

Особенности спектров ядерного магнитного резонанса ^{119}Sn и ^{125}Te в SnTe и $\text{SnTe}:\text{Mn}$

© В.В. Слынько, Е.И. Слынько, А.Г. Хандожко, Ю.К. Выграненко

Институт проблем материаловедения Национальной академии наук Украины, 274001 Черновцы, Украина

(Получена 13 апреля 1996 г. Принята к печати 13 января 1997 г.)

Исследованы спектры ядерного магнитного резонанса ^{119}Sn и ^{125}Te в SnTe с концентрацией дырок $p_{77} = 1.42 \cdot 10^{20} - 2.3 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ и в $\text{SnTe}:\text{Mn}$ ($N_{\text{Mn}} = 0.5$ и $5 \text{ ат}\%$, $p_{77} = 8 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$) при $T = 4.2 - 300 \text{ К}$.

В образцах SnTe с $p_{77} > 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ наблюдается значительное уширение линий ЯМР, вызванное магнитным сверхтонким взаимодействием ядерных и электронных спинов. Асимметричное уширение резонансных линий имеет место в ромбоэдрической фазе SnTe и $\text{SnTe}:\text{Mn}$.

Характер температурной зависимости ширины линии ЯМР ^{125}Te в $\text{SnTe}:\text{Mn}$ согласуется с магнитной фазовой диаграммой при $N_{\text{Mn}} = 5 \text{ ат}\%$. Образование суперпарамагнитной фазы $\text{SnTe}:\text{Mn}$ обнаруживается при $T = 20 \pm 2 \text{ К}$, ферромагнитной — при $T = 4.2 \text{ К}$.

В работе [1] исследованы спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР) ^{119}Sn в кристаллах SnTe с концентрацией дырок $p_{77} = 6 \cdot 10^{19} - 8 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Изучено влияние электронной подсистемы на сегнетоэлектрический фазовый переход (ФП), определена температура ФП $T_c = 145 \text{ К}$ при экстремально низкой концентрации дырок $p_{77} = 6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

В настоящей работе изучается влияние электронной и магнитной подсистем кристаллов $\text{SnTe}:\text{Mn}$ на спектры ЯМР. С этой целью исследована динамика формы и ширины линий ЯМР ^{119}Sn и ^{125}Te (а также сдвиг Найта) в зависимости от концентрации p в SnTe ; измерены спектры ЯМР и магнитная восприимчивость $\text{SnTe}:\text{Mn}$ с различной концентрацией примеси. На основании полученных результатов анализируется состояние примесной системы $\text{SnTe}:\text{Mn}$.

Методика эксперимента

Измерение резонансных спектров проводилось на спектрометре ЯМР с датчиком индукционного типа на частоте резонанса 13.495 МГц . Для детектирования сигнала применялась стандартная методика с использованием дифференциального прохождения и цифровым усреднением сигналов [1].

Кристаллы SnTe были выращены методом Бриджмена. Концентрация дырок в них ($p_{77} = 1/eR_{77}$) обычно составляла $(7-8) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Это связано с особенностями фазовой диаграммы — отклонением равновесного состава SnTe от стехиометрии в сторону избытка Te . Поэтому p определяется количеством электрически активных вакансий олова [2].

Для получения образцов в широком диапазоне $p_{77} = 1.42 \cdot 10^{20} - 2.3 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ исходный материал (монокристаллические и порошковые образцы) подвергались изотермическому отжигу в насыщенных парах компонентов при разных температурах в течение $240-600 \text{ ч}$ [2]. Проведенные рентгенографические исследования при $T = 300 \text{ К}$ показали, что отжиг не

изменяет кубической структуры SnTe , но, согласно [3], способствует более равномерному распределению свободных носителей в образце.

Легированный материал получен путем добавления Mn в шихту.

Для исследования ЯМР использовались порошковые образцы объемом 0.25 см^3 с размером зерен $50-100 \text{ мкм}$. Нами не обнаружено заметного влияния размеров зерен на резонансные спектры. Магнитная восприимчивость измерена методом Фарадея на монокристаллах $\text{SnTe}:\text{Mn}$.

Экспериментальные результаты

Спектры ЯМР ^{119}Sn и ^{125}Te в SnTe

Исследованы спектры ЯМР ядер олова и теллура в образцах SnTe с $p_{77} = 1.42 \cdot 10^{20} - 2.3 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ в интервале температур $T = 4.2 - 300 \text{ К}$. Ширина линий определялась на полувысоте кривой резонансного поглощения.

Поскольку SnTe является низкотемпературным сегнетоэлектриком, концентрационные зависимости ширины резонансных линий ^{119}Sn и ^{125}Te ($\Delta B = f(p)$) измерены при $T = 300 \text{ К}$. С повышением p линии уширяются, особенно значительно для ^{119}Sn (рис. 1). Форма линий близка к гауссовой при $p_{77} < 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, что определено по отношению второго момента к четвертому.

Ширина линий ЯМР, Гс

$p_{77}, \text{ см}^{-3}$	Тип линии	$T, \text{ К}$		
		300	77	4.2
$1.42 \cdot 10^{20}$	^{119}Sn	8.5	9.8	11.5
	^{125}Te	2.5	4.5	6.0
$1.0 \cdot 10^{21}$	^{119}Sn	17.0	10.0	19.5
	^{125}Te	4.0	6.8	7.5
$2.3 \cdot 10^{21}$	^{119}Sn	31.0	33.0	34.0
	^{125}Te	9.0	11.6	13.4

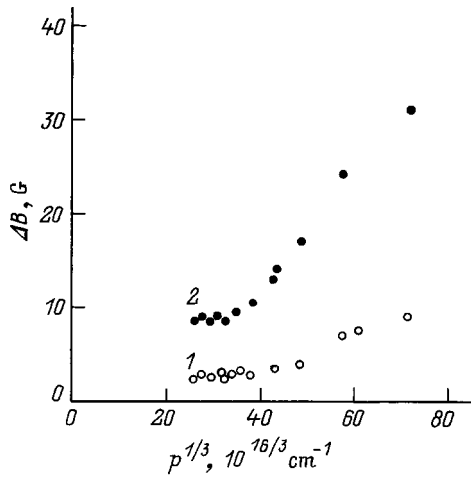


Рис. 1. Зависимость ширины резонансных линий ^{119}Sn (2) и ^{125}Te (1) от концентрации дырок при $T = 300\text{ K}$.

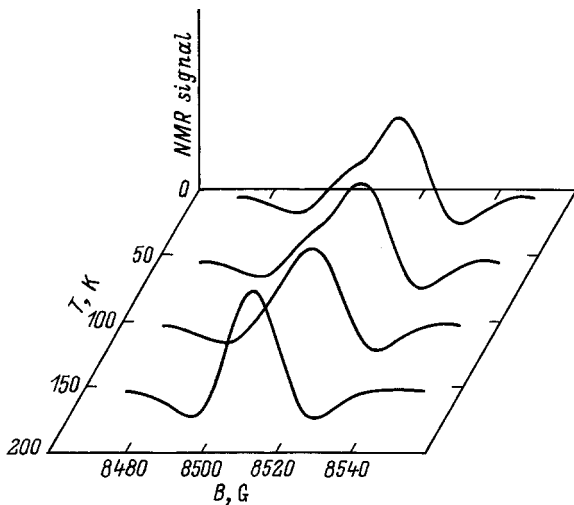


Рис. 2. Преобразование формы линий ЯМР ^{119}Te в образце SnTe с $p_{77} = 2 \cdot 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ при изменении температуры.

При более высоких p форма линий заметно отклоняется от гауссовой. При ярко выраженной концентрационной зависимости наблюдается слабая температурная зависимость ширины линии (см. таблицу).

В образцах SnTe с $p_{77} < 8 \cdot 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ обнаружено асимметричное уширение линий ЯМР в области низких температур. Температура T_c , при которой асимметрия исчезает, зависит от концентрации p . На рис. 2 представлено преобразование формы линий ЯМР ^{119}Sn в образце с $p_{77} = 2 \cdot 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ (для лучшего выявления особенностей линий записывались вторые производные сигнала ЯМР). Видно, что при $T < 100\text{ K}$ наряду со сдвигом максимума имеет место асимметричное уширение линий. Отмеченные особенности в преобразовании резонансных линий носили менее выраженный характер на ^{125}Te . Согласно [4], симметрия низкотемпературной фазы SnTe ($T < 150\text{ K}$) зависит от концентрации p .

В образцах с $p < 5 \cdot 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ (здесь $p = 0.6 \cdot p_{77}$) при температуре T_c , увеличивающейся с понижением p , происходит сегнетоэлектрический ФП и образуется ромбоэдрическая фаза SnTe . Так, $T_c = 98$ и $\sim 150\text{ K}$ при $p = 8 \cdot 10^{19}$ и $4 \cdot 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ соответственно.

Из вышесказанного следует, что асимметричное уширение линий ЯМР ^{119}Sn и ^{125}Te характерно для области концентраций и температур, соответствующих ромбоэдрической фазе SnTe . Этот вывод подтверждается следующим. В образцах SnTe с $p_{77} \geq 8 \cdot 10^{20}\text{ cm}^{-3}$, в которых сохраняется кубическая структура вплоть до самых низких температур [4], резонансные линии обоих ядер симметрично уширены в интервале $T = 4.2\text{--}300\text{ K}$. Анализ формы линий с помощью ЭВМ показывает, что они могут быть представлены суммой двух линий, близких к гауссовой форме, примерно равной амплитуды.

Спектры ЯМР ^{119}Sn и ^{125}Te в SnTe:Mn и магнитная восприимчивость

Спектры ЯМР изучались на образцах SnTe:Mn с концентрацией примеси $N_{\text{Mn}} = 0.5$ и 5 ат\% и $p_{77} = 8 \cdot 10^{20}\text{ cm}^{-3}$, структура которых остается кубической во всем температурном интервале $4.2\text{--}300\text{ K}$. Тем самым мы исключаем возможность асимметричного уширения линий, связанного с сегнетоэлектрической фазой SnTe .

Введение примеси Mn не изменяет концентрацию дырок в SnTe , однако существенно влияет на форму и ширину резонансных линий. При $N_{\text{Mn}} = 0.5\text{ ат\%}$ резонансное

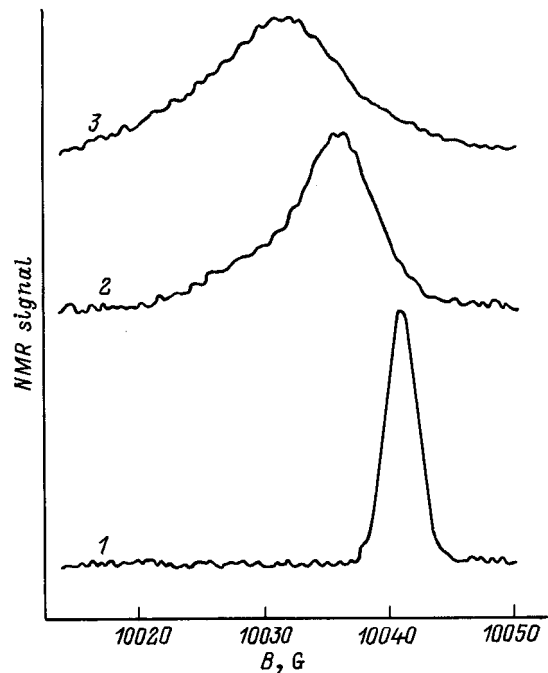


Рис. 3. Динамика формы резонансных линий ЯМР ^{125}Te в SnTe:Mn в зависимости от концентрации примеси N_{Mn} при $T = 300\text{ K}$: 1 — нелегированный SnTe ; 2, 3 — $N_{\text{Mn}} = 0.5$ и 5 ат\% соответственно.

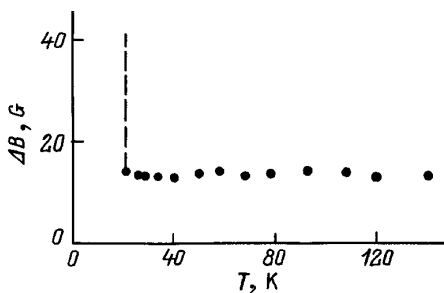


Рис. 4. Зависимость ширины линий ЯМР ^{125}Te от температуры при $N_{\text{Mn}} = 5 \text{ ат\%}$, $p_{77} = 8 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

поглощение наблюдается на обоих ядрах. При легировании марганцем в количестве $N_{\text{Mn}} = 5 \text{ ат\%}$ ширина линии ЯМР ^{119}Sn превышает 150 Гс и становится трудно обнаружимой методами непрерывного прохождения. В связи с этим динамика формы линий в зависимости от N_{Mn} приведена только для ядер ^{125}Te (рис. 3).

На рис. 4 представлена температурная зависимость ширины линий ЯМР ^{125}Te при $N_{\text{Mn}} = 5 \text{ ат\%}$. Понижение температуры от 300 до 22 К не вызывает заметного изменения формы и ширины линий. Однако при $T = 20 \pm 2 \text{ К}$ линия скачкообразно уширяется и при дальнейшем понижении T до 4.2 К резонансное поглощение не обнаруживается.

Для получения дополнительной информации о состоянии примесной системы в $\text{SnTe}:\text{Mn}$ проведены измерения магнитной восприимчивости образцов с $N_{\text{Mn}} = 0.5, 5$ и 10 ат\% и $p_{77} = 8 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

С ростом N_{Mn} парамагнитная составляющая восприимчивости увеличивается, и зависимость $\chi_p^{-1}(T)$ удовлетворяет закону Кюри–Вейсса (рис. 5). Поскольку ионы Mn^{2+} находятся в S -состоянии, выполнение закона Кюри–Вейсса свидетельствует о наличии обменного взаимодействия между ними. При $N_{\text{Mn}} = 0.5$ и 5 ат\%

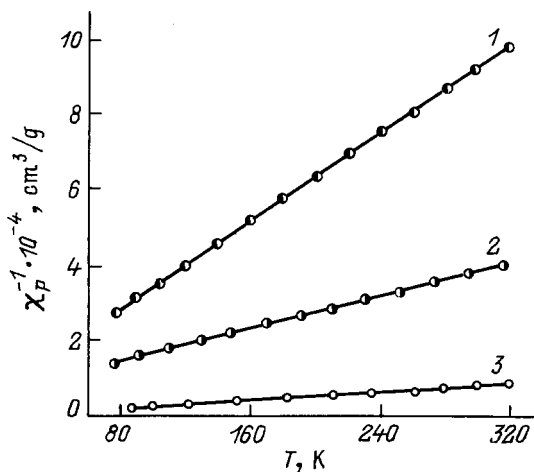


Рис. 5. Температурные зависимости парамагнитной восприимчивости χ_p образцов $\text{SnTe}:\text{Mn}$ при N_{Mn} , ат%: 1 — 0.5, 2 — 5, 3 — 10.

характеристическая температура $\theta = -20$ и -54 К соответственно, т.е. обменное взаимодействие является антиферромагнитным (рис. 5, кривые 1 и 2). При $N_{\text{Mn}} = 10 \text{ ат\%}$ $\theta = +29 \text{ К}$, что указывает на ферромагнитное взаимодействие. Наблюдается не только немонотонное изменение θ с увеличением N_{Mn} в SnTe (как это было в $\text{PbTe}:\text{Mn}$ и $\text{PbTe}:\text{Eu}$ [5]), но и смена механизмов обменного взаимодействия.

Обсуждение результатов

Спектры ЯМР в твердых телах в большинстве случаев представляют собой уширенные линии гауссовой формы благодаря диполь–дипольному взаимодействию ядерных моментов. Индуцированное на ядрах дополнительное локальное магнитное поле вызывает уширение резонансных линий, но ввиду его малости не влияет на частоту резонанса. На форму спектров влияют также электрические и магнитные взаимодействия ядер с его окружением [6,7].

В вырожденном SnTe , с учетом нулевых квадрупольных моментов у ядер ^{119}Sn и ^{125}Te , определяющими будут магнитные электронно-ядерные взаимодействия. С целью их обнаружения проведены измерения резонансных полей на ^{119}Sn и ^{125}Te в зависимости от концентрации дырок (рис. 6). Резонансное поле на ядрах является полным полевым сдвигом, состоящим из химического (S_c) и найтовского (S_K) сдвигов. Поскольку химический сдвиг не является функцией концентрации дырок, можно считать, что приведенные кривые отражают характер концентрационной зависимости сдвига Найта. Стрелки на рисунке указывают значения S_c для соответствующих ядер, полученных, согласно [3], экстраполяцией экспериментальных зависимостей к нулевым концентрациям дырок.

Из рис. 6 следует, что при $p_{77} > 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ на обоих ядрах имеются положительные S_K (смещение резонансного поля в сторону меньших значений), увеличивающиеся с ростом p . Параллельно наблюдается симметричное уширение линий ЯМР (рис. 1), которое значительно превосходит чисто дипольное уширение. При этом S_K , как и ΔB , больше для ^{119}Sn , чем для ^{125}Te .

Обнаруженные S_K свидетельствуют о магнитном сверхтонком взаимодействии ядерных и электронных спинов. Созданное этим взаимодействием дополнительное магнитное поле на ядрах (параллельное внешнему, так как $S_K > 0$) вызывает не только уширение линий, но и сдвиг резонансной частоты.

Сравнив рис. 1 и 6, можно заметить идентичность в характере концентрационных зависимостей ΔB и S_K для ^{119}Sn (или ^{125}Te). Это означает, что между ΔB и S_K существует взаимосвязь. Для проверки такого утверждения построена зависимость $\Delta B = f(S_K)$ для ядер ^{119}Sn в концентрационном интервале $p_{77} = 4 \cdot 10^{20} - 2 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$. Установлено, что она является линейной и описывается

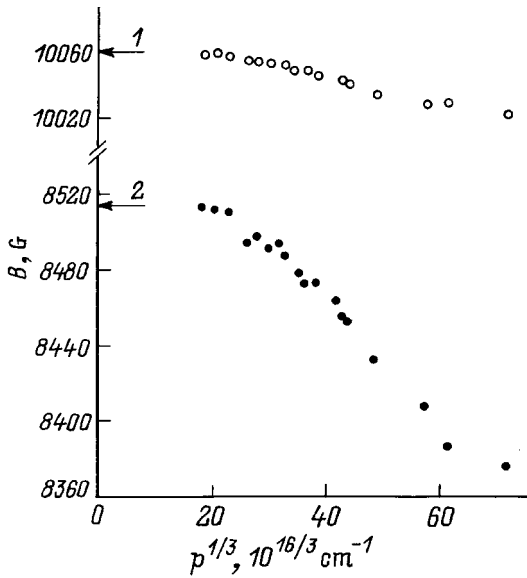


Рис. 6. Концентрационные зависимости резонансного поля на ядрах ^{119}Sn (2) и ^{125}Te (1) при фиксированной частоте резонанса 13.495 МГц (стрелки указывают значения химических сдвигов) при $T = 300$ К.

выражением

$$\Delta B = \Delta B_0 + c \cdot S_K, \quad (1)$$

где $\Delta B_0 = 1.5$ Гс — ширина линии, полученная экстраполяцией экспериментальной кривой к нулевому S_K ; $c = 0.22$ — угловой коэффициент. Впервые линейная зависимость между ΔB и S_K получена на ^{207}Pb в PbTe p -типа [3].

Таким образом, можно заключить, что слабая температурная зависимость ширины линии (см. таблицу) отражает характер зависимости S_K от температуры для вырожденного материала [3,8].

Перейдем к обсуждению результатов, полученных на образцах $\text{SnTe}:\text{Mn}$. Парамагнитные ионы Mn^{2+} значительно увеличивают эффективное магнитное поле H_e на ядрах. Это приводит к уширению резонансных линий, особенно значительно для ^{119}Sn . Так, ширина линии ^{119}Sn примерно в 10 раз больше, чем для ^{125}Te при $N_{\text{Mn}} = 5$ ат%. Существенное различие в величинах H_e на этих ядрах, очевидно, является причиной асимметричного уширения линий ЯМР в $\text{SnTe}:\text{Mn}$. (рис. 3).

Приведенные зависимости $\chi_p^{-1}(T)$ и $\Delta B = f(T)$ (рис. 3 и 4) согласуются между собой и вписываются в магнитную фазовую диаграмму системы $\text{SnTe}:\text{Mn}$ (рис. 1 работы [9]).

Согласно [9], обменное взаимодействие между ионами Mn осуществляется посредством дырок (механизм Рудермана–Киттеля–Касуйя–Иосиды). В зависимости от N_{Mn} в SnTe данный механизм приводит к анти- или ферромагнитному взаимодействию примесных ионов (рис. 5).

Зависимости $\chi_p^{-1}(T)$ подчиняются закону Кюри–Вейсса:

$$\chi_p = \frac{N_{\text{Mn}} \cdot \mu_e^2}{3k(T - \theta)}, \quad (2)$$

где μ_e — эффективный магнитный момент ионов Mn . Это означает, что в области $\text{SnTe}:\text{Mn}$ с $N_{\text{Mn}} = 0.5, 5$ и 10 ат% нет областей с дальним магнитным порядком в интервале $T = 77\text{--}300$ К. Аналогичный вывод следует из зависимости $\Delta B = f(T)$ (рис. 4). Независимость ΔB от T в диапазоне 22–300 К свидетельствует о том, что на ^{125}Te поле H_e не меняется вплоть до 22 К. Скачкообразное уширение линий при $T = 20 \pm 2$ К отражает изменение в состоянии примесной системы $\text{SnTe}:\text{Mn}$ и связанное с ним резкое увеличение μ_e (и, следовательно, H_e).

Этот факт объясним в рамках магнитной фазовой диаграммы [9], согласно которой при указанной T и $N_{\text{Mn}} = 5$ ат% наблюдается суперпарамагнитная фаза $\text{SnTe}:\text{Mn}$. Значительное увеличение μ_e в суперпарамагнитной фазе обусловлено образованием вокруг каждого иона Mn ферромагнитного облака благодаря спиновой поляризации свободных носителей. В области $T < 22$ К наблюдение резонанса затруднено из-за сильного уширения линий.

Исчезновение сигнала ЯМР при 4.2 К приходится на ферромагнитную фазу $\text{SnTe}:\text{Mn}$, которая образуется в результате перекрытия ферромагнитных облаков [9].

Необходимо отметить, что наши результаты опровергают выводы работы [10], согласно которым ΔB является линейной функцией N_{Mn} и обратной от T . Для проверки такого утверждения мы построили зависимость $\Delta B = f(T)$ по данным [10] для ^{125}Te при $N_{\text{Mn}} = 0.5$ ат% (значения ΔB при $N_{\text{Mn}} = 5$ ат% указаны только для $T = 330$ и 77 К). Как и следовало ожидать, закон Кюри не выполняется: наблюдается сильное уширение линий при $T = 4.2$ К. К тому же, в противоположность [10], мы не обнаружили изменения ширины линий ЯМР ^{125}Te в интервале 77–300 К при $N_{\text{Mn}} = 5$ ат%.

На основании проведенных исследований можно заключить следующее. Уширение линий ЯМР ^{119}Sn и ^{125}Te в SnTe вызвано магнитным сверхтонким взаимодействием ядерных и электронных спинов; при $p_{77} > 2 \cdot 10^{20}$ см $^{-3}$ форма линий заметно отклоняется от гауссовой. Асимметричное уширение линий обнаружено в ромбоэдрической фазе SnTe . Характер температурной зависимости $\Delta B = f(T)$ для ^{125}Te в $\text{SnTe}:\text{Mn}$ с $N_{\text{Mn}} = 5$ ат% отражает существование суперпарамагнитной фазы при $T = 20 \pm 2$ К, ферромагнитной — при $T = 4.2$ К. Асимметричное уширение резонансных линий в $\text{SnTe}:\text{Mn}$ обусловлено различием в H_e на ядрах ^{125}Te и ^{119}Sn .

Список литературы

- [1] Е.И. Слынько, А.Г. Хандожко, С.Д. Летюченко, А.И. Копыл. Изв. АН СССР. Сер. физ., **51**, 2136 (1987).
- [2] R.F. Brebrick. J. Electron. Mater., **6**, 659 (1977).

- [3] S.D. Senturia, A.C. Smith, C.R. Newes, J.A. Hofmann, P.L. Sagalyn. Phys. Rev. B, **1**, 4045 (1970).
- [4] О.Е. Квятковский. ФТТ, **32**, 2862 (1990).
- [5] *Физика и материаловедение полупроводников с глубокими уровнями*, под ред. В.И. Фистуля (М., Металлургия, 1987) гл. 3, с. 56.
- [6] Ж. Винтер. *Магнитный резонанс в металлах* (М., Мир, 1976).
- [7] М.Л. Афанасьев, Э.П. Зеер, Ю.Г. Кубарев. *Магнитный резонанс и электронно-ядерные взаимодействия в кристаллах* (Новосибирск, Наука, 1983).
- [8] Lee Kenneth, J. Liesegang, P.B.P. Phipps. Phys. Rev., **161**, 322 (1967).
- [9] A. Mauger, M. Escorne. Phys. Rev. B. **35**, 1902 (1987).
- [10] B. Perrin, F.T. Hedgcock. Can. J. Phys., **60**, 1783 (1982).

Редактор В.В. Чалдышев

Peculiarities of the nuclear magnetic resonance spectra of ^{119}Sn and ^{125}Te in SnTe and $\text{SnTe}:\text{Mn}$

V.V. Slynko, E.I. Slynko, A.G. Handozhko, Y.K. Vigranenko

Institute of Material Sciences Problems,
National Academy of Sciences of Ukraine,
Chernovtsy department,
274001 Chernovtsy, Ukraine

Abstract We have investigated ^{119}Sn and ^{125}Te NMR spectra in SnTe with hole concentration $p_{77} = 1.42 \cdot 10^{20} - 2.3 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ and in $\text{SnTe}:\text{Mn}$ ($N_{\text{Mn}} = 0.5$ and 5 at% and $p_{77} = 8 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) at $T = 4.2 - 300 \text{ K}$.

Considerable broadening of the NMR lines is observed in the SnTe samples with $p_{77} > 2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, that is caused by magnetic superfine interaction of nuclear and electronic spins. Asymmetrical broadening of the resonance lines takes place in the rhombohedral phase of SnTe and $\text{SnTe}:\text{Mn}$.

The character of temperature dependence of the ^{125}Te NMR line width in $\text{SnTe}:\text{Mn}$ conforms with the magnetic phase diagram of $\text{SnTe}:\text{Mn}$ at $N_{\text{Mn}} = 5$ at%. The formation of the superparamagnetic phase of $\text{SnTe}:\text{Mn}$ is discovered at $T = 20 \pm 2 \text{ K}$, the ferromagnetic one — at $T = 4.2 \text{ K}$.