

Электронный парамагнитный резонанс соединений $Cd_{1-x}Mn_xTe$ и $Zn_{1-x}Mn_xTe$

© Я. Партыка, П.В. Жуковский, П. Венгерэк, А. Родзик, Ю.В. Сидоренко*, Ю.А. Шостака*

Люблинский технический университет,
20-618 Люблин, Польша

* Белорусский государственный университет,
220050 Минск, Белоруссия

(Получена 14 мая 2002 г. Принята к печати 3 июня 2002 г.)

Методом электронного парамагнитного резонанса исследованы полумагнитные соединения $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ($0 < x < 0.7$) и $Zn_{1-x}Mn_xTe$ ($0 < x < 0.53$) при температурах 77 и 300 К. Обнаружено, что в $Zn_{1-x}Mn_xTe$ существуют 2 типа парамагнитных центров, один из которых связывается с ионами Mn^{2+} , а второй — с дефектами структуры кристаллов.

1. Введение

Соединения $A^{II}MnB^{VI}$ относятся к числу разбавленных магнитных полупроводников, в которых магнитные ионы Mn^{2+} случайным образом размещаются в полупроводниковой матрице $A^{II}B^{VI}$, замещая ионы II группы [1]. Тройная природа этих соединений дает возможность изменять параметры структуры, а следовательно, и свойства за счет изменения концентрации переходного металла. Число их интересных свойств, особенно магнитных и оптических, определяет их применение в микро- и оптоэлектронике.

Соединения $A^{II}B^{VI}$ характеризуются смешанной ионной и ковалентной связью [1]. Независимо от природы связи спины электронов, осуществляющих связь, спарены, и суммарный спин электронов равен нулю. Поэтому совершенное соединение $A^{II}B^{VI}$, свободное от дефектов, является диамагнитным. Введение третьей магнитной компоненты определяет парамагнетизм данных материалов. Присутствие локализованных магнитных ионов в этих соединениях приводит к особым спин-спиновым взаимодействиям между sp -зонными электронами и d -электронами, связанными с ионами Mn^{2+} , а следовательно, к очень большому зеемановскому расщеплению электронных уровней, зонных и примесных, а также внутриионных, между d -электронами Mn. Следствием этого является значительное уширение линии поглощения электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) с ростом концентрации Mn.

Исследование магнитных свойств соединений $Cd_{1-x}Mn_xTe$ и $Zn_{1-x}Mn_xTe$ уже проводилось методом ЭПР. Для соединения $Cd_{1-x}Mn_xTe$ наблюдалась одиночная бесструктурная линия, ширина которой увеличивалась с ростом концентрации переходного металла и понижением температуры. Это обусловлено спин-спиновым взаимодействием и увеличением внутренних полей [2,3]. В спектрах ЭПР $Zn_{1-x}Mn_xTe$ при малых концентрациях Mn наблюдается одиночная линия [4], а при высоких концентрациях Mn наблюдалось 2 линии — широкая и наложенная на нее узкая линия [5].

Для соединений $Zn_{1-x}Mn_xTe$ различные методики исследования показывают аномалии в области малых концентраций Mn. Например, в спектрах катодolumинесценции линия, связанная с переходом зона проводимости–валентная зона, начинает изменять свое положение только при $x > 0.1$ [16].

Исследования, проведенные в работах [7,8], позволили установить, что в материалах $Cd_{1-x}Mn_xTe$ и $Zn_{1-x}Mn_xTe$ в большой концентрации существуют дефекты, которые влияют на макроскопические параметры кристалла, такие как диэлектрическая проницаемость и ширина запрещенной зоны.

Присутствие в кристаллах дефектов создает нерегулярность в их окружении. Эта нерегулярность может изменить спаривание спинов связывающих электронов и тем самым привести к появлению парамагнитных свойств дефектного кристалла.

Цель настоящей работы заключалась в определении влияния дефектной подсистемы на парамагнитные свойства соединений $Cd_{1-x}Mn_xTe$ и $Zn_{1-x}Mn_xTe$.

Исследование спектров ЭПР соединений $Cd_{1-x}Mn_xTe$ и $Zn_{1-x}Mn_xTe$ проводилось спектрометром Varian на микроволновой частоте 9.3 ГГц с частотой модуляции магнитного поля 100 кГц. Измерения проводились на монокристаллических образцах, выращенных методом Бриджмена в диапазоне концентраций для $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ($0 < x < 0.7$) и $Zn_{1-x}Mn_xTe$ ($0 < x < 0.53$) при температурах 77 и 300 К. Регистрировалась первая производная линии поглощения ЭПР. Поглощенная энергия пропорциональна полному числу неспаренных электронов в исследуемом образце. Число парамагнитных электронов рассчитывалось из сравнения спектров ЭПР исследуемого и эталонного образцов.

Ширина линии резонанса ΔH определялась как расстояние между значениями магнитного поля, в которых первая производная линии поглощения достигает минимальной и максимальной величины.

Величина g -фактора определялась из сравнения значения индукции магнитного поля H_0 , соответствующего

Параметры линий электронного парамагнитного резонанса $Cd_{1-x}Mn_xTe$, измеренных при температурах 77 и 300 К

№ образца	x	ΔH , Гс (300 К)		ΔH , Гс (77 К)	
		широкая	узкая	широкая	узкая
1	0.15	240	Не наблюдается	350	Не наблюдается
2	0.2	310	Не наблюдается	520	Не наблюдается
3	0.30	660	Не наблюдается	2100	215
4	0.50	1410	Не наблюдается	4975	525
5	0.51	1320	160	4425	250
6	0.52	1320	Не наблюдается	Измерения не проводились	
7	0.7	2150	180	Измерения не проводились	
8	0.7	2390	Не наблюдается	6325	600
9	0.7	2275	165	Измерения не проводились	
10	0.7	2300	Не наблюдается	Измерения не проводились	

максимуму линии поглощения, со спектром эталонного образца $MgO:Mn$. Регистрация спектров образца и эталона проводилась одновременно.

2. Результаты и обсуждение

2.1. Соединение $Cd_{1-x}Mn_xTe$

Измеренные нами спектры ЭПР образцов $Cd_{1-x}Mn_xTe$ характеризуются широкой линией во всем исследованном диапазоне температур и концентраций, которая связывается со спиновыми взаимодействиями между ионами Mn. В некоторых образцах в области концентраций $x \geq 0.3$ появляется узкая спектральная линия, которая накладывается на широкую линию поглощения ЭПР (далее будем называть широкая и узкая линии), см. рис. 1. Эта вторая линия появляется при положении, соответствующем $g \approx 2$. Узкая линия полностью отделяется от широкой в образцах с высокой концентрацией Mn ($x \geq 0.5$) и при низких температурах. Необходимо отметить, что узкая линия нерегулярно появляется в образцах с одинаковой или близкой концентрацией ионов переходного металла (см. таблицу). Как видно из таблицы, узкая линия регистрируется при комнатной температуре в одном из трех образцов с концентрацией атомов Mn около 0.50 и в двух из четырех образцов с концентрацией 0.70. Узкая линия регистрируется также в образцах № 3 ($x = 0.30$), № 4 ($x = 0.50$) и № 8 ($x = 0.70$) при температуре 77 К, когда ширина линии ионов Mn^{2+} значительно увеличивается по сравнению с комнатной температурой. Это означает, что концентрация центров, обуславливающих узкую линию в этих образцах, значительно меньше, чем в образцах № 5 ($x = 0.51$) и № 7, № 9 ($x = 0.70$), в которых узкая линия видна и при комнатной температуре.

Из сравнения параметров ΔH (ширина линии) и I (амплитуда), измеренных для узкой и широкой линий резонанса, видно, что в образце $Cd_{1-x}Mn_xTe$ при $x = 0.30$

содержание парамагнитных центров, определяющих широкую линию ионов Mn^{2+} , намного больше, чем центров другого типа, приводящих к появлению узкой линии. Например, для $x = 0.30$ при 77 К значения амплитуд двух линий практически совпадают, а ширины линий резонанса существенно различаются и составляют соответственно 2100 и 215 Гс. Это означает, что концентрация неспаренных электронов взаимодействующих ионов Mn^{2+} примерно в 100 раз больше, чем концентрация центров, приводящих к появлению узкой линии поглощения, т.е. концентрация этих центров составляла около 0.003.

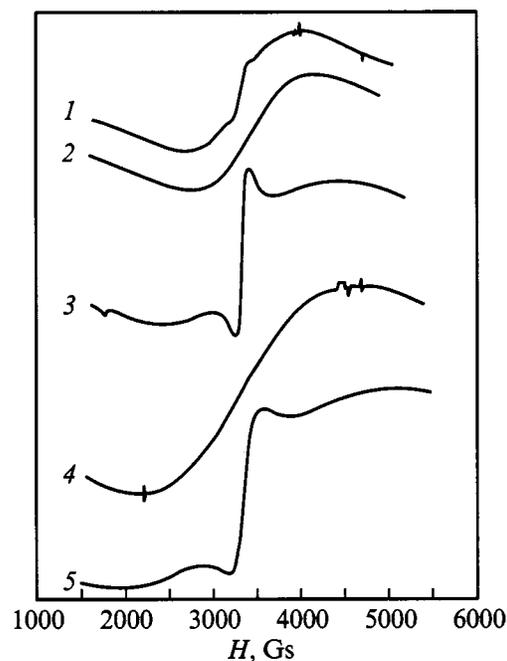


Рис. 1. Спектры ЭПР соединений: $Cd_{1-x}Mn_xTe$, 1 — образец № 5 ($x = 0.51$), 2 — образец № 6 ($x = 0.52$), 3 — образец № 7 ($x = 0.7$), 4 — образец № 8 ($x = 0.7$); $Zn_{1-x}Mn_xTe$, 5 — образец с $x = 0.7$.

В работе [5] для объяснения второй, узкой линии в материалах $Zn_{1-x}Mn_xTe$ предложена кластерная модель, согласно которой в силу флуктуаций концентрации Mn возникают два типа кластеров — больших размеров с концентрацией Mn, близкой к x , и малых — с низкой концентрацией Mn. С первыми связана широкая линия ЭПР, а со вторыми — узкая. Эта же модель может быть применена и к исследованным нами материалам $Cd_{1-x}Mn_xTe$. Нерегулярное появление узкой линии и изменение ее интенсивности в образцах $Cd_{1-x}Mn_xTe$ с одинаковой или близкой концентрацией Mn свидетельствует, по нашему мнению, о том, что малые кластеры вызваны не только статистическими флуктуациями концентрации, что привело бы к наблюдению узкой линии во всех образцах с $x = 0.20$. Отсутствие этой линии в некоторых образцах с $x = 0.5$ может быть обусловлено выравниванием в них статистических флуктуаций в процессе роста кристаллов. Таким образом, отсутствие узкой линии ЭПР может свидетельствовать о более высокой однородности этих образцов.

2.2. Соединение $Zn_{1-x}Mn_xTe$

Образцы $Zn_{1-x}Mn_xTe$, как и $Cd_{1-x}Mn_xTe$, характеризуются широкой линией во всем исследованном диапазоне температур и концентраций. При $x > 0.20$ в $Zn_{1-x}Mn_xTe$ появляется вторая, узкая линия, которая накладывается на широкую (см. рис. 1).

На рис. 2, 3 представлены следующие параметры, определенных нами из ЭПР спектров: g -фактор, ширина линии резонанса ΔH и относительная концентрация парамагнитных электронов N как функции концентрации атомов Mn в исследуемых образцах $Zn_{1-x}Mn_xTe$. Исследования спектров ЭПР $Zn_{1-x}Mn_xTe$ проводились и другими авторами, и их результаты можно найти в работах [4,5]. Наша работа отличается от вышеупомянутых исследований в трех аспектах: во-первых, проведены исследования для большого числа образцов, содержащих различные концентрации атомов Mn; во-вторых, с большей точностью определены значения g -фактора; в-третьих, определены относительные концентрации парамагнитных электронов в исследованных образцах. В работах [4,5] значения ΔH определены с точностью, близкой к нашей. Они представлены на рис. 3 вместе со значениями, полученными нами. Из рисунка видно, что значения ΔH для четырех концентраций x , приведенных в [4], и для двух концентраций x из [5] согласуются с зависимостью $\Delta H(x)$, наблюдаемой нами.

Из рис. 2, 3 следует, что для соединения $Zn_{1-x}Mn_xTe$ можно выделить 2 области изменения спектров ЭПР в зависимости от концентрации Mn. К первой области можно отнести образцы с содержанием атомов Mn $x < 0.1$. Для этой группы основные параметры сигнала ЭПР практически не зависят от концентрации атомов Mn. Для образцов с $x = 0.1$ g -фактор, ΔH и концентрация парамагнитных электронов N существенно изменяются вместе с ростом x . Ключом к пониманию пробле-

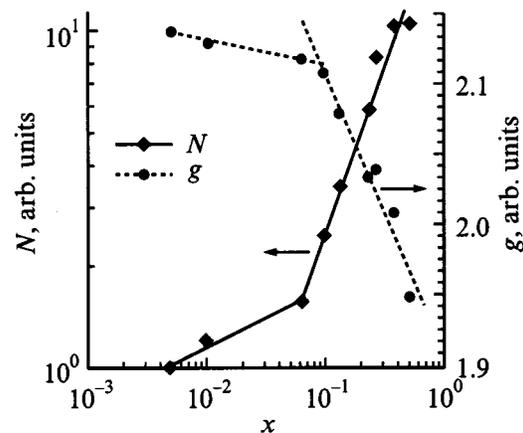


Рис. 2. Значения g -фактора широкой линии и относительной концентрации парамагнитных центров N в спектрах ЭПР соединений $Zn_{1-x}Mn_xTe$ в зависимости от концентрации атомов марганца x ; температура измерения $T = 300$ К.

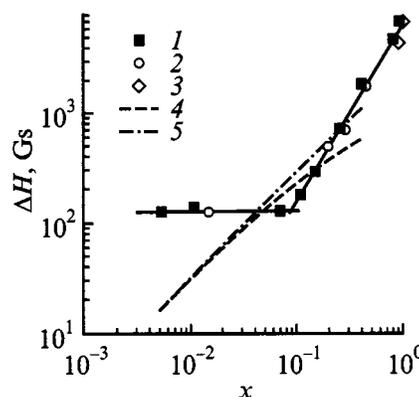


Рис. 3. Ширина линии поглощения ЭПР ΔH в соединении $Zn_{1-x}Mn_xTe$ в зависимости от концентрации атомов марганца x ; температура измерения $T = 300$ К. 1 — экспериментальные результаты, полученные нами; 2 — результаты [4]; 3 — результаты [5]; 4 — ΔH_∞ согласно формуле (5); 5 — ΔH согласно формуле (6).

мы парамагнетизма соединений $Zn_{1-x}Mn_xTe$ является наблюдаемый нами факт, что основные характеристики этого явления в области концентраций Mn $x < 0.1$ практически не зависят от содержания атомов переходного металла. Как видно из рис. 2, для концентраций $x \geq 0.1$ число неспаренных электронов линейно растет вместе с ростом концентрации Mn. Это можно легко объяснить, если принять во внимание, что Mn в соединениях $Zn_{1-x}Mn_xTe$ находится в форме ионов Mn^{2+} . Каждый такой ион содержит парамагнитный электрон, который участвует в ЭПР поглощении. При концентрациях Mn $x < 0.1$ (рис. 2) концентрация парамагнитных электронов значительно превосходит концентрацию ионов Mn^{2+} . Это означает, что при $x < 0.1$ в соединении $Zn_{1-x}Mn_xTe$ помимо ионов Mn^{2+} существуют парамагнитные центры, не связанные с ионами Mn.

Ширина резонансной линии, связанной с ионами Mn^{2+} , существенно зависит от температуры образца T и от содержания Mn в образце. В этом случае температурная зависимость может быть записана в виде [4]

$$\Delta H = \Delta H_{\infty}(1 + \Theta/T), \quad (1)$$

где ΔH_{∞} — ширина линии при $T \rightarrow \infty$, $\Theta = \Theta_p + \Theta_d$, Θ_p — температура Кюри–Вейса для парамагнетика, Θ_d — спиновая температура.

Величина ΔH_{∞} определяется следующими факторами, приведенными в [4]:

$$\Delta H_{\infty} = \Delta H_{\infty}^{DM} + \Delta H_{\infty}^{dip} + \delta(\Delta H'_{\infty}) + \delta(\Delta H_{\infty}), \quad (2)$$

где ΔH_{∞}^{DM} и ΔH_{∞}^{dip} — вклад взаимодействий Дзялошинского–Мория (DM) и дипольного соответственно в расширение линии при $T \rightarrow \infty$; $\delta(\Delta H'_{\infty})$ и $\delta(\Delta H_{\infty})$ — поправки на ширину линии при учете спин-орбитального спаривания ионов Mn и при учете анизотропии единичных ионов соответственно.

На основании представленных в [4] расчетов мы пренебрегаем компонентами ΔH_{∞}^{dip} и $\delta(\Delta H_{\infty})$ вследствие их малого влияния на конечное значение — менее 2% от значения ΔH_{∞} . Оставшиеся 2 компонента имеют следующую зависимость от концентрации x атомов Mn [4]:

$$\Delta H_{\infty}^{DM} = f_1(D_1; J_1) \frac{x}{\sqrt{x+0.1}} \quad (3)$$

и

$$\delta(\Delta H'_{\infty}) = f_2(\chi; D_1; D'_1; J_1) \frac{x}{\sqrt{x+0.1}}, \quad (4)$$

где χ — диэлектрическая восприимчивость, D_1 — анизотропная обменная постоянная, D'_1 — дополнительная DM постоянная спин-орбитального спаривания, J_1 — изотропная обменная постоянная.

Из (3) и (4) можно заключить, что

$$\Delta H_{\infty} \approx C \frac{x}{\sqrt{x+0.1}}, \quad (5)$$

где $C = f_1(D_1, J_1) + f_2(\chi, D_1, D'_1, J_1)$.

Тогда из (1) и (5) получим формулу, которая с точностью до 2% должна описывать зависимости ширины линии ЭПР, связанной с ионами Mn^{2+} , от концентрации и температуры:

$$\Delta H \approx C \frac{x}{\sqrt{x+0.1}} (1 + \Theta/T). \quad (6)$$

Результаты проведенных нами на основании модели [4] расчетов величин ΔH_{∞} и $\Delta H(300 \text{ K}, x)$ представлены на рис. 3. Как видно из рисунка, расчетные значения близки к экспериментальным только для $x \geq 0.15$. В области малых концентраций Mn экспериментально определенная величина $\Delta H(300 \text{ K}, x) = \text{const}$.

Расхождение между данными, полученными в наших экспериментах, с моделью, предложенной в [4],

может быть объяснено следующим образом. В исследованных соединениях $Zn_{1-x}Mn_xTe$ существуют 2 типа парамагнитных центров. Один из них связывается с парамагнетизмом ионов Mn^{2+} . Присутствие ионов Mn^{2+} определяет парамагнитные свойства соединений $Zn_{1-x}Mn_xTe$ для $x > 0.10$, а именно линейный рост концентрации неспаренных электронов, рост ΔH широкой линии поглощения и уменьшение значения ее g -фактора (рис. 2, 3). Для этой области концентраций применима модель двух типов кластеров, предложенная в [5]: большие кластеры обуславливают широкую линию ЭПР ионов Mn^{2+} , малые — узкую, наблюдаемую как в работе [5], так и в нашей работе.

Парамагнитные центры второго типа, по нашему мнению, не связаны непосредственно с ионами Mn^{2+} и определяют магнитные свойства кристаллов с области $x < 0.1$. Основным фактором, свидетельствующим о наличии такого типа парамагнитных центров, является то, что концентрация неспаренных электронов при $x < 0.1$ значительно превосходит концентрацию ионов Mn^{2+} (рис. 2), а ширина линии ΔH и g -фактор не зависят от x (рис. 2, 3).

3. Заключение

Сравнение результатов исследования ЭПР образцов $Cd_{1-x}Mn_xTe$ и $Zn_{1-x}Mn_xTe$ позволило установить, что в соединениях $Zn_{1-x}Mn_xTe$ парамагнитные свойства определяются двумя типами парамагнитных центров. Первый тип центров связан с наличием в соединениях ионов Mn^{2+} , что приводит к появлению в спектрах ЭПР широкой и узкой линий при $x = 0.20$. Второй тип парамагнитных центров приводит к появлению узкой линии ЭПР при $x < 0.10$. Мы предполагаем, что второй тип центров связан с дефектами структуры соединений. Их присутствие объясняет также экспериментально наблюдаемые флуктуации ширины запрещенной зоны в соединениях $Zn_{1-x}Mn_xTe$ и постоянное энергетическое положение линии, соответствующей переходу зона проводимости–валентная зона в спектрах катодолюминесценции в областях малых значений концентрации атомов Mn [6,8].

Список литературы

- [1] *Полумагнитные полупроводники*, под ред. Я. Фурдына, Я. Косуца (М., Мир, 1992).
- [2] S.B. Oseroff. Phys. Rev. B, **25**, 6583 (1982).
- [3] N. Samarth, J.K. Furduna. Phys. Rev. B, **37**, 9227 (1988).
- [4] Z. Šoškić, B. Babić Stojić, M. Stojić. J. Phys.: Condens. Matter, **6**, 1261 (1994).
- [5] Z. Šoškić, B. Babić Stojić. J. Magn. Mat., **140–144**, 2071 (1995).
- [6] A. Hołda, A. Rodzik, A.A. Melnikov, P. Żukowski. Acta Phys. Polon. A, **88**, 739 (1995).
- [7] П.В. Жуковский, А. Родзик, Ю.А. Шостак. ФТП, **31**, 714 (1997).

- [8] П.В. Жуковский, Я. Партыка, П. Венгерек, Ю.В. Сидоренко, Ю.А. Шостак, А. Родзик. ФТП, **35**, 937 (2001).

Редактор Л.В. Беляков

**The electron paramagnetic resonance
of $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ and $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$
compounds**

*Ya. Partyka, P.V. Zhukovskii, P. Vengerek, A. Rodzik,
Yu.V. Sidorenko*, Yu.A. Shostak**

Lublin Technological University,
20-618 Lublin, Poland

* Belarussian State University,
220050 Minsk, Belarus