

УДК 538.22

## МАГНИТНАЯ АНИЗОТРОПИЯ И ФЕРРОМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В МОНОКРИСТАЛЛАХ $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$

*Н. И. Солин, А. А. Самохвалов, И. Ю. Шумилов,  
 С. В. Наумов, Н. М. Чеботаяев*

Исследован ферромагнитный резонанс в качественных (параметр релаксации спиновых волн  $\Delta H_{k \rightarrow 0} = 1.1 \text{ Э}$ ) непроводящих монокристаллах  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$  на частоте 9.4 ГГц при температурах 4.2—110 К. Модель сближающихся около направления  $\langle 111 \rangle$  примесных типа  $\text{Cr}^{+2}$  уровней и механизм продольной релаксации удовлетворительно объясняют результаты исследований.

В магнитном полупроводнике  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$  обнаружено сильное взаимное влияние магнитной и электронной подсистем, в частности наблюдалось уменьшение затухания спиновых волн дрейфующими носителями заряда [1]. Для понимания природы этих явлений нужно выяснить механизмы затуханий магнитных колебаний в этом соединении.

Исследованиями ферромагнитного резонанса (ФМР) природа магнитной анизотропии и релаксации в магнитных полупроводниках типа  $\text{CdCr}_2\text{S}_4$  и  $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$  в основных чертах понята [2-4]. Ионы  $\text{Cr}^{+3}$ , образующие магнитную структуру в этих соединениях, в кубическом кристаллическом поле имеют замороженный орбитальный момент и дают малый вклад в энергию анизотропии и в ширину линии  $\Delta H$  ФМР. Значительная кристаллическая анизотропия, наблюдаемая в этих соединениях, объясняется присутствием примесных ионов с сильной спин-орбитальной связью, главным образом ионов  $\text{Cr}^{+2}$  и  $\text{Cr}^{+4}$ . Нижние энергетические уровни  $\text{Cr}^{+4}$  пересекаются в направлениях  $\langle 100 \rangle$ , что определяет максимумы  $\Delta H$  в этих направлениях. Уровни  $\text{Cr}^{+2}$  в октаэдрическом окружении пересекаются в направлениях  $\langle 111 \rangle$ , приводя к гигантским пикам резонансного поля  $H_{\text{рез}}$  и  $\Delta H$  вдоль этих направлений. Ионы  $\text{Cr}^{+2}$  вносят положительный, а ионы  $\text{Cr}^{+4}$  отрицательный вклад в энергию анизотропии. В [5, 6] наблюдались максимумы  $\Delta H$  вдоль направлений  $\langle 100 \rangle$  и  $\langle 111 \rangle$ , что трактовалось как одновременное сосуществование ионов  $\text{Cr}^{+4}$  и  $\text{Cr}^{+2}$  в  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$ . Мы исследовали ФМР в нелегированных кристаллах  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$  и не обнаружили ни в одном из них одновременно максимумов  $\Delta H$  вдоль направлений  $\langle 100 \rangle$  и  $\langle 111 \rangle$ . Настоящая работа посвящена выяснению природы анизотропии и релаксации магнитных колебаний в нелегированных слабопроводящих монокристаллах  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$ .

Исследования ФМР проведены на частоте 9.4 ГГц в интервале температур 4.2—110 К. Хорошо полированные ориентированные в плоскости [110] относительно магнитного поля сферы с диаметром 0.5—1.3 мм помещались в пучность магнитного поля проходного прямоугольного резонатора. Определение  $\Delta H$  проведено по методике, описанной в [7]. Кристаллы в исследованной области температур имели значения электропроводности  $10^{-3}$ — $10^{-5} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$  с резким минимумом около температуры Кюри  $T_K = 106 \text{ К}$ , а значения компонент диэлектрической проницаемости, измеренные на частоте 9.2 ГГц,  $\epsilon' = 16 \pm 1$ ,  $\epsilon'' = 0.1$ — $0.2$ . Параметр затуха-

ния спиновых волн, определенный методом продольной накачки,  $\Delta H_{k \rightarrow 0} = 1.1$  Э для образца № 2 при 4.2 К.

На рис. 1 приведена анизотропия резонансного поля и ширины линии ФМР для двух нелегированных монокристаллов  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$ . Образцы при-

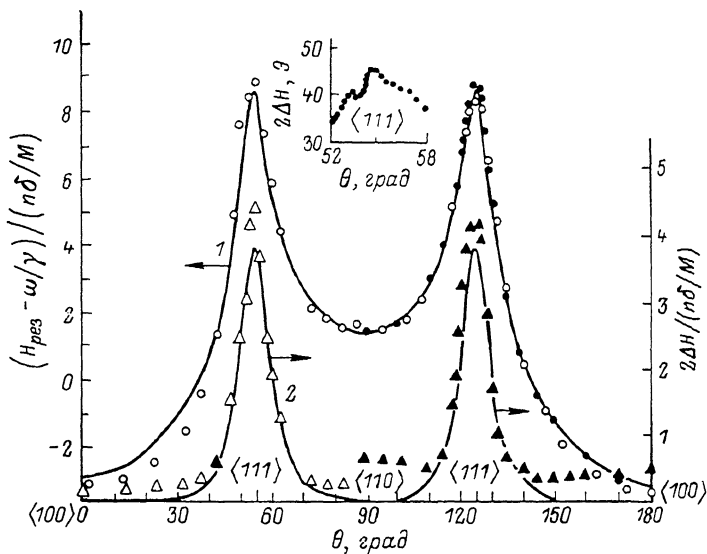


Рис. 1. Анизотропия резонансного поля и ширины линии ФМР нелегированных кристаллов  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$  в плоскости  $[110]$  на частоте 9.4 ГГц при 4.2 К.

Точки (светлые — образец № 1, темные — образец № 2) — эксперимент, сплошные кривые — расчет. 1 — по (2), 2 — по (4) при  $\delta = 13 \text{ см}^{-1}$ ,  $\Delta = 1 \text{ см}^{-1}$ ,  $n_1 = 5.9 \cdot 10^{25} \text{ см}^{-3}$ ,  $n_2 = 1.6 \cdot 10^{25} \text{ см}^{-3}$  ( $n\delta/M = 43$  и  $11.4$  Э для образцов № 1 и 2 соответственно),  $c = 1.3 \cdot 10^{-11} \text{ с}$ . На вставке — анизотропия  $\Delta H$  образца № 2 около направления  $\langle 111 \rangle$ .

готовлены приблизительно по одинаковой технологии [8]. Вдоль трудного направления  $\langle 111 \rangle$  наблюдается резкий максимум  $\Delta H$ . Угловые зависимости  $H_{\text{рез}}$  и  $\Delta H$ , выраженные в относительных единицах, идентичны для обоих образцов, что свидетельствует об одинаковой их природе.

На рис. 2, 3 показаны температурные зависимости  $H_{\text{рез}}$  и  $\Delta H$  образцов № 1 и 2 вдоль основных кристаллографических направлений. Анизотро-

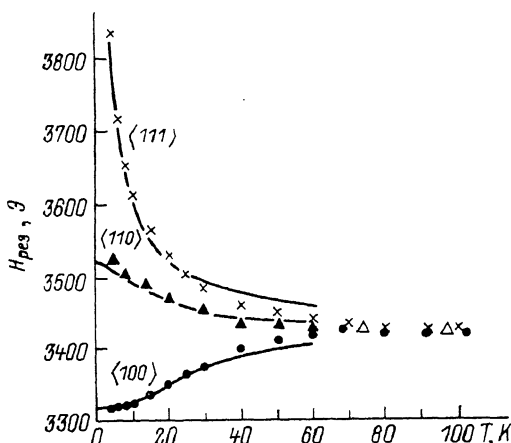


Рис. 2. Температурная зависимость резонансных полей образца № 1 вдоль основных кристаллографических направлений.

Точки — эксперимент, сплошные кривые — расчет по (2) при тех же значениях параметров, что и на рис. 1.

пия  $H_{\text{рез}}$  резко уменьшается с повышением температуры и почти отсутствует при  $T \geq 40 \text{ К}$ . Значение  $g$ -фактора, определенное с учетом влияния электромагнитного распространения,  $g = 1.994 \pm 0.005$  во всем исследованном температурном интервале. Ширина линии вдоль  $\langle 111 \rangle$  резко, а вдоль направлений  $\langle 100 \rangle$  и  $\langle 110 \rangle$  слабо меняется с возрастанием температуры. При  $T > 60 \text{ К}$  анизотропия  $\Delta H$  практически отсутствует и  $\Delta H$  резко увеличивается при приближении к  $T_K$ . Минимальная ширина линии  $2\Delta H = 3.5$  Э наблюдалась при  $T \approx 50 \text{ К}$  вдоль направления  $\langle 100 \rangle$ .

Резкое возрастание  $\Delta H$  при приближении к  $T_K$  может быть объяснено влиянием спиновых флуктуаций. Оценки по [9] показывают, что вклад электропроводности и диэлектрических потерь в  $\Delta H$  исследованных кристаллов мал. Максимумы  $\Delta H$  вдоль направлений  $\langle 111 \rangle$  могут быть объяснены, кроме  $\text{Cr}^{+2}$ , и другими случайными примесями. Было показано [10], что без учета тригональных искажений в кристалле расщепление энергии нижнего дублета, обусловленное спин-спиновым и спин-орбитальными взаимодействиями, имеет одинаковый вид как для  $\text{Cr}^{+2}$

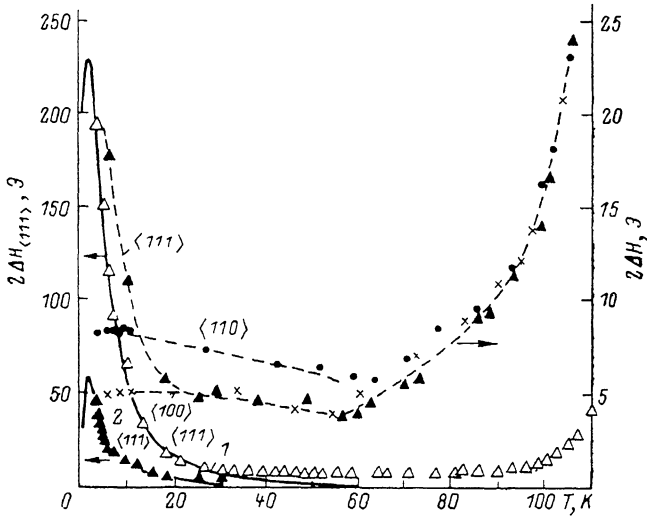


Рис. 3. Температурная зависимость  $\Delta H$  образцов № 1 (1) и № 2 (2) вдоль направления  $\langle 111 \rangle$ .

Точки — эксперимент, сплошные кривые — расчет по (4) при тех же значениях параметров, что и на рис. 1. Штрихи — температурные зависимости  $\Delta H$  образца № 2 вдоль основных кристаллографических направлений.

так и для  $\text{Fe}^{+2}$ . В этом случае при учете расталкивания уровней [11] энергия расщепления нижнего дублета имеет вид

$$\epsilon = 2 \sqrt{\delta^2 [1 - 3(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2)] + \Delta^2}. \quad (1)$$

Здесь  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  — направляющие косинусы намагниченности;  $\delta, \Delta$  — параметры теории. Рассматривая только двухуровневую систему, свободная энергия системы записывается в виде

$$F = -nkT \ln (\epsilon/2kT),$$

$n$  — концентрация примесей. Вычисляя резонансную частоту методом Сула и Смита, для случая малой величины анизотропии (см. [12]) имеем

$$\begin{aligned} H_{\text{рез}} - \omega/\gamma = & \frac{3}{2} \frac{n\delta}{M} \left[ \left\{ \sin^2 \theta - \frac{(3 \sin^2 \theta - 2)^2}{2} + \frac{3}{4} \frac{\sin^2 2\theta (\Delta/\delta)^2}{\left( \frac{3 \sin^2 \theta - 2}{2} \right)^2 + \left( \frac{\Delta}{\delta} \right)^2} \right\} \times \right. \\ & \times \frac{\text{th} \left\{ \frac{\delta}{kT} \sqrt{\left( \frac{3 \sin^2 \theta - 2}{2} \right)^2 + \left( \frac{\Delta}{\delta} \right)^2} \right\}}{\sqrt{\left( \frac{3 \sin^2 \theta - 2}{2} \right)^2 + \left( \frac{\Delta}{\delta} \right)^2}} + \frac{3}{4} \frac{\delta}{kT} \frac{\sin^2 2\theta \left( \frac{3 \sin^2 \theta - 2}{2} \right)^2}{\left( \frac{3 \sin^2 \theta - 2}{2} \right)^2 + \left( \frac{\Delta}{\delta} \right)^2} \times \\ & \left. \times \text{ch}^{-2} \left\{ \frac{\delta}{kT} \sqrt{\left( \frac{3 \sin^2 \theta - 2}{2} \right)^2 + \left( \frac{\Delta}{\delta} \right)^2} \right\} \right]. \quad (2) \end{aligned}$$

Магнитное поле направлено в плоскости [110],  $\theta$  — угол между направлением магнитного поля и кристаллографической осью  $\langle 100 \rangle$ ,  $\omega$  — угловая частота,  $M$  — намагниченность,  $\gamma$  — фактор спектроскопического расщепления.

Заметим, что при  $\Delta \rightarrow 0$  выражения для  $H_{\text{рез}}$  вдоль основных кристаллографических направлений из (2) совпадают в отличие от [11] с результатами [10].

На рис. 1, 2 приведен сплошными линиями расчет по выражению (2) угловой и температурной зависимостей  $H_{\text{рез}}$ . Совпадение эксперимента с расчетом достаточно хорошее при  $\delta = 13 \pm 1 \text{ см}^{-1}$  и  $\Delta = 0 \div 2 \text{ см}^{-1}$  для низких температур. При более высоких температурах ( $T > 30 \div 35 \text{ K}$ ), по-видимому, нельзя ограничиться рассмотрением только двухуровневой системы, вследствие чего теория верна только до  $T \approx 2\delta = 36 \text{ K}$ .

Обращает внимание, что в нашем эксперименте параметр расщепления  $\delta = 13 \text{ см}^{-1}$  близок к значению  $\delta = 11 \div 13 \text{ см}^{-1}$  для  $\text{Fe}^{+2}$  [10, 11]. Химический анализ показал, что содержание железа в образце, аналогичном образцу № 1, не превышает  $10^{-3} \%$ , что может объяснить только менее 10 % наблюдаемой анизотропии. Мы проанализировали результаты работ [2, 4], в которых наличие ионов  $\text{Cr}^{+2}$  в исследованных кристаллах достаточно надежно обосновано, и оценили из этих экспериментов значения  $\delta$  для  $\text{Cr}^{+2}$ . Угловые зависимости  $H_{\text{рез}}$  при 4.4 K для нелегированных кристаллов  $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$ , приведенные в [4], описываются выражением (2) при  $\delta = 11.6 \text{ см}^{-1}$ , а для образцов, отожженных в парах водорода при  $\delta = 13 \div 14 \text{ см}^{-1}$ . Угловые зависимости  $H_{\text{рез}}$  при 4.2 K для монокристаллов  $\text{CdCr}_2\text{S}_4$ , легированных Ga и Gd [2, 13], описываются выражением (2) при значениях  $\delta = 9$  и  $10 \text{ см}^{-1}$  соответственно. Нужно заметить, что в образцах, исследованных в [2, 13], одновременно сосуществовали ионы  $\text{Cr}^{+2}$  и  $\text{Cr}^{+4}$ , что должно давать заниженные значения оценок  $\delta$  для  $\text{Cr}^{+2}$  вследствие вклада в  $H_{\text{рез}}$  отрицательной энергии анизотропии ионов  $\text{Cr}^{+4}$ .

Таким образом, можно заключить, что ионы  $\text{Cr}^{+2}$  в кристаллах хромалькогогенидных шпинелей имеют близкие к  $\text{Fe}^{+2}$  параметры расщепления, вследствие чего затруднена однозначная интерпретация спектров ФМР.

Обсудим результаты исследований  $\Delta H$  на основе теории медленной релаксации [14]. Согласно этой теории,  $\Delta H \sim \partial \epsilon / \partial \theta$  и для энергии вида (1)  $\Delta H = 0$  вблизи направления  $\langle 111 \rangle$ , так как здесь  $\partial \epsilon / \partial \theta = 0$ . Тщательные измерения показали, что особых аномалий  $\Delta H$  вблизи этого направления нет (вставка на рис. 1). Такие же результаты получены в [2, 4, 10] для  $\text{CdCr}_2\text{S}_4$  и  $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$ . В [11] отсутствие аномалии  $\Delta H$  вблизи  $\langle 111 \rangle$  объяснялось несовершенством кристалла и дезориентацией различных блоков в кристалле на  $\sim 10^\circ$ . Для объяснения такого поведения  $\Delta H$  можно предположить, что расщепление уровней имеет отличный от (1) вид и  $\partial \epsilon / \partial \theta \neq 0$  вблизи  $\langle 111 \rangle$ . Простейший вид энергии, удовлетворяющий этому, может быть записан в виде

$$\epsilon = \sqrt{\delta^2 [1 - 3(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2)] + \Delta_1^2} + \Delta_1. \quad (3)$$

При  $\Delta \gg \Delta_1 \approx 0$  механизм продольной релаксации определяет

$$\Delta H = \frac{9}{4} \frac{n\delta}{M} \frac{\delta}{kT} \sin^2 2\theta \operatorname{sech}^2 \left[ \frac{\delta}{kT} \left( \frac{3 \sin^2 \theta - 2}{2} \right) \right] \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}. \quad (4)$$

Здесь  $\tau$  — время релаксации иона. Как и в [15], полагаем, что релаксация осуществляется за счет прямых процессов испускания магновнов через примесные уровни. Согласно [15], имеем

$$\tau = \tau_0 \operatorname{th}(\epsilon/kT), \quad \tau_0 = C(\delta/\epsilon)^{1/2}. \quad (5)$$

На рис. 1, 3 сплошными линиями показаны результаты расчета угловой и температурной зависимостей  $\Delta H$  по выражениям (4) и (5) при  $C = = 1.3 \cdot 10^{-11} \text{ с}$  для обоих образцов. Значения остальных параметров были

такие же, как и при расчете  $H_{\text{рез}}$ . Можно полагать, что при правильном определении выражения энергии вблизи  $\langle 111 \rangle$  можно будет одновременно описывать как  $H_{\text{рез}}$ , так и  $\Delta H$ .

Другим объяснением такого поведения  $\Delta H$   $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$  может быть то, что параметр расталкивания  $\Delta$  в выражении (1) мал:  $\Delta = 0.2 \div 0.3 \text{ см}^{-1}$ . В наших экспериментах не наблюдались характерные максимумы в температурных зависимостях  $\Delta H$  и  $H_{\text{рез}}$  (как на сплошных кривых рис. 3), из которых можно было бы определить значения параметра  $\Delta$ . Из условия наилучшего согласия расчета с экспериментом практически оценивается только максимальное значение  $\Delta \approx 1 \text{ см}^{-1}$ . Если  $\Delta \approx 0.2 \div 0.3 \text{ см}^{-1}$ , то аномалия  $\Delta H$  должна наблюдаться в узком ( $1-2^\circ$ ) интервале углов вблизи  $\langle 111 \rangle$ . Вне этого интервала выражение для  $\Delta H$  имеет такой же вид, как и в (4). Неточностью ориентировки образца  $2^\circ$  можно объяснить наблюдаемую угловую зависимость  $\Delta H$ . Кроме того, при таких малых значениях  $\Delta$  становится весьма существенным вклад поперечной резонансной релаксации [16], поскольку частота электромагнитного излучения  $\omega \sim \Delta$ . При этом вклад этого механизма становится существенным именно в той области, где продольная релаксация перестает работать. Оценки показывают, что при тех значениях параметров, использованных для описания  $H_{\text{рез}}$ , вклад поперечной релаксации может объяснить около 10 % экспериментально наблюдаемой ширины линии ФМР.

Таким образом, модель сближающихся вблизи направления  $\langle 111 \rangle$  примесных типа  $\text{Cr}^{+2}$  уровней и механизм медленной релаксации могут удовлетворительно объяснить угловые и температурные зависимости резонансного поля и ширины линии поглощения ФМР в исследованных слабопроводящих монокристаллах  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$ .

В заключение заметим, что на некоторых образцах мы наблюдали отличные от приведенных на рис. 1—3 зависимости  $H_{\text{рез}}$  и  $\Delta H$ . Были образцы, где наблюдались четкие максимумы (одновременно) вдоль направлений  $\langle 110 \rangle$  и  $\langle 112 \rangle$ . На температурных зависимостях  $\Delta H$  этих образцов наблюдались максимумы при  $T = 18 \div 25 \text{ К}$ , как в работе [5]. Эти максимумы  $\Delta H$  при  $\langle 110 \rangle$  и  $\langle 112 \rangle$  в [3] объяснялись тригональными искажениями в кристалле. Были образцы, где наблюдалась анизотропия типа одноосной [17, 18]: значения  $H_{\text{рез}}$  и  $\Delta H$  резко отличаются вдоль направлений  $111$  и  $1\bar{1}1$ . Эти факты подтверждают многообразие механизмов релаксации в  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$  и необходимость их дальнейшего изучения.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Солин Н. И., Самохвалов А. А., Шумилов И. Ю. Письма в ЖЭТФ, 1986, т. 44, № 10, с. 464—466.
- [2] Гуревич А. Г., Эмирян Л. М., Васильев Л. Н. и др. Изв. АН СССР, Сер. физ., 1980, т. 44, № 7, с. 1447—1450.
- [3] Hoekstra B. Phys. St. Sol. (b), 1973, vol. 55, N 2, p. 607—613.
- [4] Berger S. B., Pinch H. L. J. Phys. Chem. Sol., 1968, vol. 29, N 11, p. 2091—2099.
- [5] Эмирян Л. М., Гуревич А. Г., Шукuroв А. С., Бержанский В. Н. ФТТ, 1981, т. 23, № 10, с. 2916—2922.
- [6] Никифоров К. Г., Пасенко Л. Я., Эмирян Л. М. и др. ФТТ, 1985, т. 27, № 1, с. 229—232.
- [7] Яковлев Ю. М., Бурдин Ю. И., Шильников Ю. Р. Изв. вузов. Радиоэлектроника, 1968, т. 11, № 8, с. 834—836.
- [8] Чеботаяв Н. М., Симонова М. И., Арбузова Т. И. и др. Изв. АН СССР. Неорг. материалы, 1985, т. 21, № 9, с. 1468—1470.
- [9] Гуревич А. Г. ФТТ, 1974, т. 16, № 6, с. 1784—1786.
- [10] Hoekstra B., van Staple R. P., Voermans A. B. Phys. Rev. B, 1972, vol. 6, N 7, p. 2762—2769.
- [11] Gurevich A. G., Karpovich V. J., Bajramov A. J., Emirjan L. M. Phys. St. Sol. (b), 1975, vol. 69, N 2, p. 731—740.
- [12] Скроцкий В. Г., Курбатов Л. В. В сб.: Ферромагнитный резонанс. М.: Физматгиз, 1961. 343 с.
- [13] Никифоров К. Г., Гуревич А. Г., Радауцан С. И. и др. ФТТ, 1978, т. 20, № 6, с. 1896—1899.
- [14] Clogston A. M. Bell System Tech. J., 1955, vol. 34, N 4, p. 739—760.
- [15] Huber D. J. Sol. St. Commun., 1966, vol. 4, N 9, p. 435—437.

- [16] *Van Vleck J. H.* J. Appl. Phys., 1964, vol. 35, N 3, p. 882—891.  
[17] *Виглин Н. А., Самохвалов А. А., Солин Н. И.* ФТТ, 1984, т. 26, № 4, с. 1230—1231.  
[18] *Ferreira J. M., Coutinho-Filho M. D.* JMMM, 1986, vol. 54—57, N 3, p. 1280—1282.

Институт физики металлов  
УрО АН СССР  
Свердловск

Поступило в Редакцию  
22 октября 1987 г.  
В окончательной редакции  
15 марта 1988 г.