

Влияние наноструктурирования монокристаллического сплава $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ на перколяционный и кластерный ферромагнетизм

© Р.Б. Моргунов, А.И. Дмитриев, О.Л. Kazakova*

Институт проблем химической физики РАН,
Черноголовка, Московская обл., Россия

* National Physical Laboratory,
Teddington, UK

E-mail: morgunov20072007@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 25 августа 2009 г.)

Обнаружено, что наноструктурирование монокристаллического сплава $\text{Ge}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}$ в нанопроволоки диаметром 60 nm приводит к увеличению температуры перколяционного перехода в ферромагнитное состояние до $T_{C1} \approx 45$ К и уширению распределения температур Кюри в кластерах Ge_nMn_m $T_{C2} \approx 125\text{--}270$ К по сравнению с монокристаллическими тонкими пленками $\text{Ge}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}$, в которых $T_{C1} \approx 6$ К и $T_{C2} \approx 270$ К.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН № 27 „Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов“.

1. Введение

Тонкие пленки и нанопроволоки $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ представляют собой объект мезоскопической физики, поскольку их размеры сравнимы или меньше характерных масштабов электрических и магнитных процессов: длины фазовой релаксации носителей заряда, корреляционной магнитной длины и т.п. Это дает возможность для получения фундаментальной информации об электронно-спиновых процессах в наноструктурах.

Ранее нами были исследованы высокочастотные магнитные и электротранспортные свойства монокристаллических тонких пленок и поликристаллических нанопроволок $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ [1,2]. Было обнаружено, что наноструктурирование и ограничение размерности в нанопроволоках изменяет спектры ферромагнитного резонанса и микроволновое магнетосопротивление по сравнению с тонкими пленками [1,2]. Однако сравнение магнитных свойств тонких пленок и нанопроволок до сих пор было затруднено тем, что у них была различная степень кристалличности. Этот недостаток устранен в настоящей работе.

Предварительные эксперименты показывают, что наноструктурирование может влиять на температуру ферромагнитного упорядочения в $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$. Например, в „массивных“ образцах $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ ($x = 0.01\text{--}0.17$) наблюдаются две критические температуры ≈ 150 и ≈ 285 К, отвечающие антиферромагнитному и ферромагнитному упорядочению в различных кластерах Ge_nMn_m (Ge_3Mn_5 , $\text{Ge}_8\text{Mn}_{11}$ и т.д.) [3]. В тонких пленках $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ ($x = 0.08$) наблюдаются две надежно воспроизводимые критические температуры: $T_{C1} \approx 16$ К и $T_{C2} \approx 290$ К, отвечающие ферромагнитному упорядочению в подсистеме диспергированных ионов марганца и кластерах Ge_3Mn_5 соответственно [4]. Сообщается также, что в наноклоннах $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ ($x = 0.01\text{--}0.06$) ферромагнитное упорядочение может наблюдаться вплоть до 400 К [5]; это даже выше, чем температура Кюри всех

известных типов кластеров Ge_nMn_m . В квантовых точках $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ ($x = 0.01\text{--}0.05$) наблюдаются две критические температуры ≈ 230 и ≈ 300 К [6]. Температура T_{C1} может отвечать ферромагнитному упорядочению в подсистеме диспергированных ионов марганца. Особый интерес представляет повышение критической температуры, обусловленной перколяционным дальним порядком в подсистеме диспергированных ионов марганца. Целью настоящей работы является установление роли размерности нанообъектов в формировании магнитных свойств и температуры перколяционного перехода в ферромагнитное состояние в монокристаллических тонких пленках и нанопроволоках $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$.

2. Методика экспериментов и приготовления образцов

Тонкие ионно-имплантированные пленки $\text{Ge}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}$ толщиной 120 nm содержат кластеры Ge_3Mn_5 диаметром 7.5 nm, а также изолированные ионы марганца Mn^{2+} в узлах монокристаллического германия (рис. 1, a). Доля диспергированных ионов составляет 50% от общего количества примеси. Монокристаллические нанопроволоки $\text{Ge}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}$, синтезированные методом „сверхкритической жидкости“ [7], имели средний диаметр 60 nm и длину несколько микрометров. Примесь ионов марганца Mn^{2+} и Mn^{3+} распределена в нанопроволоке неравномерно, образуя области, обогащенные ионами марганца (рис. 1, b). Подробно методика изготовления и аттестации монокристаллических нанопроволок и тонких пленок описана в работах [7] и [8] соответственно. Измерения магнитного момента образцов проводили на СКВИД-магнитометре MPMX 5XL, Quantum Design при температурах 2–320 К в постоянном магнитном поле 1 kOe.

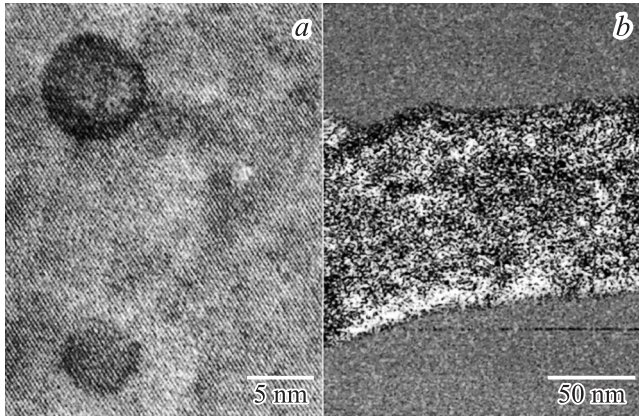


Рис. 1. Изображение тонкой пленки $\text{Ge}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}$, полученное на просвечивающем электронном микроскопе (а), и карта локального распределения марганца в нанопроволоке $\text{Ge}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}$, полученная при помощи спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (светлые участки соответствуют областям, обогащенным марганцем) (b).

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

На температурных зависимостях магнитного момента образцов видны две температуры Кюри T_{C1} и T_{C2} : в тонких пленках $T_{C1} \approx 6$ К и $T_{C2} \approx 270$ К, в нанопроволоках $T_{C1} \approx 45$ К и $T_{C2} \approx 125$ К (рис. 2). При низких температурах ($T < T_{C1}$) в тонких пленках и нанопроволоках температурная зависимость магнитного момента (рис. 3) имеет плавный („не блоховский“) ход, характерный для перколяционного ферромагнитного упорядочения в подсистеме диспергированных ионов марганца. Магнитный момент M_{disp} подсистемы диспергированных ионов марганца вносит вклад в общий магнитный момент M только при температурах $T < T_{C1}$. Вклад M_{disp} выделяли следующим образом. Экстраполировали высокотемпературную часть магнитного момента ($T > T_{C1}$, где $M_{\text{disp}} = 0$) в область низких температур и вычитали из общего момента M . Температурная зависимость магнитного момента M_{disp} в тонких пленках и нанопроволоках (рис. 3) хорошо описывается выражением, полученным в перколяционной модели [9,10]

$$M(T) \sim M(0) \left[1 - \exp \left(-L^3 n_h \ln^3 \frac{SJ}{T} \right) \right], \quad (1)$$

где $M(0)$ — магнитный момент при $T \rightarrow 0$, n_h — концентрация локализованных дырок (число открытых узлов на единицу объема), L — радиус локализации дырок (радиус сферы, охватывающей все слои связанных с центром узлов), T — температура, S — спин примесного иона марганца, J — обменный интеграл косвенного обменного взаимодействия между ближайшими примесными ионами марганца. Спрямление экспериментальной зависимости $M_{\text{disp}}(T)$ в ко-

ординатах $\ln \left(1 - \frac{M_{\text{disp}}(T)}{M_{\text{disp}}(0)} \right) - \ln^3 \left(\frac{SJ}{T} \right)$, даваемых теорией, указывает на необходимость рассмотрения низкотемпературного перехода в рамках представлений о перколяции (рис. 3). Из аппроксимации температурной зависимости магнитного момента M_{disp} выражением (1) были определены параметры $L^3 n_h$ и J . Для тонких пленок $L^3 n_h \approx 1.0 \cdot 10^{-2}$ и $J \approx 60$ К, для нанопроволок $L^3 n_h \approx 1.4 \cdot 10^{-2}$ и $J \approx 75$ К.

Наиболее вероятной причиной увеличения значений $L^3 n_h$ и J при переходе от тонких пленок к нанопроволокам представляется увеличение концентрации диспергированных ионов марганца. Также нельзя исключать усиление эффекта локализации носителей заряда при ограничении размерности в нанопроволоках.

Температура Кюри в перколяционной модели определяется выражением [9,10]

$$T_C \sim J(L^3 n_h)^{1/3} \sqrt{n_i/n_h} \exp \left(-\frac{0.86}{(L^3 n_h)^{1/3}} \right). \quad (2)$$

Оценим по формуле (2) увеличение температуры Кюри перколяционного ферромагнитного упорядочения при переходе от тонких пленок к проволокам. Если в выражении (2) принять во внимание только увеличение $L^3 n_h$ и J , то в нанопроволоках температура Кюри T_{C1} должна быть больше, чем в тонких пленках, в 1.8 раз. Из экспериментальных данных следует, что T_{C1} увеличивается в 7.5 раз, т.е. рост T_{C1} должен быть также обусловлен увеличением концентрации n_i диспергированных ионов марганца в 16 раз. Столь значительное увеличение концентрации n_i при переходе от тонких пленок к нанопроволокам может быть в случае неоднородного распределения ионов марганца в нанопроволоке, т.е. при наличии в нанопроволоках областей с локально высокой концентрацией диспергированных ионов. Такие области

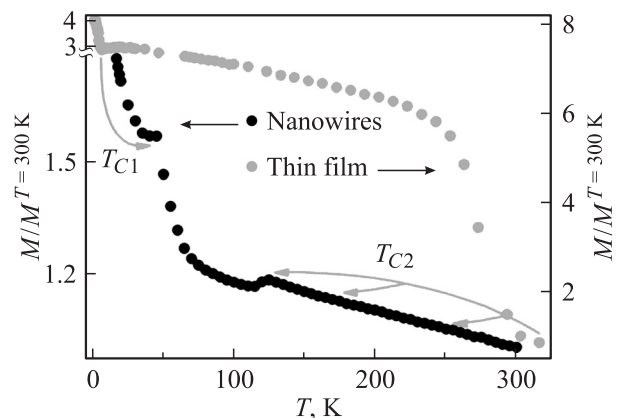


Рис. 2. Зависимости магнитного момента для тонкой пленки $\text{Ge}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}$ и нанопроволоки $\text{Ge}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}$ от температуры при ориентации магнитного поля напряженностью $H = 1$ кОе перпендикулярно плоскости пленки (параллельно оси нанопроволоки). Магнитный момент нормирован на его значение при $T = 300$ К. Стрелками показаны смещения температур Кюри T_{C1} и T_{C2} при переходе от тонкой пленки к нанопроволокам.

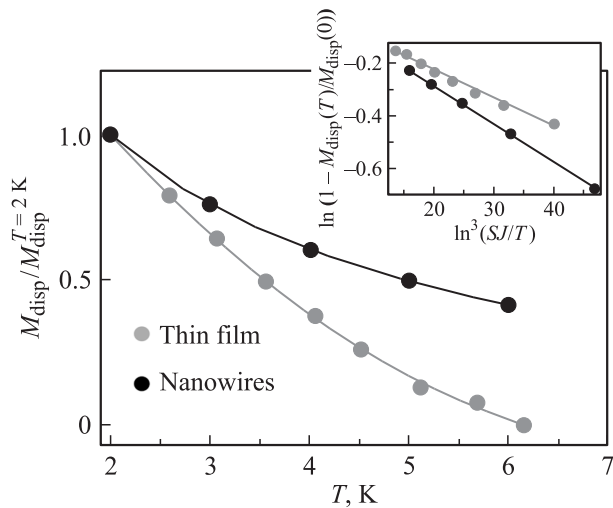


Рис. 3. Зависимости магнитного момента M_{disp} подсистемы диспергированных ионов марганца в тонкой пленке $Ge_{0.98}Mn_{0.02}$ и нанопроволоках $Ge_{0.99}Mn_{0.01}$ от температуры при ориентации магнитного поля напряженностью $H = 1$ кОе перпендикулярно плоскости пленки (параллельно оси нанопроволоки). Магнитный момент нормирован на его значение при $T = 2$ К. Сплошными линиями показана аппроксимация выражением (1). На вставке показаны те же зависимости в спрямляющих координатах. Процедура выделения вклада подсистемы диспергированных ионов марганца в полный магнитный момент описана в тексте.

с локально высокой концентрацией ионов марганца действительно были нами обнаружены в нанопроволоках. Они показаны на рис. 1, *b* в виде светлых участков. Таким образом, в нашей работе установлено, что наноструктурирование $Ge_{1-x}Mn_x$ открывает новые возможности для увеличения температуры Кюри T_{C1} перколяционного ферромагнитного упорядочения, поскольку позволяет управлять параметрами, определяющими T_{C1} .

Температура Кюри T_{C2} отвечает кластерам Ge_nMn_m . В отдельных экспериментах было установлено, что гистерезис в нанопроволоках и тонких пленках наблюдается при температурах ниже 270 К. При переходе от тонких пленок к нанопроволокам наблюдается длинный пологий участок вместо „пороговой“ зависимости, наблюдаемой в тонких пленках (рис. 2). Это может быть обусловлено разбросом размеров кластеров и соответственно температур Кюри в них. Известно, что температура Кюри наночастиц зависит от их размера, так как у приповерхностных атомов наночастиц имеется дефицит обменных связей. Это приводит к уменьшению температуры Кюри по сравнению со случаем „массивных“ образцов согласно выражению

$$T_C \sim T_C(\infty) \left[1 - \frac{3\Delta d}{d} \right], \quad (3)$$

где T_C — температура Кюри наночастицы, $T_C(\infty)$ — температура Кюри „массивной“ частицы, Δd — толщина слоя, наполовину обедненного обменными связями, d —

диаметр наночастицы [11]. Зная температуру Кюри T_{C2} в тонких пленках и нанопроволоках, а также диаметр кластеров в тонких пленках, можно оценить разброс размеров кластеров в нанопроволоках $d \approx 1.1 - 7.5$ nm. Эти значения по порядку величины согласуются с данными электронной микроскопии [8].

4. Заключение

Обнаружено, что наноструктурирование монокристаллического сплава $Ge_{1-x}Mn_x$ ведет к росту температуры Кюри перколяционного перехода и уширению распределения температур Кюри кластеров Ge_nMn_m в нанопроволоках по сравнению с тонкими пленками. Температура Кюри $T_{C1} \approx 45$ К, наблюдающаяся в нанопроволоках $Ge_{0.99}Mn_{0.01}$, соответствует точке перколяционного перехода в ферромагнитное состояние диспергированных в кристаллической решетке германия ионов марганца.

Авторы выражают благодарность за предоставленные образцы и их аттестацию J.D. Holmes, M.I. van der Meulen, L. Ottaviano. Авторы признательны инновационному центру НЦР РАН за электронно-микроскопические исследования.

Список литературы

- [1] R. Morgunov, M. Farle, M. Passacantando, L. Ottaviano, O. Kazakova. Phys. Rev. B **78**, 045 206 (2008).
- [2] O. Kazakova, R. Morgunov, J. Kulkarni, J. Holmes, L. Ottaviano. Phys. Rev. B **77**, 235 317 (2008).
- [3] S. Cho, S. Choi, S.C. Hong, Y. Kim, J. Ketterson, B.-J. Kim, Y.C. Kim, J.-H. Jung. Phys. Rev. B **66**, 03 303 (2002).
- [4] A.P. Li, J.F. Wendelken, J. Shen, L.C. Feldman, J.R. Thompson, H.H. Weitering. Phys. Rev. B **72**, 195 205 (2005).
- [5] M. Jamet, A. Barski, T. Devillers, V. Poydenot, R. Dujardin, P. Bayle-Guillemaud, J. Rothman, E. Bellet-Amalric, A. Marty, J. Cibert, R. Mattana, S. Tatarenko. Nature Mater. **5**, 653 (2006).
- [6] T. Yoon, C.J. Park, S.W. Lee. Solid-State Electron. **52**, 871 (2008).
- [7] M.I. van der Meulen, N. Petkov, M.A. Morris, O. Kazakova, X. Han, K.L. Wang, A.P. Jacob, J.D. Holmes. Nano Lett. **9**, 50 (2009).
- [8] M. Passacantando, L. Ottaviano, F.D’Orazio, F. Lucari, M. De Biase, G. Impellizzeri, F. Priolo. Phys. Rev. B **73**, 195 207 (2006).
- [9] И.Я. Коренблит, Е.Ф. Шендер. УФН **126**, 223 (1978).
- [10] S. Das Sarma, E.H. Hwang, A. Kaminski. Phys. Rev. B **67**, 155 201 (2003).
- [11] В.И. Николаев, А.М. Шпилин. ФТТ **45**, 1029 (2003).