

Слабый ферромагнетизм в слоистых кристаллах $\text{InSe}:\text{Mn}$

© В.В. Слынько[¶], А.Г. Хандожко*, З.Д. Ковалюк, А.В. Заслонкин, В.Е. Слынько,
M. Arciszewska⁺, W.D. Dobrowolski⁺

Черновицкое отделение Института проблем материаловедения Национальной академии наук Украины,
58001 Черновцы, Украина

* Черновицкий национальный университет,

58000 Черновцы, Украина

⁺ Institute of Physics, Polish Academy of Sciences,

02-668 Warszawa, Poland

(Получена 5 октября 2004 г. Принята к печати 19 октября 2004 г.)

Проведены исследования электронного парамагнитного резонанса, намагниченности и динамической магнитной восприимчивости в слоистых кристаллах $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ ($x = 0.0125$). Установлено, что в неотожженных образцах независимо существуют две разные примесные подсистемы — в кристаллическом слое и в межслоевом пространстве. В температурном интервале от 300 до 140 К в обеих подсистемах действует ферромагнитное обменное взаимодействие между ионами Mn, а в области 140–77 К — антиферромагнитное. При температурах ниже 77 К возникает трехмерный ферромагнитный порядок.

1. Введение

В последние годы появился ряд работ, посвященных изучению нового класса полумагнитных полупроводников типа $\text{A}_{1-x}^{\text{III}}\text{M}_x\text{B}^{\text{VI}}$, где $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}$ — слоистые кристаллы группы GaS (GaSe, GaS, InSe, GaTe), а M — металлический ион переходной группы [1–6]. Интерес к данным системам объясняется тем, что они характеризуются нелинейными оптическими свойствами и являются перспективными материалами для применения в оптоэлектронике.

Как и в полупроводниках $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$, магнитные ионы в слоистых кристаллах $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}$ находятся в тетраэдрическом окружении. Однако локальное окружение магнитных ионов является разным, поскольку каждый катион окружен тремя анионами и одним катионом. Кроме того, наличие прямой связи катион–катион делает вполне вероятным образование в легированных слоистых кристаллах пар прямого взаимодействия ($M-M$), помимо стандартных непрямых пар типа $M-\text{Se}(\text{S})-M$.

Образование прямых пар Mn–Mn в $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ [5] и отсутствие таких пар в $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ [6] было установлено при исследовании температурных и полевых зависимостей намагниченности — $M(T)$ и $M(H)$. Наличие сильного прямого взаимодействия между ионами Mn в $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ ($x = 0.012$) приводит к установлению двумерного короткодействующего антиферромагнитного порядка в области 120–195 К. В кристаллах $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ ($x = 0.11; 0.066$) в том же интервале температур действует косвенное антиферромагнитное взаимодействие между ионами Mn. А при $T = 10.9$ К на зависимости $M(T)$ наблюдается резкий пик, который, предположительно, связан с переходом в спиновое стекло.

Учитывая существенное различие в состоянии примесной системы в слоистых системах $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ и $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$, представляет интерес изучение магнитных свойств $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$, отличающегося от $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$

типом катионов. В данной работе проведены исследования спектров ЭПР, кривых намагничивания и динамической магнитной восприимчивости монокристаллов $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$. На их основе анализируется состояние примесной системы в разных температурных интервалах.

2. Эксперимент

Легированные монокристаллы $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ были получены методом Бриджмена путем добавления 1 ат% марганца в ростовую шихту. Методом рентгеновского флюоресцентного анализа установлено, что распределение примеси вдоль слитка является неоднородным. В начальной части слитка (вплоть до 0.6 его длины) концентрация марганца не превышала 0.15 ат%. В конечной части слитка она достигала 3.5 ат%.

Спектры ЭПР записывались на частоте 10 ГГц в интервале 77–300 К при помощи спектрометра ЭПР с цифровым накопителем сигнала. Магнитное поле контролировалось датчиком ЯМР по протонному резонансу с точностью ± 1 Гс. В качестве эталонного образца использовался дифенил-пикрил-гидразил (ДФПГ) с числом спинов $5.0 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и g -фактором, равным 2.0036.

Для исследования кривых намагничивания $M(H)$ и динамической магнитной восприимчивости $\chi_{ac}(T)$ образцов использовалось двухфункциональное экспериментальное оборудование Lake Shore 7229 AC Susceptometer/DC Magnetometer [7,8]. Измерение $\chi_{ac}(T)$ проведено в переменном магнитном поле с амплитудой ± 20 Э и частотой 800 Гц в интервале 4.2–300 К. Кривые намагничивания $M(H)$ получены в области слабых магнитных полей ($H = \pm 40$ Э) при разных температурах.

3. Экспериментальные результаты

Спектры ЭПР измерялись на неотожженных образцах, вырезанных вдоль оси роста слитка. Очень слабый сигнал ЭПР регистрируется на образцах с концентрацией

[¶] E-mail: sel@chv.ukrpack.net

$N_{\text{Mn}} \leq 0.15$ ат% (без признаков сверхтонкой структуры). На образцах с $N_{\text{Mn}} \approx 1-2$ ат% наблюдаются двухкомпонентные спектры ЭПР: на фоне широкой линии обнаруживается узкая линия, интенсивность которой меняется в зависимости от характера распределения примеси в кристалле.

Максимальное разделение компонент спектра получено на образце с $N_{\text{Mn}} = 1.25$ ат% при направлении магнитного поля \mathbf{H} под углом 55° к гексагональной оси \mathbf{c} . Как видно из рис. 1, кривая *a*, спектр ЭПР состоит из двух резонансных линий — широкой *I*-линии и более узкой *L*-линии. Необходимо отметить, что *L*-линия практически исчезает в образце, отожженном в вакууме при $T = 593$ К на протяжении 28 ч (рис. 1, кривая *b*). Далее приводятся результаты исследований ЭПР, χ_{ac} и $M(H)$, полученные на неотожженных образцах с $N_{\text{Mn}} = 1.25$ ат%.

Разложение спектра ЭПР на компоненты *I* и *L* проведено с помощью специальной компьютерной программы.

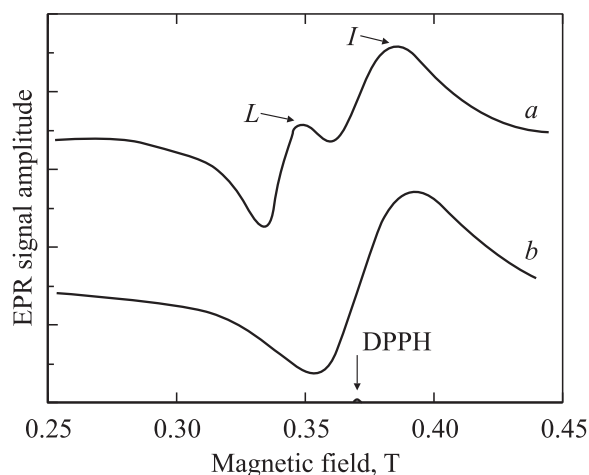


Рис. 1. Спектры ЭПР в образцах $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ ($x = 0.0125$) при $T = 293$ К: *a* — до отжига, *b* — после отжига. Метка DPPH отвечает положению эталонной линии с $g = 2.0036$.

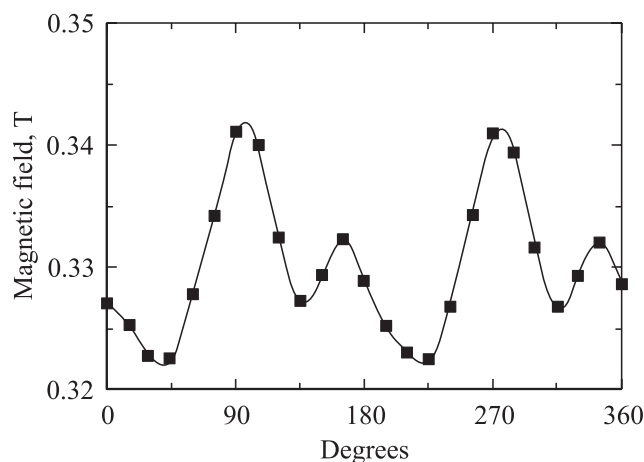


Рис. 2. Зависимость положения центра *L*-резонанса от угла между полем \mathbf{H} и осью \mathbf{c} .

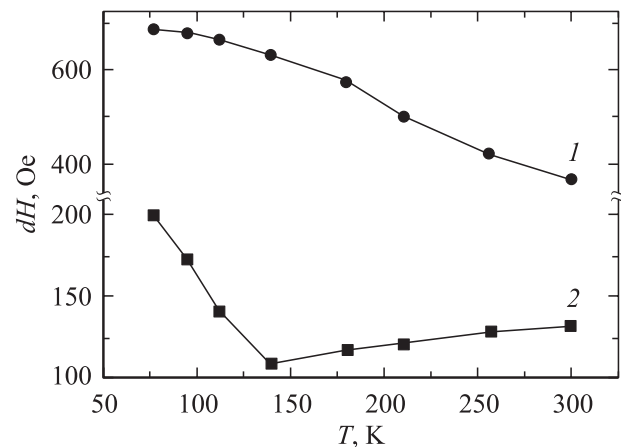


Рис. 3. Температурные зависимости ширины линий ЭПР: 1 — для *I*-линии, 2 — для *L*-линии.

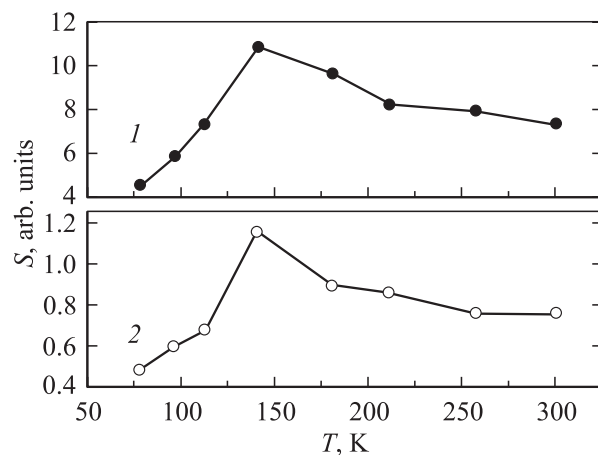


Рис. 4. Зависимость интегральной интенсивности от температуры для *I*-линии (кривая 1) и *L*-линии (кривая 2).

Ширина *I*-линии, ΔH_I , составляет ≈ 390 Э и g -фактор равен 1.996. Оба параметра не зависят от ориентации магнитного поля \mathbf{H} относительно оси \mathbf{c} . Напротив, в случае *L*-резонанса такая зависимость имеется: ΔH_L изменяется примерно от 160 до 200 Э и g -факторы равны 2.189 и 2.0998 при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ и $\mathbf{H} \perp \mathbf{c}$ соответственно. На рис. 2 представлена зависимость положения *L*-резонанса от угла между полем \mathbf{H} и гексагональной осью \mathbf{c} при $T = 293$ К. Похожая угловая зависимость наблюдается и в плоскости скола.

Существенное различие между *I*- и *L*-линиями обнаруживается и в характере температурных зависимостей их ширины. С понижением T от 300 до 77 К *I*-линия монотонно уширяется от ~ 400 до 700 Э (рис. 3, кривая 1). В случае *L*-линии зависимость $\Delta H_L(T)$ является немонотонной: в интервале от 300 до 140 К происходит сужение *L*-линии, а при $T < 140$ К — резкое уширение (рис. 3, кривая 2). Однако температурные зависимости интегральных интенсивностей обеих линий, $S_I(T)$ и $S_L(T)$, имеют аналогичный немонотонный характер (рис. 4).

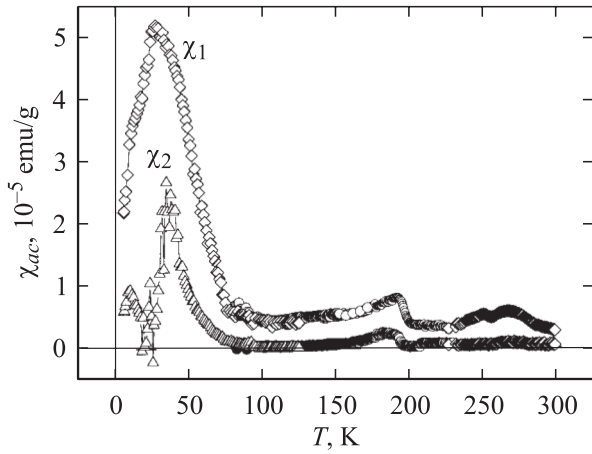


Рис. 5. Температурная зависимость динамической магнитной восприимчивости: χ_1 — реальная часть, χ_2 — мнимая часть.

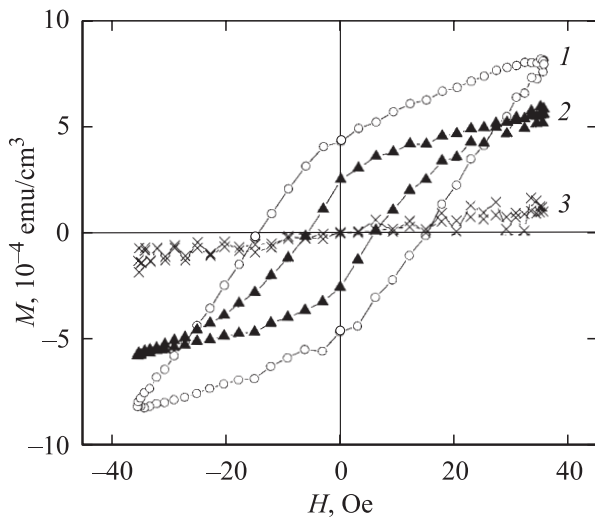


Рис. 6. Релеевские петли гистерезиса, полученные при разных температурах, К: 1 — 20, 2 — 50, 3 — 100.

Интенсивности линий увеличиваются с понижением T от 300 до 140 К и уменьшаются в интервале T от 140 до 77 К. При этом интенсивность I -линии на порядок превышает ее значение для L -линии.

Динамическая магнитная восприимчивость исследованных кристаллов является комплексной величиной: $\chi_{ac} = \chi_1 - i\chi_2$. Действительная, χ_1 , и мнимая, χ_2 , компоненты немонотонно изменяются с температурой (рис. 5). Ярко выраженный максимум на кривой χ_1 наблюдается при $T = 28$ К, а другие два, гораздо меньшие — при 190.5 и 267 К. На кривой χ_2 также имеются три пика: большой — при $T \approx 34$ К, малый — при 184 К и едва заметный при 269 К. Заметим, что точность измерения χ_{ac} составляет 10^{-7} . При исследовании кривых намагничивания $M(H)$ в области слабых магнитных полей ($H = \pm 40$ Э) получены релеевские петли гистерезиса при $T = 20$ и 50 К. При $T = 100$ К наблюдается линейная зависимость $M(H)$ (рис. 6).

4. Обсуждение результатов исследования

Кристаллическая структура слоистых полупроводников $A^{III}B^{VI}$ может быть представлена в виде четырехкратных слоев, упакованных в последовательности анион–катион–катион–анион. В слое действует преимущественно ковалентная связь, между слоями — слабая ван-дер-ваальсовская связь. Вполне естественно, что при легировании этих полупроводников примесные атомы могут как замещать катионы в кристаллическом слое, так и локализоваться в межслоевом пространстве. Последний механизм, очевидно, будет преобладающим, поскольку он требует значительно меньших затрат энергии. Известно, что интеркалирование слоистых кристаллов (введение примеси в межслоевое пространство) происходит даже при комнатной температуре [9].

Наличие в спектре ЭПР двух линий поглощения с отличающимися параметрами (рис. 1, кривая 1) однозначно указывает на существование в неотожженном образце $In_{1-x}Mn_xSe$ ($x = 0.0125$) двух разных примесных подсистем. Естественно предположить, что I -компонента (с большей интенсивностью) связана с атомами Mn, которые находятся в ван-дер-ваальсовской щели, а L -компонента — с атомами Mn, которые замещают атомы индия в слое. В рамках данной модели становится понятным отсутствие L -компоненты в спектре ЭПР отожденного образца. В процессе отжига ионы Mn диффундируют из кристаллического слоя в межслоевое пространство, в результате чего L -компонента исчезает.

Наличие ориентационной зависимости параметров L -линии и отсутствие такой зависимости в случае I -линии свидетельствует о разной симметрии локального поля, действующего на ион Mn в кристаллическом слое и в межслоевом пространстве. Известно, что g -фактор является тензором, отражающим анизотропию внутрикристаллического поля, и число его компонент связано с симметрией локального поля в кристалле [10]. Кубической симметрии локального поля соответствует изотропный g -фактор. Если имеется два g -фактора, g_{\parallel} и g_{\perp} , и спектр ЭПР имеет аксиальную симметрию в плоскости xu , то симметрия локального поля будет аксиальной. В случае, когда имеется три g -фактора (g_x, g_y, g_z), симметрия будет ромбической или ниже.

Следовательно, наблюдение ориентационной зависимости L -линии в двух плоскостях — ac и плоскости скола — свидетельствует о том, что симметрия локального поля в кристаллическом слое ниже аксиальной симметрии. Последнее утверждение согласуется с данными [11,12], согласно которым кристаллы InSe, выращенные методом Бриджмена, обычно относятся к γ -политипу с ромбоэдрической (тригональной) кристаллической структурой. Отсутствие угловой зависимости параметров I -линии (g -фактор изотропный) свидетельствует о кубической симметрии локального поля в межслоевом пространстве $In_{1-x}Mn_xSe$ ($x = 0.0125$).

Характер температурных зависимостей ширины линий $\Delta H_I(T)$ и $\Delta H_L(T)$ и их интегральных интенсивностей $S_I(T)$ и $S_L(T)$ определяется главным образом

типом обменных пар, которые существуют в межслоевом пространстве и в середине кристаллического слоя. В последнем случае, кроме суперобмена в парах Mn-Se-Mn (и, возможно, Mn-In-Se-Mn), может происходить прямое обменное взаимодействие в парах Mn-Mn (рис. 1 работы [5]). В межслоевом же пространстве, где ионы Mn , наиболее вероятно, находятся в тетраэдрических пустотах, образованных соседними монослоями селена, косвенный обмен возможен только через ионы Se (в парах Mn-Se-Mn).

Наблюдаемое уменьшение интенсивностей S_I и S_L с понижением T от 140 до 77 К (рис. 4), при одновременном уширении I - и L -линий (рис. 3), свидетельствует о том, что в обеих примесных подсистемах обменное взаимодействие между ионами Mn является антиферромагнитным. Напротив, увеличение интенсивностей S_I и S_L в интервале от 300 до 140 К указывает на ферромагнитный характер обменного взаимодействия как в межслоевом пространстве, так и в кристаллическом слое.

Наблюдаемое сужение L -линии в интервале от 300 до 140 К (рис. 3, кривая 2), в противоположность уширению I -линии (кривая 1), может быть вызвано прямым обменом в парах Mn-Mn , которые существуют только в середине слоев. Согласно [13], очень быстрый прямой обмен между парамагнитными ионами приводит к усреднению локальных полей, действующих на парамагнитный ион, и в результате — к сужению ЭПР линии.

В работе [6] высказано предположение, что острый пик на зависимости $M(T)$ в $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ при $T = 10.9$ К связан с фазовым переходом в состояние спинового стекла, что характерно для трехмерных структур. Выдвинутой гипотеза вполне вероятно, поскольку при низких температурах в таких квазидвухмерных кристаллах, как $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ и $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$, вполне возможно образование пар типа $\text{Mn}_1\text{-S}(\text{Se})\text{-Mn}_2$, где ион Mn_1 локализован в межслоевом пространстве, а Mn_2 — в слое. Косвенное обменное взаимодействие с участием таких пар объединяет соседние кристаллические слои, в результате чего возникает трехмерный магнитный порядок.

Характер температурной зависимости $\chi_{ac}(T)$ (рис. 5), а также наличие магнитных гистерезисов в области Релея (рис. 6) являются прямым доказательством существования трехмерного ферромагнитного порядка в кристаллах $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ в области $T < 77$ К. Учитывая величину наблюдаемых эффектов, можно считать, что ферромагнитное упорядочение не охватывает всего объема кристалла, а устанавливается в отдельных его областях — кластерах примесных ионов. При этом наличие магнитных гистерезисов указывает на доменную структуру ферромагнитно-упорядоченных кластеров.

Как и в случае обычного магнитного гистерезиса [14], релеевские петли гистерезиса связаны с необратимым процессом намагничивания в слабом магнитном поле. В данном случае зависимость намагниченности M от магнитного поля H в начальной части кривой намагни-

чивания определяется формулой Релея [13,14]:

$$M = \chi_a H \pm b H^2, \quad (1)$$

где χ_a — начальная магнитная восприимчивость, b — константа Релея, знак $+$ или $-$ отвечает направлению магнитного поля. Постоянная b связана с остаточной намагниченностью M_R и полем насыщения H_m соотношением [13]

$$b = \frac{2M_R}{H_m^2}. \quad (2)$$

Увеличение площади петли гистерезиса при уменьшении температуры (рис. 6) связано с увеличением потерь на гистерезис, что характерно для типичных ферромагнетиков. Используя экспериментальные значения M_R и H_m (рис. 6), можно определить потери на гистерезис в случае релеевской петли [13]:

$$W_h = \frac{1}{4\pi} \oint H dM = \frac{bH_m^3}{3\pi} = \frac{2M_R H_m}{3\pi}. \quad (3)$$

Мнимая компонента χ_2 магнитной восприимчивости (рис. 5) также связана с потерями на гистерезис, поскольку измерения $\chi_{ac}(T)$ выполнены в низкочастотном поле [14]. Потерями на вихревые токи можно пренебречь ввиду малой концентрации свободных носителей (порядка $10^{12} - 10^{13} \text{ см}^{-3}$).

Относительно происхождения слабых пиков на кривых $\chi_1(T)$ и $\chi_2(T)$. Как видим, они наблюдаются в температурной области $\sim 300 - 150$ К (рис. 5), где в обеих примесных подсистемах действует ферромагнитное обменное взаимодействие (рис. 4). При этом в интервале 140–77 К, которому соответствует антиферромагнитное обменное взаимодействие между ионами Mn в подсистемах (рис. 4), указанные пики отсутствуют. Поскольку магнитная восприимчивость является интегральной характеристикой кристалла, вполне вероятно допустить, что природа появления указанных пиков та же, что и при низкой температуре. Отличие состоит лишь в том, что ферромагнитный порядок устанавливается в кластерах, размер которых близок к критическому.

5. Заключение

Результаты исследования спектров ЭПР свидетельствуют о существовании двух разных квазидвухмерных примесных подсистем в неотожженных образцах $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ ($x = 0.0125$) — в кристаллическом слое и в межслоевом пространстве. В температурном интервале 300–140 К в обеих подсистемах обменное взаимодействие между ионами Mn является ферромагнитным, тогда как в интервале 140–77 К — антиферромагнитным. Наличие магнитных гистерезисов и характер температурной зависимости динамической магнитной восприимчивости указывают на возникновение трехмерного ферромагнитного порядка при $T < 77$ К. Допускается, что в области относительно высоких температур (300–140 К) образуются ферромагнитно-упорядоченные кластеры, размер которых близок к критическому.

Список литературы

- [1] A. Segura, J. Bouvier, M.V. Andres, F.J. Manjon, V. Muñoz. *Phys. Rev. B*, **56**, 4075 (1997).
- [2] L.T. Vinh, M. Eddrief, J.E. Mahan, A. Vantomme, J.H. Song, M.A. Nicolet. *J. Appl. Phys.* **87**, 7289 (1997).
- [3] S. Nüsse, P.H. Bolivar, H. Kurz, F. Levy, A. Chevy, O. Lang. *Phys. Rev. B*, **55**, 4620 (1997).
- [4] M.A. Alzhdanov, M.D. Nadzhafzade, X.Yu. Seidov. *Phys. Status Solidi*, **41**, 20 (1999).
- [5] T.M. Pekarek, B.C. Croocer, I. Miotkowski, A.K. Ramdas. *Appl. Phys.*, **83**, 6557 (1998).
- [6] T.M. Pekarek, M. Duffy, J. Garner, B.C. Crooker, I. Miotkowski, A.K. Ramdas. *Appl. Phys.*, **87**, 6448 (2000).
- [7] J.K. Krause, J.R. Bergen. *Superconductor Industry*, **3**, 23 (1990).
- [8] F. Gömöry. *Rev. Sci. Instrum.*, **62** (8), 2019 (1991).
- [9] И.И. Григорчак, З.Д. Ковалюк, С.П. Юрценюк. *Изв. АН СССР. Неорг. матер.*, **17**, 412 (1981).
- [10] В. Лоу. *Парамагнитный резонанс в твердых телах* (М., ИЛ, 1962) гл. 2, с. 73. [Пер. с англ.: W. Low. *Paramagnetic Resonance in Solids* (N.Y.–London, Academic Press, 1960)].
- [11] P.A. Likforman, D. Carre, J. Etienne, B. Bachet. *Acta Crystallogr. B*, **31**, 1252 (1975).
- [12] J. Rigault, A. Rimsky, A. Kuhn. *Acta Crystallogr. B*, **36**, 916 (1980).
- [13] С.В. Вонсовский. *Магнетизм* (М., Наука, 1971) гл. 23, с. 851.
- [14] С. Тикадзуми. *Физика ферромагнетизма* (М., Мир, 1987) гл. 7, с. 267, 329 [пер. с яп.].

Редактор Л.В. Беляков

Weak ferromagnetism in InSe : Mn layered crystals

V.V. Slynko, O.G. Khandozhko*, Z.D. Kovalyuk,
A.V. Zaslونkin, V.E. Slynko, M. Arciszewska⁺,
W.D. Dobrowolski⁺

Institute of Materials Science Problems,
National Academy of Sciences of Ukraine,
58001 Chernivtsi, Ukraine

* Chernivtsi National University,
58012 Chernivtsi, Ukraine

⁺ Institute of Physics,
Polish Academy of Sciences,
02-668 Warszawa, Poland

Abstract Electron paramagnetic resonance, magnetization, and dynamic magnetic susceptibility have been investigated in $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ layered crystals with the composition $x = 0.0125$. It is ascertained that two separate impurity subsystems exist independently in the as-grown samples — inside the crystal layer and in the interlayer space. In the temperature range from 300 to 140 K ferromagnetic exchange interaction acts between the Mn ions in two subsystems, and antiferromagnetic superexchange happens over the range 140–77 K. At more low temperatures, below 77 K, three-dimensional ferromagnetic order arises.