

05

## Новый ферромагнетик с температурой Кюри выше комнатной — легированный Mn халькопирит $\text{CdGeAs}_2$

© Р.В. Демин, Л.И. Королева, С.Ф. Маренкин, С.Г. Михайлов,  
В.М. Новоторцев, В.Т. Калинин, Т.Г. Аминов,  
Р. Шимчак, Г. Шимчак, М. Баран

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

E-mail: koroleva@ofef343.phys.msu.ru

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва

E-mail: marenkin@rambler.ru

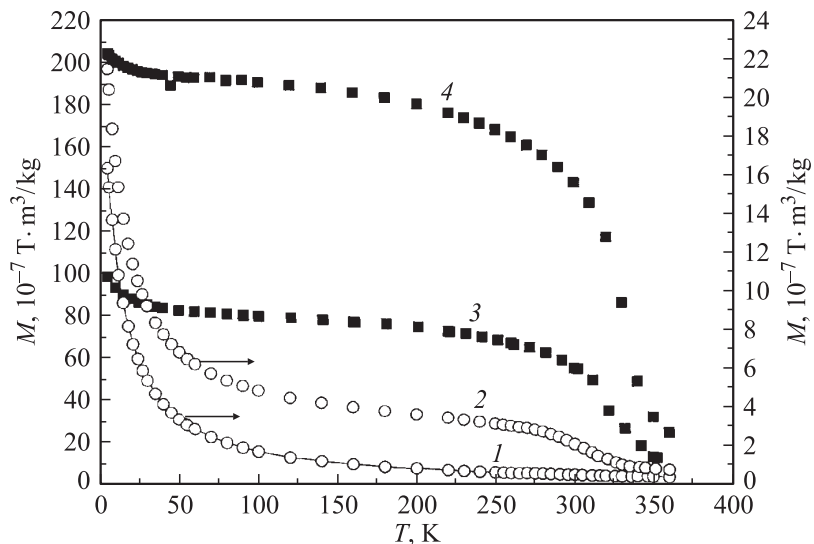
Institute of Physics of Poland Academy of Science, 02668 Warsaw, Poland

E-mail: szymr@ifpan.edu.pl

В окончательной редакции 31 мая 2004 г.

При легировании полупроводника  $\text{CdGeAs}_2$  марганцем получены ферромагнетики с высокими значениями температуры Кюри, достигающими 355 К. Показано, что это неоднородные магнетики: они состоят из ферромагнитной и парамагнитной фаз. Доля первой фазы увеличивается с уровнем легирования. Возникновение ферромагнетизма в указанной системе связывается с наличием вакансий типа  $(\text{Cd}, \text{V}_\text{C}, \text{Mn})\text{GeAs}_2$  или нестехиометрии типа  $(\text{Cd}, \text{Ge}, \text{Mn})\text{GeAs}_2$ , так как по теоретическим оценкам только в этих случаях ферромагнитное состояние энергетически более выгодно, чем состояние спинового стекла.

В последнее время много внимания уделяется исследованию разбавленных магнитных полупроводников из-за их возможного применения в устройствах, одновременно использующих магнитные и полупроводниковые свойства [1,2]. Наиболее изученной является система  $\text{GaAs}:\text{Mn}$ , однако температура Кюри  $T_C$  в ней не превышает 110 К. Для применений в спинтронике нужны ферромагнитные (ФМ) полупроводники с  $T_C > 300$  К. Недавно высокотемпературный ФМ был обнаружен в халькопиритах  $\text{CdGeP}_2:\text{Mn}$ ,  $\text{ZnGeP}_2:\text{Mn}$  [3–5] и  $\text{ZnSnAs}_2:\text{Mn}$  [6], в которых точка Кюри значительно выше комнатной температуры. В нашей работе описывается халькопирит  $\text{CdGeAs}_2:\text{Mn}$ , в котором  $T_C = 355$  К.



**Рис. 1.** Температурная зависимость намагниченности  $M(T)$  в магнитном поле 5Т монокристалла  $\text{CdGeAs}_2:\text{Mn}$  с 0.5 mass.% Mn (1) и поликристаллических образцов с 1, 3 и 6 mass.% Mn (2, 3, 4 соответственно).

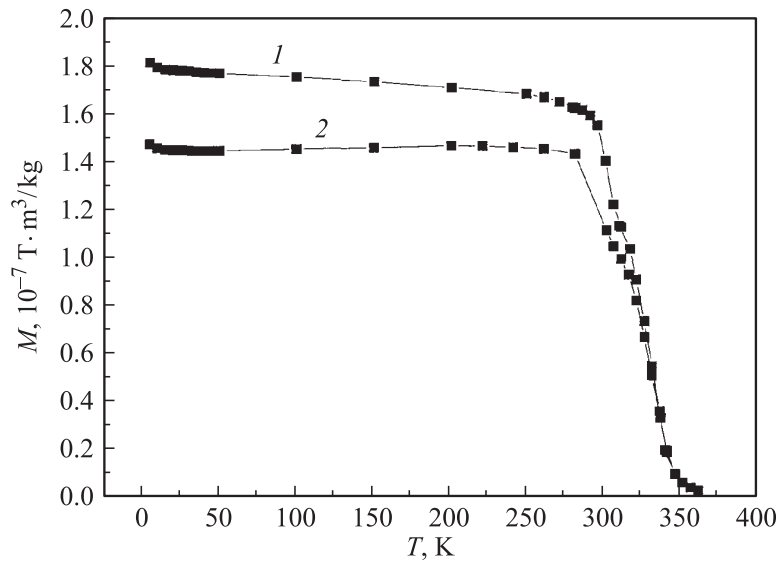
Для выращивания монокристалла  $\text{CdGeAs}_2$  с 0.5 mass.% Mn использовался вертикальный вариант метода Бриджмена, поликристаллические образцы были получены с помощью твердотельных реакций. По данным рентгенофазового анализа все образцы имели структуру халькопирита и являлись однофазными. Измерения намагниченности производились СКВИД-магнитометром и электросопротивления — четырехзондовым методом. Парамагнитная (ПМ) восприимчивость была измерена весовым методом с электромагнитной компенсацией.

На рис. 1 приводятся кривые зависимости намагниченности  $M$  от температуры  $T$  в магнитном поле 5Т всех исследованных образцов и на рис. 2 — кривые  $M(T)$  в магнитном поле 100 Ое, полученные при охлаждении образца с 3 mass.% Mn от 370 до 5 К в этом поле (кривая 1) и после охлаждения образца в отсутствие поля с последующим нагревом (кривая 2). Изотермы намагниченности при  $T > T_C$  имеют нелинейный характер и не насыщаются вплоть до максимальных

Магнитные и электрические характеристики  $\text{CdGeAs}_2:\text{Mn}$ 

Монокристалл (МН) или поликристалл (ПЛ)	$T_C$ , К	$\theta$ , К	$\mu$ , $\mu_B$	$T_{\rho \text{ max}}$ , К
МН с 0.5 mass. % Mn			7.1	
ПЛ с 1 mass. % Mn	350	301	7.4	276
ПЛ с 3 mass. % Mn	355	329	8.0	324
ПЛ с 6 mass. % Mn	355	321	8.0	291

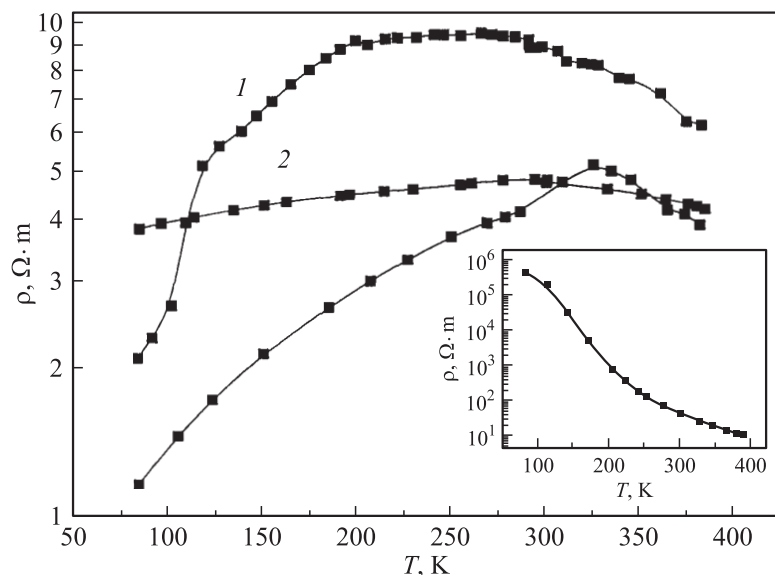
полей измерения 5 Т. Коэрцитивная сила поликристаллических образцов мала, она не превышает 0.004 Т, что свидетельствует о малой магнитокристаллической анизотропии. Для монокристалла с 0.5 mass.% экспериментально полученная кривая  $M(T)$  в 5 Т хорошо аппроксимируется функцией Ланжевена для системы невзаимодействующих магнитных моментов  $\mu = 7.1 \mu_B$ . Это видно из рис. 1, на котором приводятся экспериментальная кривая (точки) и подгоночная кривая  $M(T)$  (сплошная линия). Как видно из рис. 1, для поликристаллических образцов зависимость  $M(T)$  более сложная, чем для монокристалла: при  $T > 80$  К она характерна для ферромагнетика, однако при  $T < 80$  К наблюдается резкое возрастание  $M$  с падением  $T$  и кривые  $M(T)$  в этой температурной области похожи на кривую  $M(T)$  для монокристалла. Отсюда можно предположить, что в поликристаллических образцах из-за неравномерного распределения ионов Mn часть образца находится в ФМ-состоянии с удельной намагниченностью  $M_1$ , а другая часть — в состоянии, близком к ПМ с удельной намагниченностью  $M_2$ , так что суммарная намагниченность  $M = M_1 + M_2$ . При  $T > 80$  К  $M_1 > M_2$  и при  $T < 80$  К  $M_1 < M_2$ . Экстраполицией прямолинейных участков кривых  $M(T)$  из области  $T > 100$  К до пересечения с осью  $M$  мы получили приблизительные значения  $M_1$  в интервале  $5 \leq T \leq 100$  К и затем определили  $M_2 = M - M_1$ . Оказалось, что  $M_2(T)$  для поликристаллических образцов хорошо аппроксимируется функцией Ланжевена с магнитными моментами  $\mu = 7.4 \div 8 \mu_B$  (см. таблицу), что близко к значению  $\mu = 7.1 \mu_B$  для монокристалла. При ПМ-состоянии максимальная величина  $\mu$  равнялась бы  $5 \mu_B$  на ион Mn; на опыте  $\mu = 7.1 \div 8 \mu_B$ , что можно связать с существованием наряду с магнитно-невзаимодействующими молекулами с ионами Mn кластеров, включающих в себя несколько подобных молекул, магнитно-взаимодействующих.



**Рис. 2.** Температурная зависимость намагниченности образца с 3 mass.% Mn в магнитном поле 100 Oe, полученная при охлаждении образца в указанном поле (1), и при нагревании от 5 K после охлаждения от 370 до 5 K в отсутствие поля (2).

Намагниченность  $M_1$  поликристаллических образцов составляет 12% от суммарной намагниченности у состава с 1 mass. % Mn, 76% — у состава с 3 mass.% Mn и 91% — у состава с 6 mass.% Mn. Наличие „почти“ ПМ-части ответственно за обнаруженное нами различие кривых  $M(T)$ , измеренных в слабом поле 0.01 T при охлаждении образца до 5 K в этом поле и после охлаждения образца в отсутствие поля (рис. 2).

Температура Кюри такого магнитно-двухфазного образца есть температура Кюри его ФМ-части. Температуру Кюри в данном случае нельзя определить подгонкой кривых  $M(T)$  под функцию Бриллюэна, а также с помощью метода термодинамических коэффициентов Белова–Арротта из-за магнитной неоднородности образцов. Поэтому величина  $T_C$  была определена экстраполяцией наиболее крутой части кривой  $M(T)$  до ее пересечения с осью  $T$ , т. е. таким же способом, как и



**Рис. 3.** Температурная зависимость удельного электросопротивления монокристаллического образца (вставка) и поликристаллических образцов с 1, 3, 6 mass.% Mn (1, 2, 3 соответственно).

в работах [4,5]. Полученные таким путем величины  $T_C$  представлены в таблице. Применение указанного способа определения  $T_C$  вполне оправданно, так как вклад в  $M$  от  $M_2$  у образцов с 3 и 6 mass.% в районе  $T_C$  меньше на  $\sim 2$  порядка, чем вклад от  $M_1$ , и почти не зависит от температуры. Это наглядно демонстрируется сравнением кривой  $M(T)$  для монокристаллического образца с 0.5 mass.%, которая подчиняется функции Ланжевена, с кривыми  $M(T)$  для поликристаллических образцов, у которых величины  $\mu$  примерно одинаковы, однако величина  $M_2$  при каждой температуре меньше, чем величина  $M$  для монокристалла, так как в поликристаллических образцах объем „почти“ ПМ-части меньше объема ФМ-части. ПМ-восприимчивость поликристаллических образцов подчиняется закону Кюри–Вейсса с величинами парамагнитных точек Кюри  $\theta$ , приведенными в таблице. Величины  $\theta$  и  $T_C$  близки, что характерно для ферромагнетиков.

На рис. 3 показана температурная зависимость удельного электросопротивления  $\rho$  всех исследованных образцов. Видно, что у монокристалла (см. вставку к рис. 3) зависимость  $\rho(T)$  характерна для невырожденных полупроводников. У поликристаллических образцов на кривых  $\rho(T)$  наблюдается максимум при  $T_{\rho \max} \leq T_C$  (величины  $T_{\rho \max}$  приводятся в таблице). При  $T > T_{\rho \max}$  проводимость имеет полупроводниковый характер, а при  $T < T_{\rho \max}$  — металлический. Магнитосопротивление у всех исследованных образцов отсутствует в интервале  $80 \leq T \leq 400$  К в пределах точности эксперимента 0.01%. Определение типа носителей заряда по знаку термоэлектродвижущей силы при 300 К показало, что у всех образцов, за исключением состава с 6 mass.%, преобладающим является дырочный тип проводимости, а у состава с 6 mass.% — электронный.

Происхождение ФМ в разбавленных магнитных полупроводниках было исследовано при вычислении электронной структуры из первых принципов [7,8]. В этих системах эффективное обменное взаимодействие определяется в основном конкуренцией между двойным обменом и сверхобменными взаимодействиями. Если в  $A^{II}B^{IV}C_2^V$  ионы  $Cd^{2+}$  замещаются ионами  $Mn^{2+}$ , превалирует сверхобмен и, как показано в [9], основным состоянием является состояние спинового стекла. Если же ионы  $Ge^{4+}$  замещаются ионами  $Mn^{3+}$ , являющимися акцепторами в данном случае, в системе будет ФМ, возникающий из-за двойного обмена, осуществляемого дырками. Однако вычисления энергии образования показали, что ФМ-состояние энергетически не выгодно. Для системы  $CdGeP_2:Mn$  в работе [10] показано, что наличие в ней вакансий типа  $(Cd, V_C, Mn)GeP_2$  или нестехиометрии типа  $(Cd, Ge, Mn) GeP_2$  делает энергетически более выгодным ФМ-состояние, чем состояние спинового стекла. По-видимому, подобным образом можно объяснить ФМ-состояние и высокую проводимость дырочного типа в поликристаллических составах  $CdGeAs_2:Mn$  с 1 и 3 mass.% Mn. Однако в составе с 6 mass.% тип проводимости — электронный, и здесь, возможно, часть атомов Mn расположена в междоузлиях.

## Список литературы

- [1] *Ohno H.* // Science. 1998. V. 281. P. 951–952.
- [2] *Prinz G.A.* // Science. 1998. V. 282. P. 1660–1662.
- [3] *Medvedkin G.A., Ishibashi T., Nishi T.* et al. // Jpn. J. Appl. Phys. 2000. V. 39. P. L949–L951.

- [4] *Medvedkin G.A., Hirose K., Ishibashi T.* et al. // *J. Cryst. Growth.* 2002. V. 236. P. 609–612.
- [5] *Sato K., Medvedkin G.A., Nishi T.* et al. // *J. Appl. Phys.* 2001. V. 89. P. 7027–7029.
- [6] *Choi S., Cha G.-B., Hong S.C.* et al. // *Solid State Commun.* 2002. V. 122. P. 165–167.
- [7] *Akai H.* // *Phys. Rev. Lett.* 1998. V. 81. P. 3002–3005.
- [8] *Akai H., Kamatani T., Watanabe S.* // *J. Phys. Soc. Jpn. Suppl. A.* 2000. V. 69. P. 112–116.
- [9] *Zhao Y.-J., Geng W.T., Freeman A.J., Oguchi T.* // *Phys. Rev. B.* 2001. V. 63. P. 201202-1 (R)–201202-4 (R).
- [10] *Sato K., Medvedkin G.A., Ishibashi T.* et al. // *J. Phys. Chem. Sol.* 2003. V. 64. P. 1461–1468.