

Магниторазведенные ферромагнитные полупроводники на основе соединений II–VI, III–VI и IV–VI

Г.В. Лашкарев, В.И. Сичковский, М.В. Радченко, В.А. Карпина,
П.Е. Буторин, А.И. Дмитриев, В.И. Лазоренко, Е.И. Слинько

*Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины
ул. Кржижановского, 3, г. Киев, 03680, Украина
E-mail: georgl@isp.kiev.ua*

П.Н. Литвин

Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева НАН Украины, пр. Науки, 45, г. Киев, 03028, Украина

Р. Якела, В. Кнофф, Т. Стори, П. Алешкевич

Институт физики Польской академии наук, Ал. Лотников, 32/46, г. Варшава, Польша

Статья поступила в редакцию 21 июля 2008 г.

Исследованы химический и фазовый состав, магнитная восприимчивость, SIMS, данные магнитной силовой микроскопии и нейтронной дифракции монокристаллов $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$, $\text{InSe}<\text{Mn}>$ и $\text{ZnO}<\text{Co},\text{Mn}>$ в широком диапазоне температур и магнитных полей. Для $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$ установлено существование ферромагнитного (ФМ) упорядочения с температурой Кюри $T_C \sim 50$ К, вызванное непрямым обменным взаимодействием между ионами Mn через вырожденный газ дырок. Показано, что ФМ области кристалла при $T < 50$ К образуют фазу спинового стекла. В $\text{InSe}<\text{Mn}>$ наблюдались петли гистерезиса магнитного момента $M(H)$ вплоть до 350 К. Они свидетельствуют о существовании ферромагнитного упорядочения, связанного, по-видимому, с ФМ кластерами, в которых предполагается суперобмен ионов Mn через анионы (Se), и с непрямым взаимодействием через 2D-электронный газ. Обнаружено удвоение периода магнитной подрешетки включений второй фазы $\alpha\text{-MnSe}$ при $T < 70$ К, а размещение ее в слоистой структуре матрицы $\text{InSe}<\text{Mn}>$ имеет регулярный характер, образуя самоорганизованную сверхрешетку ФМ/АФМ. Температурная зависимость M в $\text{ZnO}<\text{Co},\text{Mn}>$ подчиняется закону Кюри. При превышении предела растворимости Co в ZnO наблюдались петли гистерезиса как следствие проявления второй ферромагнитной фазы. Для образцов $\text{ZnO}<\text{Mn}>$, а также в некоторых образцах $\text{ZnO}<\text{Co}>$ при содержании Co в пределах растворимости имело место АФМ взаимодействие.

Досліджено хімічний і фазовий склад, магнітну сприйнятливість, SIMS, дані магнітної силовій мікроскопії й нейтронної дифракції монокристалів $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$, $\text{InSe}<\text{Mn}>$ і $\text{Zn}<\text{Co},\text{Mn}>$ у широкому діапазоні температур і магнітних полів. Для $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$ встановлено існування феромагнітного (ФМ) упорядкування з температурою Кюрі $T_C \sim 50$ К, що викликано непрямою обмінною взаємодією між іонами Mn через вироджений газ дірок. Показано, що ФМ області кристалу при $T < 50$ К утворюють фазу спінового скла. В $\text{InSe}<\text{Mn}>$ спостерігалися петлі гістерезису магнітного моменту $M(H)$ аж до 350 К. Вони свідчать про існування феромагнітного впорядкування, пов'язаного, очевидно, із ФМ кластерами, у яких передбачається суперобмін іонів Mn через аніони (Se), і з непрямою взаємодією через 2D-електронний газ. Виявлено подвоєння періоду магнітної підґратки включень другої фази $\alpha\text{-MnSe}$ при $T < 70$ К, а розміщення її в шаруватій структурі матриці $\text{InSe}<\text{Mn}>$ має регулярний характер, що утворює самоорганізовану надґратку ФМ/АФМ. Температурна залежність M у $\text{ZnO}<\text{Co},\text{Mn}>$ підкоряється закону Кюрі. При перевищенні межі розчинності Co в ZnO спостерігалися петлі гістерезису як наслідок прояву другої феромагнітної фази. Для зразків $\text{ZnO}<\text{Mn}>$, а також у деяких зразках $\text{ZnO}<\text{Co}>$ при вмісті Co у межах розчинності мала місце АФМ взаємодія.

PACS: 72.20.Mу Гальваномагнитные и другие магнитотранспортные эффекты;
 75.50.Pp Магнитные полупроводники;
 68.37.Rt Магнитная силовая микроскопия.

Ключевые слова: магниторазведенные ферромагнитные полупроводники, спиновая электроника, магнитная восприимчивость, удельное сопротивление, аномальный эффект Холла.

Введение

Магниторазведенные ферромагнитные (ФМ) полупроводники (МРФМП) в последнее время привлекают все большее внимание ученых. Такие материалы известны уже около 40 лет: $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ с 1966 г. [1], $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ с 1968 г. [2]. Механизм РККИ обеспечивает обменное взаимодействие между магнитными ионами марганца через вырожденный газ дырок. Однако в 60-е годы факт организации ФМ порядка в диамагнитных полупроводниках при введении в их кристаллическую решетку небольшого количества магнитных ионов d -переходных металлов остался практически незамеченным. В 1984 г. ферромагнетизм был реализован в твердых растворах $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$ с температурой $T_C = 10$ К [3]. Эти объекты впоследствии исследованы очень подробно авторами работ [4,5] ($T_{C\text{max}} = 32,8$ К). Затем ФМ состояние было обнаружено в $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$. Температуру Кюри в этом полупроводнике удалось увеличивать по мере совершенствования технологии, и в настоящее время она составляет ~ 180 К [6]. Нарастающий интерес к проблеме организации ФМ состояния в полупроводниках при $T > 300$ К для использования в устройствах спиновой электроники (СЭ) появился после публикации Дитлом и Оно статьи [7], предсказывающей точку Кюри выше комнатной температуры в ZnO и GaN , легированных марганцем, при наличии высокой концентрации дырок. Спиновая электроника дает возможность использовать две степени свободы электрона — заряд и спин, что, в принципе, придает СЭ устройствам новые функциональные возможности. При этом преимущественно обладают МРФМП, к которым может быть применена групповая технология микроэлектроники совместно с классическими кремниевыми интегральными схемами.

Цель настоящей работы — исследование магнитного упорядочения и связанных с ним явлений в узкощелевом твердом растворе $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$, слоистом кристалле $\text{InSe}\langle\text{Mn}\rangle$ и в широкозонном полупроводнике ZnO , легированном кобальтом и марганцем. Первый твердый раствор ранее не исследовался и представляет интерес как материал, в котором ожидается взаимодействие ферромагнитных и ферроэлектрических свойств. Слоистый полупроводник $\text{InSe}\langle\text{Mn}\rangle$ привлекает внимание как новый спинтронный материал, которому свойственна $2D$ -проводимость электронов и который изучен недостаточно.

Кристаллы $\text{ZnO}\langle\text{Co,Mn}\rangle$ активно исследуются в данное время в связи с предсказаниями высокой T_C в работе [7].

1. Ферромагнетизм узкощелевого полупроводника $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$

Среди IV–VI полупроводников наибольшее значение температуры Кюри $T_C = 32,8$ К было достигнуто для PbSnMnTe авторами работы [5]. В последнее время активно исследуются пленки $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, выращенные методом МВЕ [8–10]. В неравновесных условиях роста значение x достигает $x \sim 0,67$. Температура Кюри в этом случае составляет ~ 110 К. При дальнейшем увеличении содержания Mn T_C уменьшается из-за усиления антиферромагнитного взаимодействия. Путем добавления Eu в монокристалл $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ T_C удалось поднять до 120 К [11]. Авторы также предполагают возможность получения T_C выше комнатной температуры при соответствующих концентрациях легирующих примесей.

В настоящей работе представлены результаты исследований нового представителя класса IV–VI МРФМП — $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$. Интерес к этому полупроводнику связан с тем, что помимо ферромагнитного перехода, обусловленного непрямым обменным взаимодействием между магнитными ионами через вырожденный газ дырок, в нем следует ожидать структурный фазовый переход ферроэлектрического типа.

1.1. Образцы и методика исследований

Кристаллы $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$ ($x = 0,083\text{--}0,115$; $y = 0,025\text{--}0,124$) выращивали методом Бриджмена. Элементный состав полученных образцов определяли методом рентгеновского флуоресцентного анализа. Установлено, что марганец неравномерно распределяется по длине слитка с максимальной концентрацией в начале кристалла.

Магнитные исследования проводили относительным методом Фарадея с помощью электронных микровесов с автоматической компенсацией в диапазоне 77–300 К, а также с помощью SQUID-магнитометра в температурном диапазоне 5–100 К. Термоэлектрические свойства изучены в интервале 5–100 К с помощью автоматизированной измерительной установки. Исследование температурной зависимости удельного сопротивления, магнитосопротивления и коэффици-

ента Холла проводили в интервале 4,2–120 К с помощью установки на базе мультиметра KEITHLEY 2700/E с системой сбора данных.

1.2. Результаты и обсуждение

Статическая магнитная восприимчивость (M) образцов $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$ с содержанием марганца $y = 0,124-0,044$, которая исследовалась в интервале 77–300 К методом Фарадея, подчиняется закону Кюри–Вейсса (рис. 1)

$$\chi = C / T - \theta, \quad (1)$$

где величина постоянной Вейсса определена путем подгонки выражения (1) к экспериментальным данным и находится в пределах 42–64 К. Для содержания Mn $y = 0,124-0,058$ наблюдается обратная зависимость между y и θ .

Для $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$ состава $x = 0,083, y = 0,124$ зависимость магнитного момента от температуры $M(T)$ исследовали SQUID-магнитометром в температурном диапазоне 5–100 К (рис. 2). Эксперименты проводили при $H = 30$ Э в двух режимах: zero field cooled (ZFC) и field cooled (FC). В интервале температур 50–100 К зависимость $M(T)$ совпадает для обоих режимов и подчиняется закону Кюри–Вейсса. Резкий рост величины M при $T < 55$ К свидетельствует о ферромагнитном переходе. При дальнейшем снижении температуры $T < 45$ К наблюдается несоответствие поведения $M(T)$ в режимах ZFC и FC. В случае ZFC магнитный момент выходит на насыщение в области 30–45 К, после чего происходит уменьшение его величины при понижении температуры до 5 К. При FC величина M продолжает возрастать при понижении температуры, но с меньшей скоростью. Отношение величин магнитных моментов при $T = 5$ К для этих режимов $M_{FC}/M_{ZFC} = 3$. Для этого же образца получе-

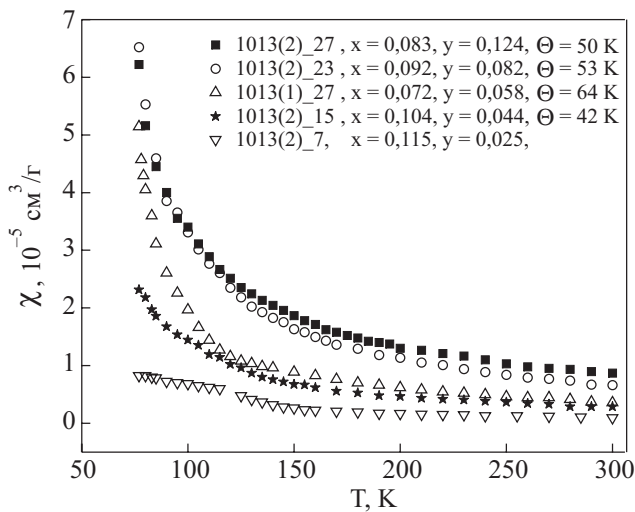


Рис. 1. Температурная зависимость магнитной восприимчивости образцов $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$, измеренная методом Фарадея.

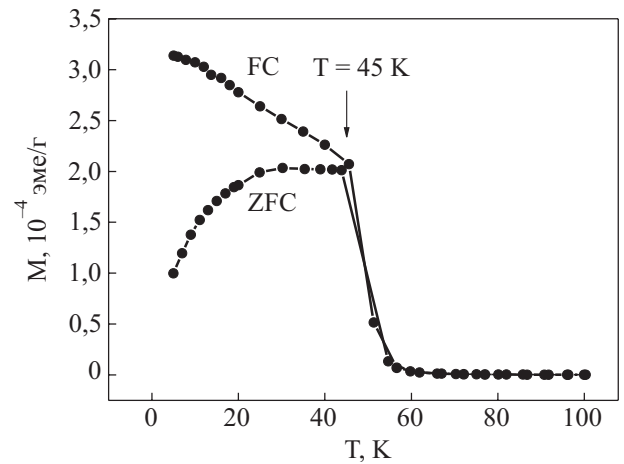


Рис. 2. Температурная зависимость магнитного момента образца $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$ ($x = 0,083, y = 0,124$), измеренная SQUID-магнитометром.

ны кривые намагничивания $M(H)$ с нулевой коэрцитивной силой и полем насыщения $H \approx 450$ Э. Такое расхождение кривых ZFC и FC характерно для состояния спинового стекла [12]. Таким образом, в нашем случае температура 45 К одновременно является температурой ферромагнитного перехода T_C и температурой заморозки (блокировки) системы ферромагнитных кластеров T_f .

Уменьшение содержания марганца в кристалле до $y = 0,082$ и $0,044$ приводит к уменьшению $T_{C,f}$ до 42 и 30 К соответственно. Для образца, содержащего 4,4 ат.% Mn, на зависимости $M(T)$ ZFC наблюдается два максимума при 30 и 15 К (рис. 3), что свидетельствует о существовании двух типов ферромагнитных кластеров с различными температурами заморозки T_f . Для этих составов уже наблюдаются петли гистерезиса магнитного момента при $T = 5$ К с коэрцитивной силой $H_c \sim 180$ Э.

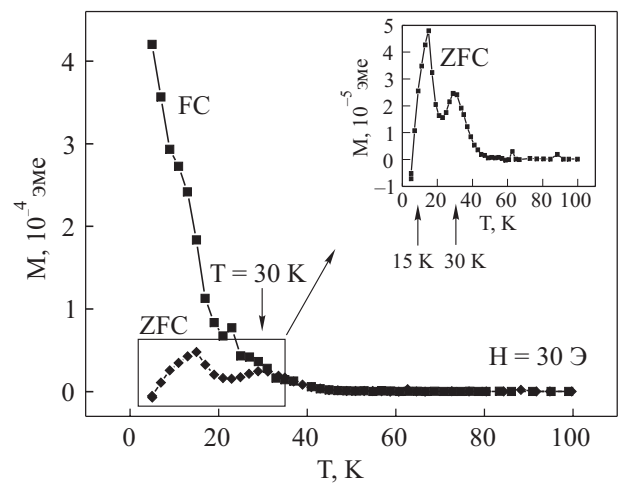


Рис. 3. Температурная зависимость магнитного момента образца $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$ ($x = 0,104, y = 0,044$), измеренная SQUID-магнитометром.

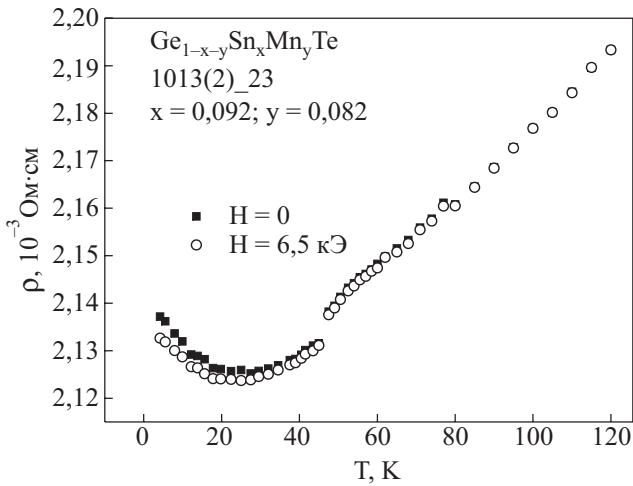


Рис. 4. Температурные зависимости удельного сопротивления и магнитосопротивления образца $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$ ($x = 0,092, y = 0,082$).

Температурная зависимость удельного сопротивления имеет сложный характер. На рис. 4 представлены зависимости $\rho(T)$ и $\rho_H(T)$ в поле $H = 6,5$ кЭ, полученные для состава $x = 0,092, y = 0,082$. В области 30–120 К удельное сопротивление растет с повышением температуры, что характерно для полупроводников с вырожденным газом носителей. Зависимость $\rho(T)$ имеет скачок сопротивления при $T = T_f = 45$ К, который свидетельствует о процессах разупорядочения в системе. При снижении температуры наблюдается минимум $\rho(T)$ при $T = 25$ К, возможно, связанный с наличием эффекта Кондо (рассеяние носителей на локализованных спинах). Как видно на рис. 4, при $T < 50$ К возникает небольшое отрицательное магнитосопротивление. Его величина достигает 0,2% при 4,2 К в поле $H = 6,5$ кЭ. Такое малое значение магнитосопротивления может быть обязано состоянию спинового стекла.

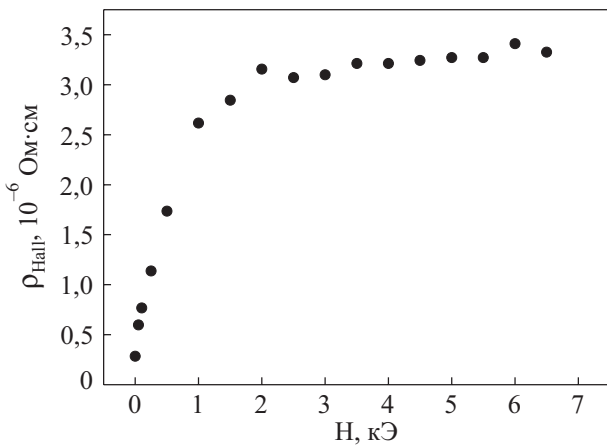


Рис. 5. Зависимость холловского сопротивления от магнитного поля образца $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$ ($x = 0,092, y = 0,082$) при $T = 4,2$ К.

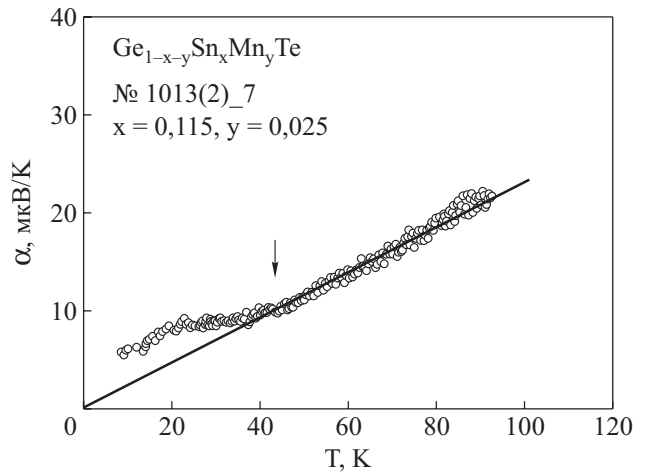


Рис. 6. Температурная зависимость термоэдс образца $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$ ($x = 0,115, y = 0,025$).

Из зависимости холловского сопротивления от магнитного поля (рис. 5) видно, что большой вклад в значение ρ_{Hall} вносит аномальный эффект Холла (АЭХ), который пропорционален величине магнитного момента. Зависимость выходит на насыщение при $H > 2$ кЭ. Незначительный линейный рост ρ_{Hall} при $H > 2$ кЭ связан с вкладом нормального эффекта Холла. Рассчитанная концентрация дырок при $T = 4,2$ К составляет $p \sim 8 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

На рис. 6 представлена температурная зависимость термоэдс α образца $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$ ($x = 0,115, y = 0,025$). α имеет положительный знак, что указывает на p -тип проводимости материала. На рисунке видно, что зависимость $\alpha(T)$ имеет излом при температуре $T = 46$ К, которая совпадает с T_f . Согласно результатам нашей работы [13], излом на зависимости $\alpha(T)$ в $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$ может быть вызван фазовым переходом ферроэлектрического типа. Максимум на зависимости $\alpha(T)$ при $T = T_C$, характерный для ферромагнитного перехода, отсутствует. Это может быть объяснено тем, что ферромагнитное состояние охватывает не весь кристалл, а только отдельные области — ферромагнитные кластеры. Это также может быть следствием влияния структурного превращения.

2. Магнитная структура системы InSe–Mn

В последние годы появилась серия публикаций, посвященных изучению свойств слоистых разведенных магнитных полупроводников III–VI. Эти материалы базируются на двумерной III–VI полупроводниковой матрице (GaSe, GaS, InSe), в которой элемент третьей группы замещен d -переходным металлом (Fe, Mn). Для слоистых кристаллов характерна высокая анизотропия химической связи: сильная ионно-ковалентная

связь в плоскости атомных слоев и слабая ван-дер-ваальсовская между слоями.

Исследования III–VI МРФМП обнаружили в этих материалах нетривиальные магнитные свойства. В работах [14,15] в неотожженных образцах InSe, содержащих 1,25 ат.% Mn, обнаружено две магнитных подсистемы, характеризующиеся размещением ионов марганца внутри ионно-ковалентных слоев и в межслоевых ван-дер-ваальсовых щелях. Это подтверждалось наличием в спектрах ЭПР двух линий, относительная интенсивность которых изменялась с отжигом образцов. По мнению авторов работ [14,15], в кристаллах InSe<Mn> реализуются различные типы магнитных взаимодействий в разных температурных интервалах. Температурный гистерезис МВ в диапазоне 90–290 К был обнаружен в In_{1-x}Mn_xSe ($x = 0,01; 0,10$) [16]. Ниже и выше области гистерезиса парамагнитный сигнал подчинялся закону Кюри–Вейсса. InS с 2 ат.% Mn, по данным работы [17], демонстрирует поведение по типу Кюри–Вейсса, а ниже 20 К авторы считают, что система находится в состоянии спинового стекла. По данным [18], это же соединение не выявляет ферромагнитного состояния, а ниже 10 К имеет также черты спинового стекла. В GaSe с 5 ат.% Mn [19] наблюдали широкий пик намагниченности в интервале 100–200 К, амплитуда которого уменьшалась с усилением магнитного поля, что авторы связывают с кратковременным антиферромагнитным упорядочением. Авторы работы [20] обнаружили ферромагнитное поведение GaSe с 5 ат.% Fe при 300 и 400 К. Ниже 5 К намагниченность становится постоянной и объясняется ван-Флекковским парамагнетизмом. Во всех приведенных работах исследования фазового и элементного составов образцов не выполняли.

Наиболее привлекательный среди этих материалов InSe<Mn>. Недавнее обнаружение в нем ферромагнитных свойств с температурой Кюри выше комнатной [21] послужило мотивацией для дальнейших исследований этого необычного полумагнитного полупроводника.

2.1. Особенности эксперимента

Монокристаллы InSe, легированные Mn, выращивали методом Бриджмена. Содержание марганца определяли с помощью рентгеновского флуоресцентного анализа. Исследовали кристаллы, содержащие 5 и 0,4 ат.% Mn, отоженные при температуре 600 К на протяжении 70 часов.

Проведены исследования фазового состава, намагниченности, данных магнитной силовой микроскопии (МСМ), масс-спектрографии вторичных ионов (SIMS), транспортных свойств и нейтронной дифракции монокристаллов InSe<Mn> в широком интервале температур и магнитных полей.

2.2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

2.2.1. Фазовый анализ и магнитные свойства.

Согласно результатам исследования РФА, основной фазой (около 90% объема кристалла) является гексагональная фаза InSe ($P63/mmc$) с уменьшенными периодами решетки $a = 4,0026 \text{ \AA}$; $c = 16,634 \text{ \AA}$, что свидетельствует об образовании твердого раствора In_{1-x}Mn_xSe. Образцы также содержат включения второй фазы MnSe (кубической при комнатной температуре $Fm3m$, $a = 5,456 \text{ \AA}$) [22].

В предыдущих наших исследованиях температурной зависимости МВ образца InSe с 5 ат.% Mn с помощью SQUID-магнитометра [21,22] в интервале 2,4–300 К в режиме ZFC установлено, что МВ парамагнитна и не подчиняется закону Кюри–Вейсса. Ярко выраженные пики при температурах 163 и 266 К мы связывали с антиферромагнитными превращениями второй фазы MnSe ($T_{N1} = 130 \text{ К}$, $T_{N2} = 260 \text{ К}$ [23]). Измерение $\chi(T)$ после охлаждения образца до 2,4 К в магнитном поле 100 Э показало, что МВ возросла во всем температурном интервале [21]. Разница между результатами, полученными для двух режимов ZFC и FC, как и в предыдущем случае Ge_{1-x-y}Sn_xMn_yTe, наводит на мысль о кластерной модели ферромагнитного состояния, т.е. суперпарамагнетизм с состоянием спинового стекла. Но, по-видимому, в данном случае температура замерзания ферромагнитных кластеров выше 300 К. Петли гистерезиса магнитного момента наблюдались вплоть до 350 К [21]. Они подтверждают существование ферромагнитного упорядочения, которое может быть обусловлено непрямым взаимодействием ионов Mn через вырожденный двумерный электронный газ и/или суперобменом через анионы Se.

2.2.2. Магнитная силовая микроскопия.

Исследования проводили с помощью атомного силового микроскопа Nanoscope IIIa DimensionTM 3000SPM (Digital Instruments). Использовали кремниевый зонд, покрытый пленкой Co в режиме периодического контакта (Tapping Mode). Использовалась двухпроходная методика: сначала зонд сканировал топографию поверхности, потом возвращался в исходную точку, поднимался над поверхностью на высоту 100 нм и исследовал магнитную структуру. Регистрировалось изменение частоты колебаний зонда под действием магнитного поля исследуемого образца. Перед измерениями образцы InSe с 5 ат.% Mn намагничивались в поле постоянного магнита при комнатной температуре.

Обнаружены участки поверхности с градиентами магнитного поля (рис. 7). Большая часть поверхности образца не имеет магнитных особенностей. Обнаружены отдельные включения (размером 1–7 мкм), маг-

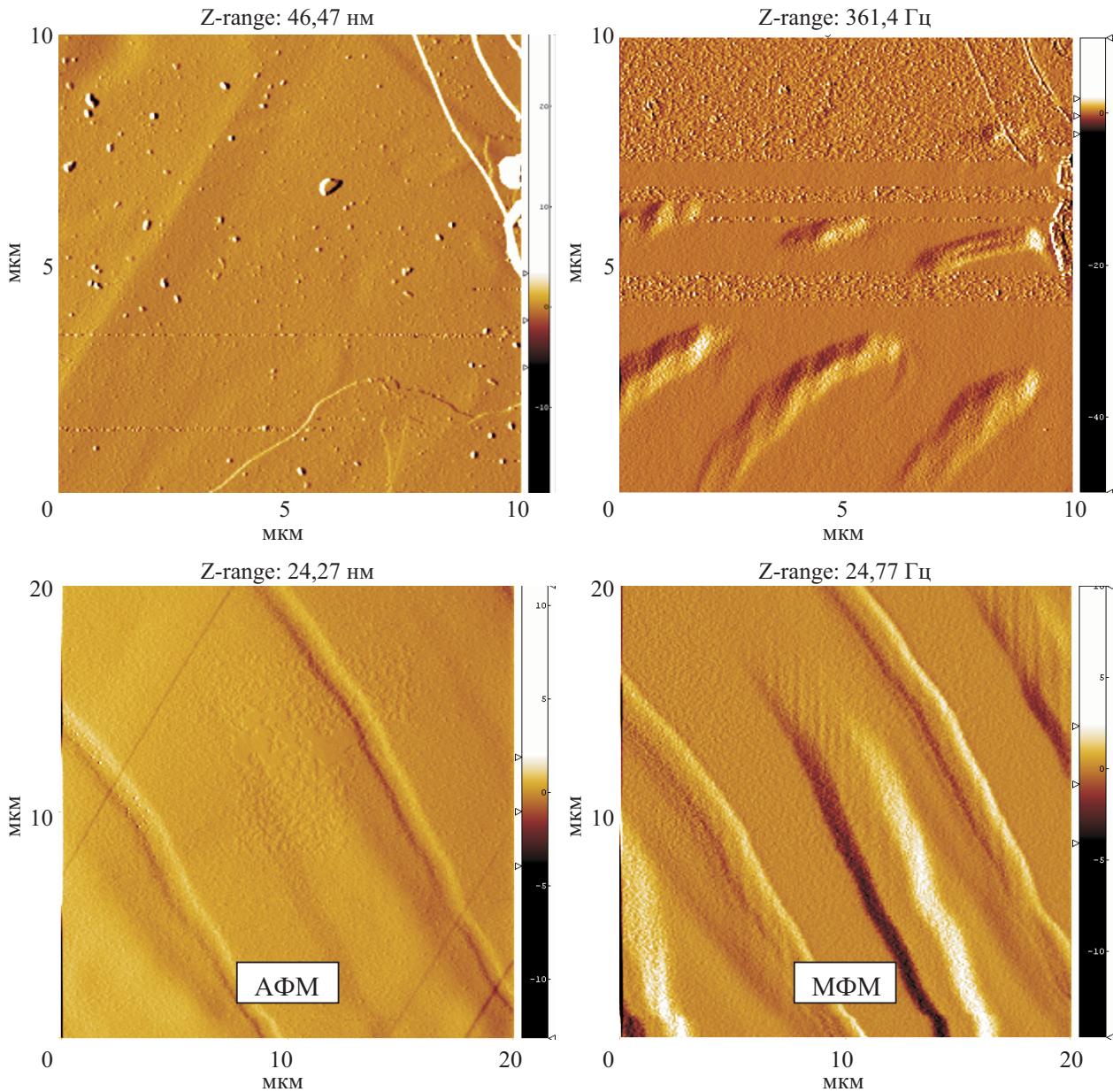


Рис. 7. АФМ топография поверхности (слева) и соответствующее ей МФМ изображение (справа) участков поверхности кристалла InSe с 5 ат.% Mn.

нитные свойства которых отличаются от свойств основного материала. Иногда эти включения локализованы на дефектах кристаллической решетки. Принимая к сведению результаты, полученные далее с помощью SIMS, такие включения можно идентифицировать как области с высоким содержанием марганца. Исследования чистого InSe не обнаружили никаких включений.

2.2.3. *Транспортные свойства.* В температурном интервале 4,2–310 К проведены исследования температурной зависимости удельного сопротивления образца InSe, содержащего 0,4 ат.% Mn (рис. 8,а). Для сравнения на рис. 8,б представлена зависимость $\rho(T)$ для чистого InSe. Из сравнения приведенных зависи-

мостей ясно видно, что легирование марганцем существенно изменяет температурный ход удельного сопротивления кристалла InSe, свидетельствуя, таким образом, об электрической активности примеси Mn в решетке InSe. Вместо металлического характера зависимости $\rho(T)$ в чистом InSe при $T > 75$ К для кристалла InSe<Mn> наблюдается уменьшение удельного сопротивления при повышении температуры. Полученная зависимость также отличается от представленной в работе [16] для кристалла InSe, содержащего 1 ат.% Mn. Авторы [16] не наблюдали перегиба $\rho(T)$ в области 70–90 К. На зависимости $\rho(T)$ (рис. 8,а) можно выделить два экспоненциальных участка в температурных интервалах $\Delta T_1 = 20\text{--}90$ К и $\Delta T_2 = 135\text{--}310$ К с

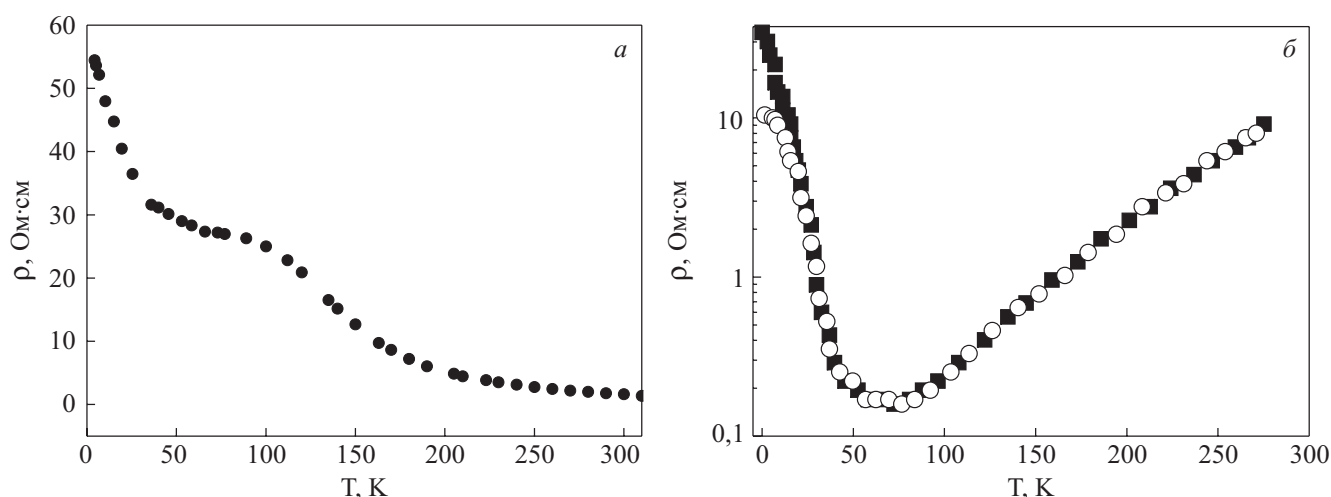


Рис. 8. Температурная зависимость удельного сопротивления InSe с 0,4 ат.% Mn (а) и нелегированного InSe (б).

энергиями активации 0,9 и 48,6 мэВ соответственно. Исследование температурной зависимости термоэдс образца InSe с 0,4 ат.% Mn в интервале 10–120 К (рис. 9) показало, что при $T < 30$ К α имеет положительный знак, а при $T = 30$ К происходит изменение знака на отрицательный.

Причинами такого поведения $\rho(T)$ и $\alpha(T)$ могут быть:

- изменение периода магнитной подрешетки фазы MnSe при $T < 70$ К;
- электрическая активность ионов Mn как акцепторов в состоянии твердого раствора в InSe ($E_A = 0,9$ мэВ);
- донорное поведение Mn, интеркалированного в Ван-дер-вальсовы щели кристалла InSe ($E_A = 48,6$ мэВ).

2.2.4. *Нейтронная дифрактометрия и SIMS.* Нейтронографические исследования проводили на ядерном импульсном реакторе на быстрых нейтронах ИБР-2 в Объединенном институте ядерных исследо-

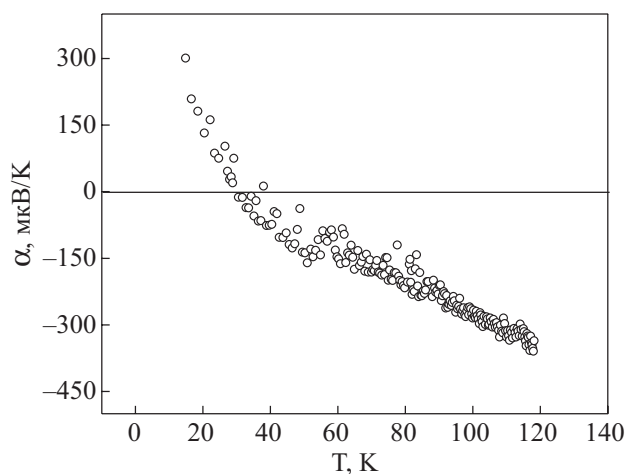


Рис. 9. Температурная зависимость термоэдс кристалла InSe с 0,4 ат.% Mn.

ваний в г. Дубна (Россия) с использованием дифрактометра ДН-2 методом времяпролетной нейтронной дифрактометрии [24,25]. Сканирование проводили в различных геометриях, что дает возможность выявлять особенности рефлексов при разных углах.

Анализ спектров нейтронной дифракции для слоистого полупроводника InSe с 0,4 ат.% Mn показал, что кристалл состоит из нескольких фаз: $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ и MnSe и наблюдаются также слабые рефлекссы In_4Se_3 [26].

Впервые в MnSe было обнаружено уменьшение периода магнитной подрешетки при $T < 70$ К, что приводит к усилению взаимодействия между магнитными моментами в магнитной ячейке и, возможно, к появлению нового ферромагнитного состояния. Последнее может быть причиной резкого возрастания величины МВ при снижении температуры от 70 до 2,4 К [26].

Ярко выраженные дифракционные рефлекссы включений фазы MnSe в слоистой матрице $\text{InSe}<\text{Mn}>$ свидетельствуют о слоистой форме этих включений. Последнее заключение возможно в связи с большей проникающей способностью нейтронов (\sim см) в сравнении с рентгеновскими лучами (\sim 4 мкм). Проявление как ферромагнитных, так и антиферромагнитных свойств в этой сложной магнитной системе приводит к заключению, что кристалл $\text{InSe}<\text{Mn}>$ представляет собой самоупорядоченную магнитную сверхрешетку, состоящую из чередующихся слоев ФМ $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ и АФМ MnSe. Это заключение удалось подтвердить с помощью SIMS исследований осцилляций распределения марганца по глубине образца.

Поскольку содержание марганца в слоях MnSe (50 ат.%) намного больше, чем в слоях $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ (\sim 1 ат.%), мы ожидали увидеть осцилляции содержания Mn. В случае образца InSe с 5 ат.% Mn были обнаружены только слабые осцилляции содержания Mn вблизи поверхности (\sim 0,01 мкм) из-за высокого фоно-

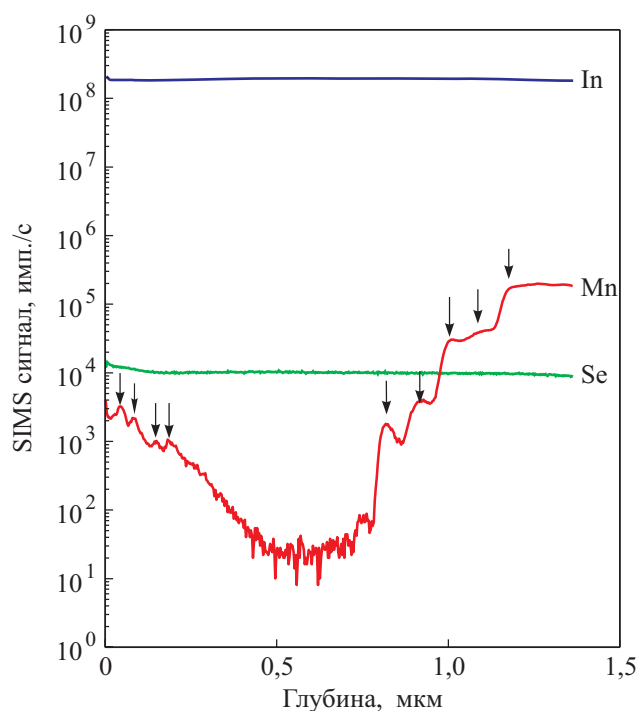


Рис. 10. SIMS-профиль кристалла InSe с 0,4 ат.% Mn, полученный при травлении ионами кислорода.

вого содержания Mn в кристалле. Напротив, в случае образца InSe с 0,4 ат.% Mn обнаружены ярко выраженные осцилляции содержания марганца по глубине кристалла (рис. 10). Периоды осцилляций составляли 40–85 нм. Изменение содержания Mn по глубине до ~1,5 мкм также подтверждает неоднородность распределения Mn в решетке InSe. Таким образом, исследования SIMS подтвердили наше заключение о самоорганизованной магнитной сверхрешетке в системе InSe<Mn>.

2.3. Выводы

Установлено, что кристалл InSe<Mn> имеет сложную магнитную структуру, которая является суперпозицией различных магнитных состояний: основной ферромагнитной фазы с температурой Кюри $T_C > 350$ К и антиферромагнитной фазы MnSe. Из исследований транспортных свойств получено подтверждение электрической активности ионов Mn в решетке InSe. Сделано предположение об образовании самоорганизованной магнитной сверхрешетки ФМ $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ /АФМ MnSe, которое подтверждается исследованиями нейтронной дифракции и SIMS.

3. Разбавленные магнитные полупроводники на основе ZnO:Mn и ZnO:Co

Интерес к оксиду цинка как к разбавленному магнитному полупроводнику возник в результате публикации теоретических работ [27–30], в которых был

предсказан ферромагнетизм в ZnO при его легировании переходными металлами с точкой Кюри выше комнатной температуры. Mn и Co считаются наиболее подходящими ионами для замещения Zn в решетке ZnO, так как обладают наибольшей растворимостью в ZnO, и вполне вероятно, что высокие спиновые состояния Mn^{2+} (d^5) и Co^{2+} (d^7) реализуются. Вслед за теоретическими появились экспериментальные работы по выявлению ферромагнетизма в ZnO, легированном переходными элементами. Исследовались керамические образцы, пленки, полученные по различным технологиям, а также монокристаллы ZnO, имплантированные магнитной примесью [31]. Однако экспериментальные результаты оказались противоречивыми. В одних работах ферромагнитное состояние было реализовано [32–38], в других ферромагнетизм не был обнаружен [39–43]. Более подробно теоретические аспекты ферромагнетизма в ZnO, а также некоторые экспериментальные результаты изложены в работе [44]. Таким образом, природа наблюдаемого ферромагнетизма до конца не изучена. Есть мнение, подтвержденное некоторыми работами, что ферромагнетизм в ZnO, легированном переходными металлами, обусловлен наличием второй фазы. В настоящей работе исследован магнитный момент образцов ZnO, легированных марганцем и кобальтом, в зависимости от содержания переходного металла.

3.1. Экспериментальная часть

Твердые растворы ZnO с марганцем и кобальтом были синтезированы из газовой фазы при разложении прекурсоров — ацетилацетонатов цинка, кобальта или марганца. Процесс термического разложения протекал в открытой кварцевой трубе с температурным градиентом. Смесь порошков прекурсоров испаряли при температуре 673 К, в то время как подложки (кварцевое стекло) располагались в зоне с температурой 473 К. Полученные образцы были исследованы с помощью рентгеновского фазового анализа на дифрактометре ДРОН-2. Магнитную восприимчивость образцов исследовали методом Фарадея в области температур 77–300 К, а также с помощью сверхпроводящего квантового интерферометра (СКВИД) в области температур 5–160 К. Полученные данные аппроксимировались в соответствии с законом Кюри–Вейсса. Количество введенной магнитной примеси приводится как весовые проценты в смеси исходных прекурсоров.

3.2. Результаты и обсуждение

На рис. 11 изображена температурная зависимость магнитной восприимчивости для образцов ZnO:Mn. Эти измерения, выполненные методом Фарадея, указывают на антиферромагнитное взаимодействие меж-

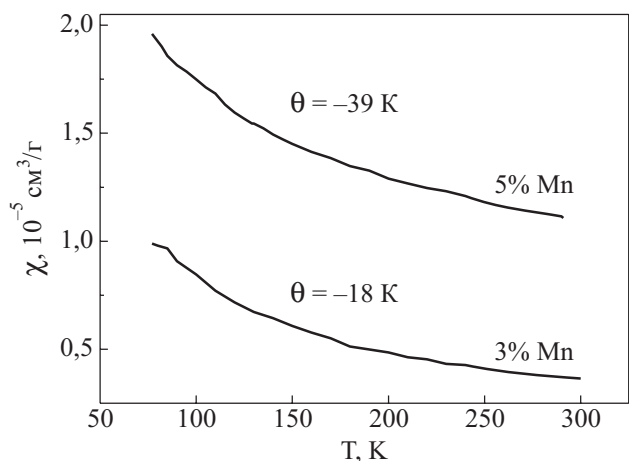


Рис. 11. Температурная зависимость магнитной восприимчивости ZnO:Mn, измеренная методом Фарадея.

ду соседними ионами марганца (отрицательная температура Вейсса). Рентгеноструктурный анализ выявил наличие второй фазы (α -Mn) в этих образцах. Не исключено и присутствие других антиферромагнитных фаз марганца со следующими температурами Нееля (MnO — 116 K, MnO₂ — 92 K, Mn₂O₃ — 76 K), которые не удалось выявить в связи с их низким содержанием. Твердые растворы ZnO:Mn (5%) без видимых признаков второй фазы были исследованы СКВИД-магнитометром. Результаты этих измерений указывают на парамагнитное состояние вещества (рис. 12).

Твердые растворы ZnO:Co при малом содержании кобальта (до 5%) также характеризовались парамагнитным состоянием. При превышении предела растворимости кобальта в ZnO в нем также формируется вторая фаза (металлический кобальт или CoO), приводящая к изменению температуры Вейсса. Например,

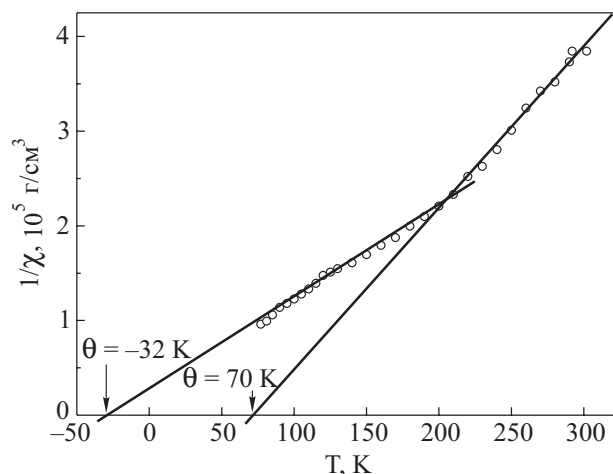


Рис. 13. Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости ZnO:Co (15%).

на рис. 13 изображена температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости для ZnO:Co (15%). На кривой можно выделить три участка, соответствующие магнитным фазам с разным θ : с ферромагнитным взаимодействием ($\theta \approx 70$ K), парамагнитную фазу ($\theta \approx 0$ K) и с антиферромагнитным взаимодействием ($\theta \approx -32$ K).

3.3. Выводы

Синтезированные твердые растворы ZnO:Co и ZnO:Mn проявляли в основном парамагнитное состояние. Параметр θ , отличный от нуля, вероятно, связан с наличием второй фазы, которая была обнаружена в некоторых образцах методом рентгенофазового анализа. Таким образом, указанным технологическим методом очень сложно синтезировать твердые растворы, не содержащие вторую фазу, вследствие, как оказалось, малого предела растворимости переходного ме-

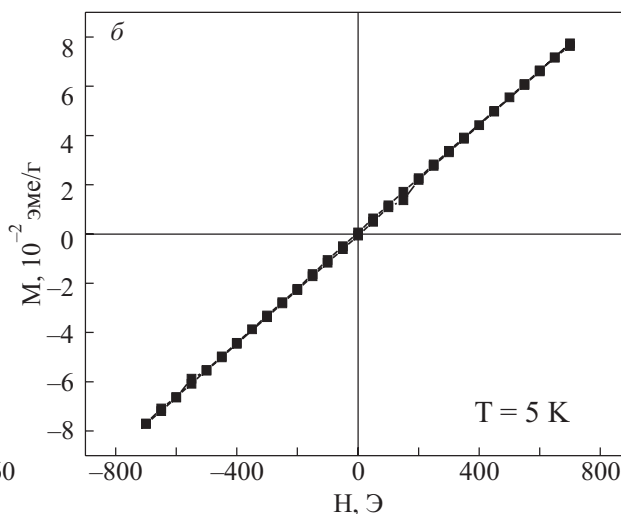
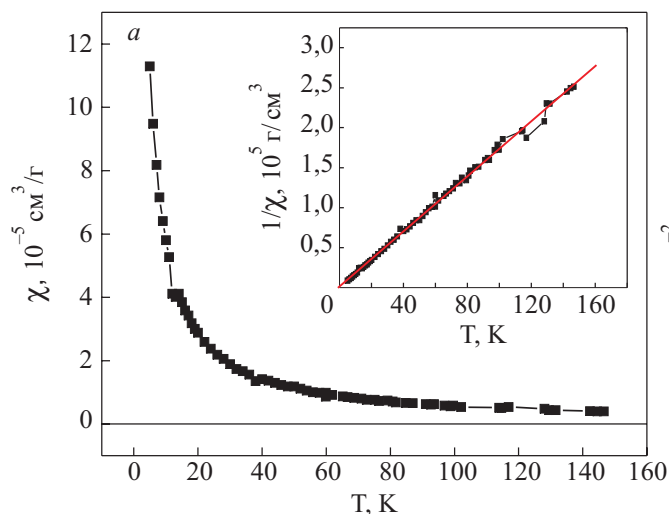


Рис. 12. Температурная зависимость магнитной восприимчивости (а) и полявая зависимость магнитного момента (б) ZnO:Mn (5%) в области низких температур, измеренные с помощью SQUID.

талла в ZnO и, по-видимому, так же сложно реализовать ферромагнитное состояние с высокой температурой Кюри.

Заключение

Мы видим, что самая высокая точка Кюри для $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$ значительно ниже комнатной температуры. На кристаллах $\text{ZnO}\langle\text{Co},\text{Mn}\rangle$ также не получены удовлетворительные результаты по повышению T_C . Обнаделяющие результаты получены на слоистом кристалле $\text{InSe}\langle\text{Mn}\rangle$. Его температура Кюри превышает 350 К, но природа ФМ упорядочения пока не ясна. Однако общим для всех исследованных материалов является наличие ФМ кластеров, как это имеет место в $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ [45]. Поэтому наличие неоднородного (кластерного) строения для исследованных спинтронных материалов МРФМП является скорее правилом, нежели исключением.

Высокое содержание примеси марганца катастрофически уменьшает подвижность носителей. Поэтому спинтронные материалы в массивном состоянии, по нашему мнению, имеют низкие шансы для эффективного практического применения. Выход может быть найден в применении систем с двумерным электронным газом. Действительно, в таких системах можно реализовать электронный канал с высокой подвижностью носителей тока и ферромагнитно-упорядоченный барьер [46]. Общность природы материала матрицы для электронной и магнитной подсистем позволяет минимизировать несоответствие периодов решетки при конструировании спинтронных приборов, которые могут быть получены с помощью МВЕ или CVD технологий. Примером магнитного взаимодействия ФМ полупроводников с дырочным газом служит наблюдение эффекта подмагничивания последнего ФМ кластерами MnSb ($T_C = 540$ К) в пленках GaMnSb , в результате чего дырки демонстрируют проявление аномального эффекта Холла [47].

1. M. Rodot, J. Lewis, H. Rodot, J. Cohen, and P. Mollard, *J. Phys. Soc. Jpn.* **21**, 627 (1966).
2. J. Cohen, A. Globa, P. Mollard, H. Rodot, and M. Rodot, *J. Phys. (Paris)* **29**, 4 (1968).
3. А.В. Бродовой, Г.В. Лашкарев, М.В. Радченко, Е.И. Слынько, К.Д. Товстюк, *Физика и техника полупроводников* **18**, 1547 (1984).
4. T. Story, R.R. Galazka, R.B. Frankel, and P.A. Wolff, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 777 (1986).
5. P. Lazarczyk, T. Story, M. Arciszewska, and R.R. Galazka, *JMMM* **169**, 151 (1997).
6. M. Sawicki, *Abstracts XXXII Intern. School Phys. Semicond. Compound Jaszowiec* (2004), p. 67.
7. T. Dietl and H. Ohno, *Physica* **E9**, 185 (2001).
8. Y. Fukuma, T. Murakami, H. Asada, and T. Koyanagi, *Physica E (Amsterdam)* **10**, 273 (2001).

9. W.Q. Chen, K.L. Teo, M.B. Jalil, and T. Liew, *J. Appl. Phys.* **99**, 08D515 (2006).
10. W. Knoff, P. Dziawa, V. Osinniy, B. Taliashvili, V. Domuchowski, E. Lusakowska, K. Swiatek, and T. Story, *Materials Science-Poland* **25**, 295 (2007).
11. W. Dobrowolski, B. Brodowska, M. Arciszewska, I. Kuryliszyn-Kudelska, V. Domukhovski, M. Wojcic, V.E. Slyn'ko, E.I. Slyn'ko, and V.K. Dugaev, *28th International Conference on the Physics of Semiconductors, ICPS 2006, Vienna, Austria*, 2006.
12. K. Binder and A.P. Young, *Rev. Mod. Phys.* **58**, 801 (1986).
13. G.V. Lashkarev, A.V. Brodovoi, S.D. Letuchenko, M.V. Radchenko, E.I. Slyn'ko, and V.P. Fedorchenko, *ФТП* **21**, 1921 (1987).
14. V.V. Slyn'ko, A.G. Khandozhko, Z.D. Kovalyuk, A.V. Zaslonskin, V.E. Slyn'ko, M. Arciszewska, and W.D. Dobrowolski, *ФТП* **39**, 806 (2005).
15. V.V. Slyn'ko, A.G. Khandozhko, Z.D. Kovalyuk, V.E. Slyn'ko, A.V. Zaslonskin, M. Arciszewska, and W.D. Dobrowolski, *Phys. Rev.* **B71**, 245301 (2005).
16. T.M. Pekarek, D.J. Arenas, I. Miotkowski, and A.K. Ramdas, *J. Appl. Phys.* **97**, 10M106 (2005).
17. G. Franzese, A. Byrd, J.L. Tracy, J. Garner, T.M. Pekarek, I. Miotkowski, and A.K. Ramdas, *J. Appl. Phys.* **97**, 10D308 (2005).
18. J.L. Tracy, G. Franzese, A. Byrd, J. Garner, T.M. Pekarek, I. Miotkowski, and A.K. Ramdas, *Phys. Rev.* **B72**, 165201 (2005).
19. T.M. Pekarek, B.C. Crooker, I. Miotkowski, and A.K. Ramdas, *J. Appl. Phys.* **83**, 6557 (1998).
20. T.M. Pekarek, C.L. Fuller, J. Garner, B.C. Crooker, I. Miotkowski, and A.K. Ramdas, *J. Appl. Phys.* **89**, 7030 (2001).
21. G.V. Lashkarev, V.V. Slyn'ko, V.I. Sichkovskiy, M.V. Radchenko, P. Aleshkevych, Z.D. Kovalyuk, R. Szymczak, W. Dobrowolski, R. Minikaev, and A.V. Zaslonskin, *Ukr. J. Phys.* **52**, 264 (2007).
22. G.V. Lashkarev, V.V. Slyn'ko, Z.D. Kovalyuk, V.I. Sichkovskiy, M.V. Radchenko, P. Aleshkevych, R. Szymczak, W. Dobrowolski, R. Minikaev, and A.V. Zaslonskin, *Materials Science and Engineering* **C27**, 1052 (2007).
23. J.B.C. Efreem D'Sa, P.A. Bhohe, K.R. Priolkar, A. Das, P.S.R. Krishna, P.R. Sarode, and R.B. Prabhu, *Pramana* **63**, 227 (2004).
24. A.M. Balagurov, *Physica B: Condens. Matter* **174**, 542 (1991).
25. А.М. Балагуров, *Физика элементарных частиц и атомного ядра* **23**, 1089 (1992).
26. A.I. Dmitriev, G.V. Lashkarev, P.E. Butorin, V.I. Sichkovskiy, M.V. Radchenko, Z.D. Kovalyuk, A.I. Beskrovni, P. Aleshkevych, R. Shimchak, D. Dobrowolski, and R. Minikaev, *Ukr. J. Phys.* **53**, 562 (2008).
27. T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand, *Science* **287**, 1019 (2000).
28. K. Sato and H. Katayama-Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, L555 (2000).
29. K. Sato and H. Katayama-Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, L334 (2001).

30. J.M.D. Coey, M. Venkatesan, and C.B. Fitzgerald, *Nature* **4**, 173 (2005).
31. Г.В. Лашкарев, М.В. Радченко, В.А. Карпина, В.И. Сичковский, *ФНТ* **33**, 228 (2007).
32. K. Ueda, H. Tabata, and T. Kawai, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 988 (2001).
33. H.-J. Lee, S.-Y. Jeong, C.R. Cho, and C.H. Park, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 4020 (2002).
34. K. Rode, A. Anane, R. Mattana, J.-P. Contour, O. Durand, and R. LeBourgeois, *J. Appl. Phys.* **93**, 7676 (2003).
35. Y.-H. Lin, J. Cai, C.-W. Nan, M. Kobayashi, and J. He, *J. Appl. Phys.* **99**, 056107 (2006).
36. P. Sharma, A. Gupta, K.V. Rao, F.J. Owens, R. Sharma, R. Ahuja, J.M. Osorio, B. Johansson, and G.A. Gehring, *Nature Materials* **2**, 673 (2003).
37. P. Sharma, A. Gupta, F.J. Owens, A. Inoue, and K.V. Rao, *J. Magn. Magn. Mater.* **282**, 115 (2004).
38. S.W. Jung, S.J. An, and G.C. Yi, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 4561 (2002).
39. S.J. Han, T.H. Jang, B.G. Park, J.H. Park, and Y.H. Jeong, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 920 (2003).
40. M.H. Kane, K. Shalini, C.J. Summers, R. Varatharajan, J. Nause, C.R. Vestal, Z.J. Zhang, and I.T. Ferguson, *J. Appl. Phys.* **97**, 023906 (2005).
41. Z. Jin, T. Fukumura, M. Kawasaki, K. Ando, H. Saito, T. Sekiguchi, Y.Z. Yoo, M. Murakami, Y. Matsumoto, T. Hasegawa, and H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 3824 (2001).
42. A. Tiwari, C. Jin, A. Kvit, D. Kumar, J.F. Muth, and J. Narayan, *Solid State Commun.* **121**, 371 (2002).
43. A.S. Risbud, N.A. Spaldin, Z.Q. Chen, S. Stemmer, and R. Seshadri, *Phys. Rev.* **B68**, 205202 (2003).
44. C. Liu, F. Yun, and H. Morkoc, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **16**, 555 (2005).
45. M.V. Radchenko, G.V. Lashkarev, V.I. Sichkovskyy, V. Osinniy, T. Story, and J. Sadowski, *Ukr. J. Phys.* **50**, 1351 (2005).
46. G.V. Lashkarev and M.V. Radchenko, *Material Science and Material Properties for Infrared Optoelectronics*, Proc. SPIE, **4355**, 201 (2001).
47. В.В. Рыльков, Б.А. Аронзон, Ю.А. Данилов, Ю.Н. Дроздов, В.П. Лесников, К.И. Маслаков, В.В. Подольский, *ЖЭТФ* **121**, 823 (2005).

Diluted magnetic semiconductors based on II–VI, III–VI and IV–VI compounds

G.V. Lashkarev, V.I. Sichkovskiy, M.V. Radchenko, V.A. Karpina, P.E. Butorin, O.I. Dmitriev, V.I. Lazorenko, E.I. Slyn'ko, P.M. Lytvyn, R. Jakiela, W. Knoff, T. Story, and P. Aleshkevych

Phase and chemical compositions, magnetic susceptibility, SIMS, magnetic force microscopy and neutron diffractometry of $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$, $\text{InSe}\langle\text{Mn}\rangle$ and $\text{ZnO}\langle\text{Co,Mn}\rangle$ single crystals were investigated in a wide range of temperatures and magnetic fields. It is found that in $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$ there exists a ferromagnetic ordering with Curie temperature $T_C \sim 50$ K, caused by indirect exchange interaction between the Mn ions via degenerate hole gas. The FM regions of the crystal at $T < 50$ K are shown to be in a spin glass state. In $\text{InSe}\langle\text{Mn}\rangle$ hysteresis loops of magnetic moment $M(H)$ are observed up to 350 K, testifying that the FM ordering connected with FM clusters does exist in which a superexchange between Mn ions via anions (Se) and with indirect interaction via 2D electron gas is supposed to occur. The magnetic sublattice period for the α -MnSe (antiferromagnetic) second phase inclusions is found to be doubled at $T < 70$ K. Its disposition in the layered structure of the InSe matrix is of regular character, resulting in a self-assembled superlattice FM/AFM. The temperature dependence of magnetic moment in $\text{ZnO}\langle\text{Co,Mn}\rangle$ follows the Curie law. With increasing the Co concentration in ZnO higher than the solubility limit, hysteresis loops are observed as a result of the second FM phase occurrence. In the case of the doping element within the solubility limits, $\text{ZnO}\langle\text{Mn}\rangle$ and some $\text{ZnO}\langle\text{Co}\rangle$ samples display antiferromagnetic behavior.

PACS: 72.20.My Galvanomagnetic and other magnetotransport effects;
75.50.Pp Magnetic semiconductors;
68.37.Rt Magnetic force microscopy (MFM).

Keywords: diluted magnetic semiconductors, spin electronic, magnetic susceptibility, resistivity, anomalous Hall effect.