статья поступила в редакцию 6 марта 1995 г., после переработки 16 июня 1995 г.

Представлены результаты экспериментальных исследований электронного спинового резонанса и магнитной восприимчивости в полумагнитном полупроводнике $Hg_{1-x}Cr_xSe$ ($0{,}00112 \le x \le 0{,}07$), которые свидетельствуют о несимметричном искажении решетки кристалла, связанном с изменением температуры, и индуцированным этим искажением переходе $Hg_{1-x}Cr_xSe$ в фазу спинового стекла. Температуры начала изменения симметрии решетки и фазового перехода повышаются с увеличением состава хрома в твердом растворе.

Подано результати експериментальних досліджень електронного спінового резонансу та магнітної сприйнятливості в напівмагнітному напівпровіднику $Hg_{1-x}Cr_xSe$ ($0{,}00112 \le x \le 0{,}07$), які свідчать про несиметричне спотворення гратки кристалу, викликаного зміною температури, та індукованого цим спотворенням переходу $Hg_{1-x}Cr_xSe$ у фазу спінового скла. Температури початку зміни симетрії гратки та фазового переходу підвищуються із збільшенням складу хрому в твердому розчині.

В недавно синтезированных твердых растворах $Hg_{1-x}Cr_xSe$ n-типа, относящихся к классу полумагнитных полупроводников, нами был обнаружен спектр электронного спинового резонанса (ЭСР) на ионах Cr^{3+} [1]. Спектр наблюдался при температурах от гелиевых до комнатных, и характер его зависел от состава x (мольной доли селенида хрома) и температуры T. Впервые для образцов с $x = 0{,}00056$ на основе исследований ЭСР было установлено, что при охлаждении кристалла до температуры T_f начинает нарушаться кубическая симметрия решетки, а при некоторой критической температуре $T_g < T_f$ происходит явление, интерпретированное нами как переход $Hg_{1-x}Cr_xSe$ в фазу спинового стекла.

Представляло интерес провести комплексные исследования $Hg_{1-x}Cr_xSe$ с помощью ЭСР и измерений магнитной восприимчивости χ в целом ряде составов с целью установления зависимости температуры начала изменения симметрии решетки T_f и температуры фазового перехода T_g от x. Для этого были приготовлены более совершенные образцы, чем те, которые исследовались в [1], что позволило в настоящем исследовании наблюдать особенности, характерные для искажения решетки и фазового перехода, во всем исследуемом интервале составов и при более высоких температурах.

Исследования ЭСР и χ проводились на монокристаллических образцах с составом $0{,}00112 \le x \le 0{,}07$ или соответственно с концентрациями атомов хрома $10^{19} \le N_{Cr} \le 6{,}46 \cdot 10^{20}$ см$^{-3}$ от гелиевых до комнатных температур. Спектр ЭСР исследовался на радиоспектрометре с рабочей частотой 35,88 ГГц. Измерение χ проводилось индукционным методом на установке, представляющей собой модифицированный дифференциальный магнитометр с модуляцией низкочастотным полем [2]. Калибровка установки проводилась с помощью сверхпроводящей свинцовой реплики исследуемого образца. Величина амплитуды переменного магнитного поля, наводящего ЭДС в измерительных катушках установки, и частота плавно изменялись в пределах 0–5 Э и 60–1100 ГГц соответственно. Во время измерений температура образцов стабилизировалась и измерялась с точностью ± 0,1 К с помощью электронного устройства [3].

Типичное изменение спектра ЭСР ионов Cr^{3+} с температурой при направлении внешнего магнитного поля H вдоль аксиальной оси кристалла показано на вставке к рис. 1 на примере образца с $x =$

© В. Д. Прозоровский, И. Ю. Решидова, А. И. Пузыня, Ю. С. Паранчич, 1995

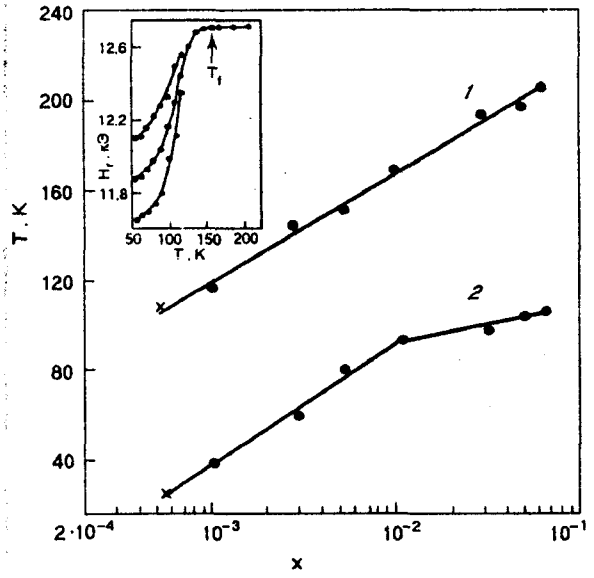

Рис. 1. Зависимость температур T_f (*1*) и T_g (*2*) от состава (начальные точки, обозначенные ×, соответствуют результатам работы [1] для образца с $x = 0{,}00056$). На вставке — температурная зависимость величины резонансного поля спектра ЭСР для образца $Hg_{0,99}Cr_{0,01}Se$.

$= 0{,}01$. При понижении температуры до определенной величины T_f спектр состоит из одной симметричной изотропной линии, что свидетельствует о нахождении Cr^{3+} строго в кубическом кристаллическом поле [4]. При этом резонансное поле H_r линии поглощения не зависит от T. Далее, когда $T \le T_f$, H_r становится зависимым от T и появляется аксиальная анизотропия спектра, установленная из угловой зависимости линии ЭСР. По мере дальнейшего понижения T проявляется тонкая структура спектра и увеличивается степень анизотропии. Кроме того, в области температур, где dH_r/dT имеет максимальное значение, существенно изменяется и величина интервала между крайними резонансными линиями, которая в данном эксперименте пропорциональна значению параметра аксиального искажения D. Эта зависимость D от температуры изображена на рис. 2,*б*. Следует отметить, что во всем исследуемом интервале составов сильный сдвиг резонансных линий с температурой обусловлен не ферромагнетизмом, о чем свидетельствуют дополнительные исследования, аналогичные исследованиям в [1].

В процессе определения зависимостей температур T_f и T_g от x (соответственно *1* и *2* на рис. 1) было установлено следующее. Значения T_g и χ зависят как от скорости охлаждения образцов, так и от частоты, на которой проводятся измерения χ. Кроме того, если проводить измерения χ при охлаждении исследуемого образца в магнитном поле

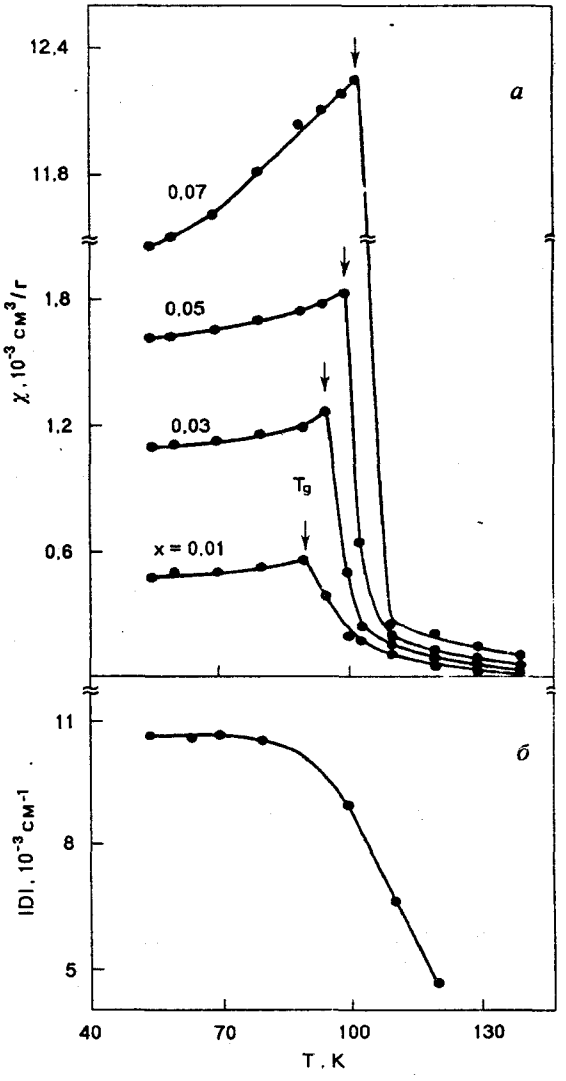

Рис. 2. Температурные зависимости магнитной восприимчивости χ (*а*) и параметра аксиального искажения D (*б*).

до температур $T < T_g$, то значения χ в интервале температур $T \le T_g$ будут существенно отличаться от значений, полученных в случае, когда образец охлаждается в нулевом поле, а затем включается магнитное поле и сразу измеряется χ. Все эти экспериментальные наблюдения, согласно [5,6], характерны для систем, которые перешли в фазу спинового стекла. Такие системы представляют собой существенно неравновесные системы, поэтому экспериментальные данные очень сильно зависят от способа приготовления такого состояния.

Необходимо заметить, что настоящие результаты согласуются с результатами, полученными ранее. Так, данные, взятые из [1], хорошо описываются графическими зависимостями, построенными по данным настоящего эксперимента и экстраполированными в сторону меньших составов (рис. 1).

рактерны для систем, которые перешли в фазу спинового стекла. Такие системы представляют собой существенно неравновесные системы, поэтому экспериментальные данные очень сильно зависят от способа приготовления такого состояния.

Необходимо заметить, что настоящие результаты согласуются с результатами, полученными ранее. Так, данные, взятые из [1], хорошо описываются графическими зависимостями, построенными по данным настоящего эксперимента и экстраполированными в сторону меньших составов (рис. 1).

Для систем такого типа характерна зависимость $\chi(T)$ (рис. 2,*а*), построенная для четырех составов и полученная на частоте 63 Гц в нулевом магнитном поле при понижении T. Кривые имеют четко выраженные изломы при температуре T_g, возрастающей, как оказалось, по логарифмическому закону с увеличением x (рис. 1, зависимость *2*): $T_g(x) = a + b\ln x$, где a и b — константы, соответственно равные 187,7 и 21,84 К для составов при $0{,}00056 \le x \le 0{,}01$; 121,69 и 7,03 для $0{,}01 \le x \le 0{,}07$. По такому же закону изменяется зависимость $T_f(x)$ (рис. 1, зависимость *1*), для которой $a = 253{,}84$ К и $b = 19{,}75$ К.

Приведенные экспериментальные результаты исследования ЭСР и χ мы связываем с тем, что в образцах $Hg_{1-x}Cr_xSe$, охлажденных до T_f, начинает проявляться аксиальная добавка к кубическому кристаллическому полю, которая обусловлена искажением кубической решетки, возникающим в связи с деформацией кристалла при изменении температуры. С дальнейшим понижением T степень искажения возрастает и при $T = T_g$ индуцирует переход $Hg_{1-x}Cr_xSe$ в фазу спинового стекла. Свидетельством этого служит рост dH_r/dT при $T < T_f$, увеличение степени анизотропии спектра, изменение зависимостей $T_f(x)$ и $T_g(x)$ по одному и тому же закону, а также появление экстремального значения χ при температуре T_g, ниже которой $Hg_{1-x}Cr_xSe$ обладает признаками спинового стекла. Необходимо заметить, что изменение симметрии решетки, вызванное деформацией кристалла, является нелокальным, о чем свидетельствует наблюдаемый спектр ЭСР. В случае локального изменения спектр был бы намного сложнее и имел бы большее количество наблюдаемых резонансных линий [7].

Дополнительную информацию, кроме того, дает зависимость $D(T)$ (рис. 2, *б* для образца $Hg_{0,99}Cr_{0,01}Se$). Так, обычно рассматриваемые механизмы температурного изменения D (тепловое расширение и колебания решетки) в данном случае дают незначительный вклад, о чем свидетельствует постоянство величины D при $T < 85$ К. А наблюдаемое существенное изменение D в малом интервале температур 85–120 К мы связываем со смещением ионов хрома вдоль аксиальной оси, так как, согласно [8], величина D очень чувствительна к таким смещениям, которые и определяют изменение величины параметра аксиального искажения. Кроме того, сравнивая результаты, представленные на рис. 2,*б* и вставке к рис. 1, можно также заметить, что, в то время как $D(T)$ становится неизменным по достижении $T \approx 85$ К, H_r продолжает изменяться с дальнейшим понижением температуры вплоть до 50 К. Это говорит о том, что несимметричное искажение решетки, ответственное за сдвиг спектра ЭСР по магнитному полю в интервале температур 50–160 К, по-видимому, обусловлено не только смещением ионов хрома вдоль аксиальной оси. При этом, по всей видимости, существует корреляция между смещениями ионов хрома [9], поскольку, как уже отмечалось, характер наблюдаемого спектра ЭСР свидетельствует о нелокальном изменении симметрии решетки.

Таким образом, на основании полученных экспериментальных данных по комплексному исследованию $Hg_{1-x}Cr_xSe$ с помощью электронного спинового резонанса и измерений магнитной восприимчивости и их анализа можно сделать вывод, что в $Hg_{1-x}Cr_xSe$ происходит несимметричное искажение решетки, вызванное деформацией кристалла, связанной с изменением температуры. Это искажение решетки индуцирует переход $Hg_{1-x}Cr_xSe$ в фазу спинового стекла. Температуры начала изменения симметрии решетки и фазового перехода с увеличением состава повышаются по логарифмическому закону.

В заключение авторы искренне благодарят Ю. Г. Семенова за полезное обсуждение экспериментальных результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда фундаментальных исследований Государственного комитета Украины по вопросам науки и технологий.

1. В. Д. Прозоровский, И. Ю. Решидова, С. Ю. Паранчич, Ю. С. Паранчич, *ФТТ* **34**, 882 (1992).
2. А. Гольдштейн, С. Д. Уильямсон, С. Фоунер, *Приборы для научных исследований* № 9, 70 (1965) (*RSI* **36**, 1356 (1965)).
3. В. Д. Прозоровский, Ю. М. Николаенко, А.с. 1319000, БИ № 23 (1987).
4. С. А. Альтшулер, Б. М. Козырев, *Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп*, Наука, Москва (1972).
5. С. Л. Гинзбург, *Необратимые явления в спиновых стеклах*, Наука, Москва (1989).
6. K. Binder and A. P. Yong, *Rev. Mod. Phys.* **58**, 801 (1986).
7. J. J. Krebs and G. H. Stauss, *Phys. Rev.* **B15**, 17 (1977).
8. И. П. Быков, М. Д. Глинчук, А. А. Кармазин, В. В. Лагута, *ФТТ* **25**, 3586 (1983).

Electron spin resonance and magnetic susceptibility of solid solutions $Hg_{1-x}Cr_xSe$ with $0.00112 \leq x \leq 0.07$

V. D. Prozorovskii, I. Yu. Reshidova,
A. I. Puzynya, and Yu. S. Paranchich

Results are given of the experimental investigations of electron spin resonance and magnetic susceptibility in semimagnetic semiconductor $Hg_{1-x}Cr_xSe$ ($0{,}00112 \leq 0.07$) which evidence unsymmetrical distortion of crystal lattice with temperature-change as well as transition of $Hg_{1-x}Cr_xSe$ to the spin-glass phase induced by the distortion. Increasing content of x in solid solution results in an increase in the temperatures of starting lattice symmetry and phase transition changes.