

УДК 621.315.592.9

© 1992

ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$

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

Представлены результаты исследований электронного спинового резонанса (ЭСР) и осцилляций Шубникова—де Гааза (ШГ) на СВЧ, на основании которых в системе $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ установлены зарядовое состояние ионов Cr, его влияние на переход системы в фазу спинового стекла и зависимость его стабильности от концентрации хрома N_{Cr} .

Впервые синтезированы твердые растворы $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ *n*-типа, относящиеся к классу полумагнитных полупроводников, исследования которых проводились с помощью ЭСР в интервале температур 1.5—200 К на частоте 35.88 ГГц и квантовых осцилляций ШГ при температуре $T=1.6$ К на монокристаллических образцах с концентрациями атомов хрома $N_1 \approx 10^{24}$, $N_2 \approx 5 \cdot 10^{24}$ и $N_3 \approx 5 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$. Образцы, выращенные методом Бриджмена, имели форму плоскопараллельного диска толщиной ~ 0.2 мм и диаметром 1.5—3 мм. В процессе измерений ЭСР и ШГ температура стабилизировалась и измерялась с точностью ± 0.05 К с помощью устройства [1]. Направление статистического магнитного поля \mathbf{B} изменялось в плоскости образца (110). Исследования проводились на радиоспектрометре, конструкция которого позволяла проводить измерения для ординарной и экстраординарной волн [2] в двух конфигурациях — Фарадея с циркулярной поляризацией микроволнового поля и Войгта с линейной поляризацией.

1. Исследование ЭСР

Спектр ЭСР образцов с N_2 , исследовавшихся сразу после роста кристалла, начинает наблюдаться с $T=150$ К и по мере понижения температуры до $T_0 = 29$ К состоит из одной симметричной изотропной линии, имеющей форму Лоренца (основная линия). При дальнейшем понижении $T < 29$ К появляется вторая резонансная линия поглощения, интенсивность которой примерно на порядок меньше интенсивности основной линии, с проявлением сильной анизотропии спектра. Согласно [3] и этим экспериментальным данным, спектр ЭСР при $T > 29$ К соответствует иону Cr^{3+} в поле кристалла кубической симметрии. В исследуемом интервале температур резонансное поле B_p основной линии и ее ширина ΔB изменяются с температурой (рис. 1). Кроме того, при охлаждении образца от $T > T_g = 24$ К до $T < T_g$ в магнитном поле $B_c \geq 0.22 T$ (B_c — магнитное поле, при котором охлаждается образец) существенно изменялись анизотропия спектра и B_p по сравнению со случаем охлаждения образца при $B_c = 0$, а при $B_c \geq 0.25 T$ дальнейшего изменения анизотропии спектра в пределах ошибки эксперимента не наблюдалось.

¹ Величина ΔB измерялась от пика до пика на производной коэффициента поглощения по магнитному полю.

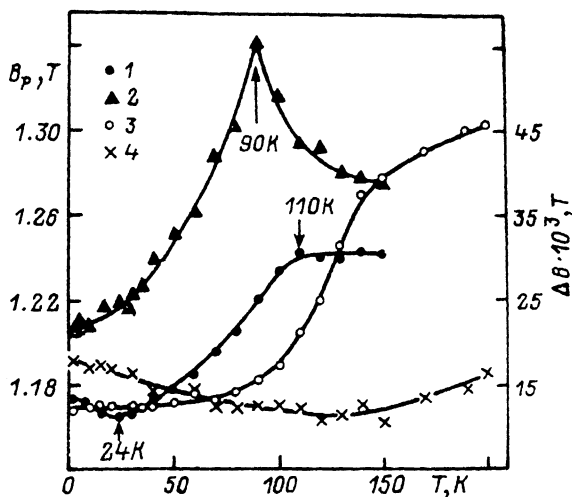


Рис. 1. Температурные зависимости V_p (1, 3) и ΔV (2, 4) для образцов с N_2 (1, 2) и N_3 (3, 4) при $V \parallel (100)$.

Стрелками указаны значения температур, при которых происходит изменение температурного хода V_p и ΔV .

На рис. 2 показаны зависимости V_p от угла между направлениями V_c и V при $T = 4.3$ К, полученные на образцах, охлажденных от 30 до 4.3 К, при $V_c = 1.6$ Т. Угловые зависимости обеих линий (основной и появляющейся при $T \leq 29$ К), полученных при $V_c \parallel \langle 111 \rangle$, представлены на рис. 3. Из рис. 2, 3 следует, что

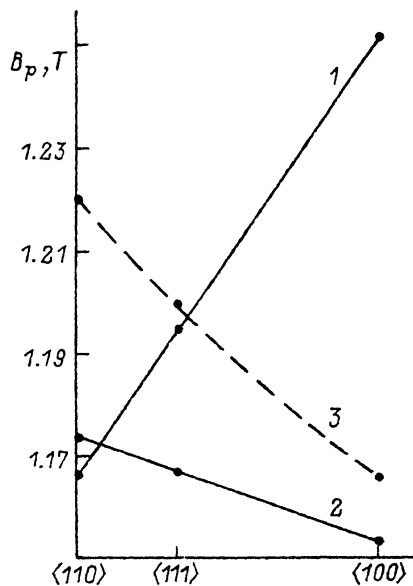


Рис. 2. Зависимость V_p от угла между направлениями V_c и V при $T = 4.3$ К для образца с N_2 .

1 и 2 соответствуют $V \parallel \langle 110 \rangle$ и $V \parallel \langle 100 \rangle$ при направлении V_c по кристаллографическим осям $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$; 3 соответствует измерениям только при $V \parallel \langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ и $V_c = 0$.

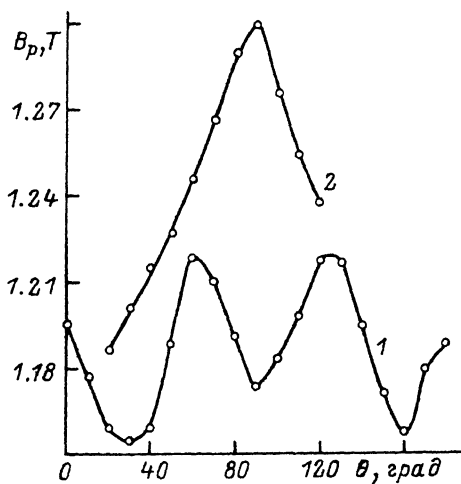


Рис. 3. Зависимость V_p от угла θ между направлениями V_c и V при $V_c \parallel \langle 111 \rangle$.

1 — основная линия поглощения; 2 — линия, появляющаяся при $T \leq 29$ К.

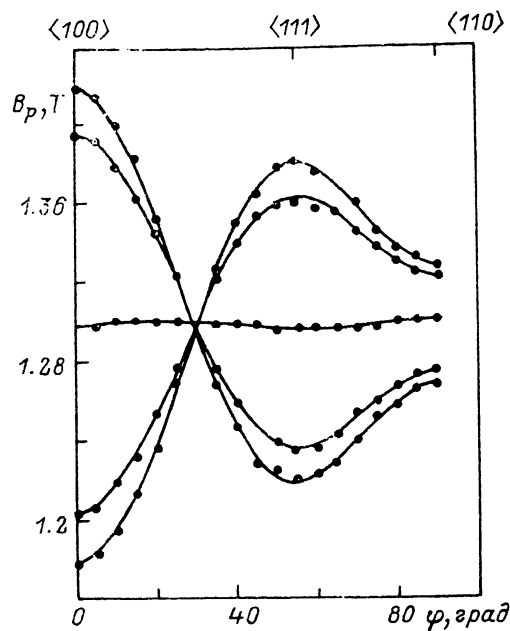


Рис. 4. Угловая зависимость пяти линий тонкой структуры спектра ЭСР, соответствующих следующим переходам Cr^{3+} в $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ (образец с N_2) при 5 К (сверху вниз при $\varphi = 0$): $|+^{1/2}\rangle \leftrightarrow |+^{3/2}\rangle$, $| -^{5/2}\rangle \leftrightarrow | -^{3/2}\rangle$, $| -^{1/2}\rangle \leftrightarrow |+^{1/2}\rangle$, $|+^{3/2}\rangle \leftrightarrow |+^{5/2}\rangle$, $| -^{3/2}\rangle \leftrightarrow | -^{1/2}\rangle$.

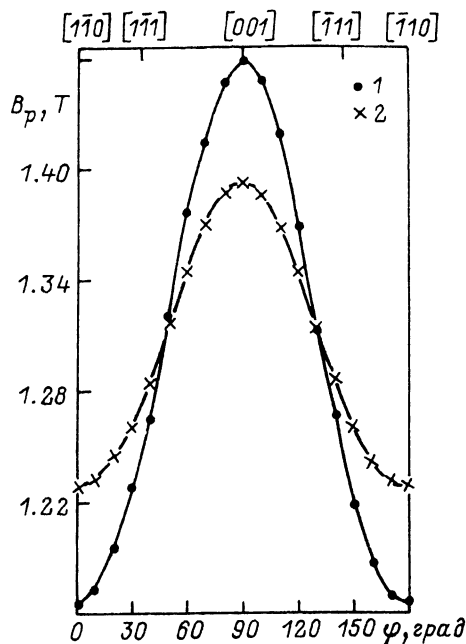


Рис. 5. Зависимость V_p от угла φ между осью аксиальной симметрии и направлением \mathbf{B} для образцов с N_2 при 4.3 (1) и 120 К (2).

Точки — эксперимент, линия — расчет.

значения V_p существенным образом изменяются как от величины, так и от направления \mathbf{V}_c .

Из сопоставления вышеизложенных экспериментальных данных, полученных впервые для твердых растворов $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$, с имеющимися литературными данными по спиновым стеклам [4-6] следует, что в данной системе происходит фазовый переход при $T_g = 24$ К, связанный с локальным замораживанием спинов, т. е. парамагнитная система переходит в спиновое стекло.

Аналогичные исследования по истечении одного года хранения этих образцов в естественных условиях показали, что спектр ЭСР появляется теперь при $T \ll 7$ К и его анизотропия при $T = 5$ К имеет вид, представленный на рис. 4. Из теоретических представлений [3] и наших экспериментальных данных следует, что теперь спектр наблюдается на ионах Cr^{3+} в поле кристалла с кубической симметрией и описывается спин-гамильтонианом

$$\mathcal{H} = g\beta S_z + \frac{a}{120} (O_4^0 + 5O_4^4),$$

где a — константа кубического расщепления; β — магнетон Бора; g — g -фактор; S_z — проекция спина на направление поля \mathbf{B} ; O_4^0 и O_4^4 — спиновые операторы. На основании выражения для спин-гамильтониана и полученных экспериментальных данных определены значения g и a , которые оказались равными $g = 1.980 \pm 0.001$ и $a = (4.43 \pm 0.10) \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$. Тот факт, что после нескольких травлений образца структура спектра не изменилась, свидетельствует о том, что изменение зарядового состояния ионов хрома произошло во всем объеме образца. С этим изменением мы связываем отсутствие в данном случае перехода в спиновое стекло во всем исследуемом интервале температур, на чем остановимся далее.

В образцах с N_1 спектр ионов Cr и по анизотропии, и по температуре появления аналогичен спектру образцов с N_2 , хранившихся в течение года в естественных условиях; при этом интегральная интенсивность центральной линии поглощения была примерно на порядок меньше интенсивности аналогичной линии, наблюдавшейся в образце с N_2 , и структура спектра этих образцов на протяжении года не изменилась.

Исследование ЭСР в образцах с N_3 показало, что спектр от $T = 200$ до $T_0 = 140$ К аналогичен спектру, наблюдавшемуся в образцах с N_2 сразу после их роста. Дальнейшее понижение температуры приводит к возрастанию степени анизотропии при неизменном ее характере (рис. 5), и при $T < 90$ К в спектре наблюдается 2S линий тонкой структуры, положение которых характеризуется полным спином $S = 3/2$ и константой аксиального искажения $|D| \approx 0.32 \text{ см}^{-1}$ при 4.3 К, величина которой с ростом T монотонно уменьшается. В этой группе образцов также наблюдается сильная температурная зависимость резонансного поля ² (рис. 1, кривая 3). Наряду с этим в области гелиевых температур четко наблюдается узкая линия поглощения с незначительной анизотропией, которую мы связываем с электронным переходом $|+1/2\rangle \leftrightarrow |-1/2\rangle$ иона Cr^+ , находящегося в кубическом поле, а наблюдение остальных линий спектра на фоне спектра иона Cr^{3+} затруднено. Для этой серии кристаллов также не было обнаружено ни перехода в спиновое стекло, ни изменения в структуре спектра ЭСР в образцах, хранившихся на протяжении года в естественных условиях. Последнее указывает на то, что при $N_{\text{Cr}} = 5 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$ не происходит изменения зарядового состояния ионов Cr.

В связи с тем что в образцах с N_2 и N_3 наблюдается сильный сдвиг резонансных линий с температурой, который может быть обусловлен появлением ферромагнетизма в системе $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ благодаря образованию кластеров с более высокой концентрацией хрома по сравнению со средним распределением хрома в объеме образца, были проведены исследования в области быстрого изменения V_p от T , связанные с размещением на поверхности исследуемого образца маркера из ДФПГ [7]. В результате измерений оказалось, что резонансное поле линии поглощения от ДФПГ V_p' при изменении температуры оставалось постоянным, в то время как величина V_p иона Cr существенно изменялась. Кроме того, во всех исследуемых образцах не было обнаружено гистерезиса V_p по магнитному полю. Оба этих факта указывают на то, что сдвиг резонансных линий не обусловлен ферромагнетизмом.

2. Исследование квантовых осцилляций

Исследование производной коэффициента поглощения по магнитному полю dA/dB , проведенное на том же самом радиоспектрометре и тех же образцах с N_2 , приготовленных сразу после роста кристалла, показало, что dA/dB в войтовской конфигурации для ординарной и экстраординарной волн носит осцилляционный характер. Осцилляции коэффициента поглощения A периодичны по магнитному полю с периодом $1/B$, причем положение экстремумов dA/dB в магнитном поле не зависит от толщины образцов и рабочей частоты. В фарадеевской конфигурации осцилляции dA/dB наблюдались только для экстраординарной волны в больших магнитных полях и практически в шумах, а в малых полях наблюдается нерезонансное циклотронное поглощение в виде одиночного экстремума [8]. Исходя из [2], наблюдаемые осцилляции A с присущими им вышеуказанными свойствами можно отнести к эффекту ШГ, который проявляется в данных измерениях в основном благодаря осцилляционному характеру изменения концентрации электронов проводимости N . Осцилляции

² Для образцов с N_3 при появлении в спектре ЭСР тонкой структуры значения V_p и ΔV взяты по центральной линии поглощения.

N возникают при пересечении уровнями Ландау уровня Ферми E_F , который зафиксирован на примесном уровне или уровне собственных дефектов кристалла, находящихся в зоне сплошного спектра. Используя методику обработки осцилляционной кривой [2], для нашего случая мы нашли значения следующих величин: $E_F = 0.204$ эВ, $N = 4.04 \cdot 10^{24}$ м⁻³ и $m_n = 0.0252m_0$, где m_n — эффективная масса свободных носителей заряда на дне зоны проводимости, m_0 — масса свободного электрона. Из вычислений, проведенных на основе экспериментальных данных, следует, что уровень Ферми расположен в зоне проводимости на 0.204 эВ выше дна зоны и $N \approx N_{Cr}$. Так как в этих материалах величина уровня собственных дефектов на порядок меньше найденного E_F , то, следовательно, уровень E_F фиксируется уровнем ионов Cr^{3+} . Необходимо заметить, что для расчета использовались осцилляционные кривые, полученные при В || (110).

Аналогичные измерения на тех же образцах после их годового хранения в естественных условиях и проведенные вычисления дали следующие значения искомым параметров: $E_F = 0.222$ эВ, $N = 4.14 \cdot 10^{24}$ м⁻³ и $m_n = 0.021m_0$. Полученные результаты свидетельствуют о том, что изменение зарядового состояния ионов Cr приводит к соответствующим изменениям зонных и кинетических параметров, согласующихся между собой. Так, с увеличением N повышается E_F , с уменьшением m_n уменьшается ширина запрещенной зоны E_g . В случае образцов, взятых сразу после роста, $E_g = -0.268$ эВ, а в тех же образцах после их годового хранения $E_g = -0.221$ эВ.

В образцах с N_1 и N_3 осцилляции ШГ в условиях эксперимента не наблюдались. Этот факт мы связываем с тем, что в образцах с N_1 уровень Ферми находится ниже уровня ионов Cr, а в образцах с N_3 уровни Cr^+ и Cr^{3+} расположены близко друг от друга и поэтому ведут себя как один размытый уровень. В этих образцах N , определенная с помощью холловских измерений, оказывается соответственно равной $9.96 \cdot 10^{23}$ и $5.9 \cdot 10^{24}$ м⁻³ и остается постоянной в исследуемом интервале температур 2—400 К. Как можно заметить, увеличение в образцах N_{Cr} выше $5 \cdot 10^{24}$ м⁻³ почти не вносит изменения в концентрацию электронов проводимости.

Как видно из рис. 6, на котором представлены температурные зависимости холловской подвижности электронов проводимости ($\mu = R\sigma$, где R — коэффициент Холла, σ — удельная проводимость), для образцов с концентрациями ионов хрома N_1 и N_3 подвижность с понижением температуры является монотонно возрастающей функцией, выходящей затем на насыщение. Что касается образца с N_2 , то если непосредственно после его роста на температурной зависимости холловской подвижности наблюдается широкий минимум в области температур, соответствующей переходу в фазу спинового стекла, потом, после годового его хранения в естественных условиях, характер его температурной зависимости $\mu(T)$ стал подобен характеру зависимостей для образцов с N_1 и N_3 , а подвижность электронов проводимости в целом увеличилась. Это увеличение подвижности в данном случае мы связываем с уменьшением числа заряженных дефектов и переходом зарядового состояния ионов хрома с Cr^{3+} в Cr^+ . Кроме того, как можно заметить, с увеличением концентрации Cr в $Hg_{1-x}Cr_xSe$ происходит уменьшение подвижности электронов проводимости, для объяснения которого требуются дальнейшие исследования, особенно в случае $N_{Cr} > 5 \cdot 10^{24}$ м⁻³, когда зависимость концентрации электронов проводимости от N_{Cr} несущественна.

3. Обсуждение и выводы

Экспериментальные результаты по ЭСР и эффекту ШГ на СВЧ и полученные на их основе значения искомым параметров не противоречат данным, полученным при измерениях осцилляций ШГ на постоянном токе [9] и на СВЧ [2] в системе $Hg_{1-x}Fe_xSe$. Так, в данном случае при направлении В, отличающемся от (110),

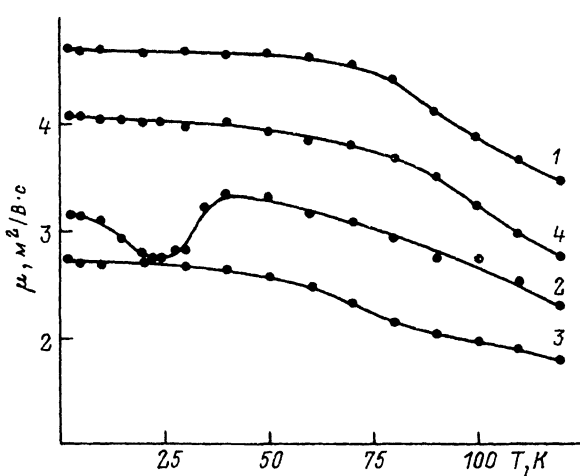


Рис. 6. Температурная зависимость холловской подвижности электронов проводимости в образцах $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ с концентрациями ионов Cr соответственно.
 1 — $N_1 = 10^{24} \text{ м}^{-3}$, 2 — $N_2 = 5 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$, 3 — $N_3 = 5 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$, 4 — образец с N_2 после годового хранения в естественных условиях.

наблюдались аналогичные биения амплитуды осцилляций, как и на постоянном токе в $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ [9]. Величины m_D и E_F в $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ по абсолютной величине примерно такие же, как и в $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$, и изменение концентрации электронов проводимости от N_{Cr} при $N_{\text{Cr}} \leq 5 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$ имеет аналогичный характер зависимости, как в $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ от N_{Fe} [2]. Все это позволяет считать, что найденные параметры являются достоверными.

Таким образом, из результатов комплексных исследований спектра ЭСР, эффектов ШГ и Холла делаются следующие выводы.

1. Существенный сдвиг резонансных линий спектра ЭСР и возрастание степени его анизотропии с понижением T обусловлены упругой деформацией, возникающей при охлаждении кристалла [10] и приводящей к незначительному изменению кубической симметрии кристаллического поля, о чем свидетельствует появление анизотропии и тонкой структуры с параметром D , зависимым от T .

2. Хром, замещающий в $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ атомы Hg и находящийся в зарядовом состоянии Cr^{2+} , создает электронейтральный донорный уровень в зоне проводимости. При малой концентрации хрома $N_{\text{Cr}} < 4 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$ все доноры ионизируются в состояние Cr^{3+} и концентрация электронов проводимости равняется N_{Cr} , после чего вакансии ртути V образуют ассоциативное состояние [11] (ассоциат V и донорного атома примеси), вследствие чего ион Cr^{3+} захватывает электроны, локализованные на вакансиях, и переходит в зарядовое состояние Cr^+ , что подтверждает спектр ЭСР, зарегистрированный на образцах непосредственно после роста и по истечении года хранения, а также примерное равенство N в обоих случаях. Из этого следует, что концентрация ионов Cr^+ и Cr^{3+} в образце зависит от соотношения концентраций вакансий ртути N_V и N_{Cr} . В образцах при выполнении условия $N_V > N_{\text{Cr}}$ зарядовое состояние ионов Cr соответствует Cr^+ , а при $N_V < N_{\text{Cr}}$ часть ионов Cr находится в зарядовом состоянии Cr^+ , часть — в Cr^{3+} , о чем свидетельствуют спектры ЭСР на образцах с N_1 и N_3 .

3. При малой концентрации хрома $N_{\text{Cr}} < 4 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$ все доноры Cr^{2+} ионизируются или только в состояние Cr^+ , или и в Cr^+ , и в Cr^{3+} в зависимости от соотношения N_{Cr} и N_V , и при достижении $N_{\text{Cr}} \approx 4 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$ уровень Ферми совпадает с донорным уровнем и фиксируется на нем. Это подтверждается тем, что в образцах с N_1 в отличие от образцов с N_2 осцилляции ШГ не наблюдаются, так как для них $N_1 \approx N < 4 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$ и уровень Ферми еще не достиг донорного

уровня, а также незначительным изменением N при существенном увеличении N_{Cr} в образцах с $N_{Cr} \geq 4 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$, что видно из холловских измерений на образцах с $N_3 = 5 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$, которых $N = 5.9 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$.

4. Исследования ЭСР в $Hg_{1-x}Cr_xSe$ показали, что переход в спиновое стекло происходит в образцах, в которых зарядовое состояние Cr^{3+} метастабильное, что дает возможность для образования во время перехода Cr^{3+} в Cr^{2+} нескольких групп с неэквивалентными позициями спин-центров, о чем свидетельствуют результаты измерений (рис. 3). Эти группы имеют разный характер обменного взаимодействия (ферро- и антиферромагнитный), что способствует возникновению условий для перехода системы в спиновое стекло [6].

Необходимо отметить, что механизм образования спинового стекла в $Hg_{1-x}Cr_xSe$ отличается от механизма в халькогенидах ртути и кадмия с примесью Mn, что подтверждается зависимостью $\Delta B(T)$, (рис. 1, кривая 2). Согласно [12], механизм образования в указанных материалах связан с локальными флуктуациями спинов, которые определяют начало образования кластеров (с краткосрочным упорядочением внутри них), увеличивающихся в размере с понижением температуры до температуры «сцепления» T_g , являющейся температурой перехода к фазе спинового стекла. С возрастанием кластеров увеличивается ширина линии ЭСР, которая может достигать величины порядка 1 Т при приближении T к T_g . В нашем случае, как видно из рис. 1 (кривая 2), зависимость $\Delta B(T)$ имеет противоположный характер. Уменьшение ΔB от 90 К и до подхода к T_g можно связать с сильным обменным взаимодействием, о чем свидетельствует высокая T_g [12]. Для сравнения на рис. 1 (кривая 4) показана зависимость $\Delta B(T)$ для образцов с N_3 , в которых не обнаружен переход в фазу спинового стекла. Как видно, во всем температурном интервале происходит незначительное изменение ΔB .

В заключение благодарим С. М. Рябченко за полезные советы и обсуждение результатов, представленных в данной работе.

Список литературы

- [1] Прозоровский В. Д., Николаенко Ю. М. // А. с. 1319000. БИ. 1987. № 23.
- [2] Прозоровский В. Д., Решидова И. Ю., Паранчич С. Ю., Паранчич Л. Д. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 11. С. 3290—3294.
- [3] Абрагам А., Блيني Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. М.: Мир, 1972. Т. 1. 652 с.
- [4] Hoekstra F. R., Nieuwenhuys G. J., Mydosh J. A. // Phys. Rev. B. 1985. V. 31. N 11. P. 7349—7354.
- [5] Schultz S., Gullikson E. M., Fredkin D. R., Towar M. // Phys. Rev. Lett. 1980. V. 45. N 18. P. 1508—1512.
- [6] Гинзбург С. Л. // Необратимые явления и неэргодичность спиновых стекол. Использование ядерных реакторов и ускорителей в физике конденсированного состояния. Материалы семинара (24—30 марта 1985 г., Таллинн). Л.: Ин-т ядерной физики, 1986. С. 3—277.
- [7] Шульц С., Галликсон Е. М. // Приборы для научных исследований. 1983. Т. 54. № 10. С. 127—129.
- [8] Wiley J. D., Percy P. S., Dexter R. N. // Phys. Rev. 1969. V. 181. N 3. P. 1173—1181.
- [9] Глузман Н. Г., Сабирзянова Л. Д., Цидильковский И. М., Паранчич Л. Д., Паранчич С. Ю. // ФТП. 1986. Т. 20. № 1. С. 94—98.
- [10] Власова М. В., Каказей Н. Г. Электронный парамагнитный резонанс в механически разрушенных твердых телах. Киев: Наукова думка, 1979. 198 с.
- [11] Гвалешко Н. П., Горлей П. Н., Шендеровский В. А. Узкозонные полупроводники. Получение и физические свойства. Киев: Наукова думка, 1984. 287 с.
- [12] Furdyna J. K. // J. Appl. Phys. 1988. V. 64. N 4. P. R29—R64.

Донецкий
Физико-технический институт
АН Украины

Поступило в Редакцию
17 июля 1991 г.
В окончательной редакции
11 октября 1991 г.