

P14-2010-45

Т. Н. Мамедов¹, Д. Герлах², К. И. Грицай¹, В. А. Кецко³,
Г. Д. Нипан³, А. В. Стойков^{1,2}, Р. Хасанов², У. Циммерманн²

ПОИСК МАГНИТОУПОРЯДОЧЕННОЙ ФАЗЫ
В СИСТЕМЕ $Zn_{0,99}Co_{0,01}O$ μ SR-МЕТОДОМ

Направлено в журнал «Письма в ЭЧАЯ»

¹Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

²Институт Пауля Шеррера, Виллиген, Швейцария

³Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова, Москва

Мамедов Т. Н. и др.
Поиск магнитоупорядоченной фазы
в системе $Zn_{0,99}Co_{0,01}O$ μ SR-методом

P14-2010-45

С целью поиска магнитоупорядоченной фазы исследовано поведение поляризации отрицательных мюонов в $Zn_{0,99}Co_{0,01}O$. Образец был получен методом твердофазного синтеза из ZnO и Co_3O_4 . Измерения проводились в поперечном спину мюона магнитном поле 1,5 кГс в интервале температур 5–300 К, а также в отсутствие внешнего магнитного поля при температуре 6 К. Фактов, свидетельствующих о возникновении дальнего магнитного порядка, не обнаружено.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных проблем им. В. П. Дзелепова ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 2010

Mamedov T. N. et al.
Search for Magnetic-Ordered Phase
in $Zn_{0,99}Co_{0,01}O$ by the μ SR-Method

P14-2010-45

The behavior of the negative muon polarization was studied to search for possible magnetic ordered phase in $Zn_{0,99}Co_{0,01}O$. The sample was produced by solid-phase reaction method by using ZnO и Co_3O_4 . Measurements were performed in transverse magnetic field 1.5 kG in the temperature range 5–300 K and in zero external magnetic field at temperature 6 K. There were not observed any evidences for the long-range magnetic order.

The investigation has been performed at the Dzhelepov Laboratory of Nuclear Problems, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 2010

ВВЕДЕНИЕ

Разбавленные магнитные полупроводники вызывают пристальный интерес с точки зрения их возможного прикладного применения в областях опто- и магнитоэлектроники. Хотя магнитные полупроводники известны давно, поиск материалов с высокой температурой Кюри T_C , которые послужили бы основой для изготовления элементов электроники, работоспособной при комнатной температуре и выше, не прекращается. Наиболее подробно исследованы магнитные свойства бинарного полупроводника из арсенида галлия с примесью марганца $Ga_{1-x}Mn_xAs$, у которого температура Кюри составляет 159 К [1]. Недавно ферромагнетизм при комнатной температуре был обнаружен в полупроводниках $CdGeP_2:Mn$ и $CdGeAs_2:Mn$ [2].

Из теоретических расчетов [3, 4] следует, что внедрением некоторых элементов переходных металлов в ZnO можно получить магнитный полупроводник с температурой Кюри выше комнатной. Эти расчеты стимулировали проведение серии экспериментальных исследований свойств соединений $Zn_{1-x}Me_xO$ (где Me — V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) (см., например, [5–19]). Результаты экспериментальных работ оказались противоречивыми — в некоторых работах сообщалось о наблюдении ферромагнитных свойств у образцов ZnO , допированных Mn, Co или Ni, а в других ферромагнетизм обнаружен не был.

В теоретическом [20] и экспериментальном [21] исследованиях авторы пришли к заключению, что для возникновения ферромагнитного упорядочения в ZnO , кроме элементов переходных металлов, необходимо допирование образца азотом. По расчетам [20], появление носителей заряда p -типа (дырок) способствует возникновению ферромагнитного обменного взаимодействия спинов атомов переходных металлов в ZnO . В то же время из расчетов [22, 23] следует, что магнитное упорядочение в системе $Zn_{1-x}Co_xO$ возможно в присутствии в определенных концентрациях пары $Co-V_O$, состоящей из кобальта и вакансии кислорода. Причем в зависимости от соотношений концентрации ионов кобальта и пары $Co-V_O$ может возникать любая из следующих возможных магнитных фаз: парамагнитная, суперпарамагнитная, антиферромагнитная, ферромагнитная и спин-стекольная. По мнению авторов работ [22, 23], наблюдаемые в некоторых экспериментах магнитные свойства $Zn_{1-x}Me_xO$ обусловлены возникновением суперпарамагнитного со-

стояния. Для идентификации этих состояний недостаточно измерения магнитной восприимчивости и гистерезиса в ее зависимости от магнитного поля. Авторы также отмечают, что для идентификации магнитных фаз в данном случае наиболее подходят такие микроскопические методы, как μ SR, ЭПР и дифракция γ -квантов.

ZnO относится к широкозонным «прямым» полупроводникам, кристаллическая структура — вюрцит, $\rho = 5,6 \text{ г/см}^3$, $E_g = 3,35 \text{ эВ}$, $T_D = 416 \text{ К}$, $T_{\text{пл}} = 2248 \text{ К}$, $g_n = -1,94$ [24], $g_p \simeq 1,5$ [24]. Монокристаллы и пленки ZnO в основном обладают проводимостью n -типа, что обусловлено высокой концентрацией собственных дефектов: доноров типа междоузельного Zn_i , вакансий цинка V_{Zn} и вакансий кислорода V_O . По этой же причине получение образца p -типа проводимости путем легирования ZnO элементами V группы (N, P, As) оказывается достаточно сложным, а электронные состояния акцепторных центров в ZnO практически не исследованы. В литературе имеется лишь несколько работ, в которых сообщается о получении образцов p -типа допированием ZnO азотом (см., например, [25, 26]). Атом азота, замещающий кислород в кристаллической решетке ZnO, образует акцепторный центр с энергией ионизации $E_v = 140 \text{ МэВ}$ [26] ($E_v = 180 \text{ МэВ}$ [27]).

Настоящая работа посвящена поиску возможной магнитоупорядоченной фазы в системе $Zn_{0,99}Co_{0,01}O$ с помощью μ SR-метода на пучке поляризованных отрицательных мюонов. При остановке мюонов в исследуемом образце часть отрицательных мюонов захватываются атомами кислорода. Поскольку боровский радиус мюона на $1s$ -уровне примерно в $m_\mu/m_e \simeq 207$ раз меньше, чем радиус $1s$ -электрона, отрицательный мюон экранирует на единицу заряд ядра, и структура электронной оболочки данного атома кислорода становится аналогичной структуре электронной оболочки атома азота. Поляризация спина мюона зависит от состояния электронной оболочки захватившего мюон атома, от взаимодействия этого атома со средой и от магнитной структуры среды. В парамагнитных материалах при диамагнитной оболочке захватившего мюон атома прецессия спина мюона будет происходить на частоте, близкой к $f \simeq 13,55 \cdot H$, где H — внешнее магнитное поле на образце в кГс и частота в МГц.

Проведенные ранее исследования в ряде оксидов переходных металлов показывают [28], что при фазовом переходе парамагнетик-антиферромагнетик поляризация мюонов на $1s$ -уровне атома кислорода, наблюдаемая на частоте прецессии свободного спина мюона во внешнем магнитном поле, скачкообразно уменьшается в два-три раза. В парамагнитной фазе наблюдается релаксация спина мюона со скоростью 0,1–1 МГц, обусловленная взаимодействием магнитных моментов мюона и электронов d -оболочки переходных металлов. В антиферромагнитной фазе магнитные моменты атомов переходных металлов упорядочены, что приводит к существенному росту скорости релаксации спина мюона и, соответственно, к отсутствию поляризации мюона на

частоте прецессии свободного спина. В ферромагнитной же фазе возможно наблюдение прецессии спина мюона в магнитном поле домена в отсутствие внешнего магнитного поля.

ИЗМЕРЕНИЯ

Измерения были выполнены на спектрометре GPD [29], расположенном на мюонном канале μE1 ускорителя протонов Института Пауля Шеррера (PSI, Швейцария), в магнитном поле и в отсутствие внешнего магнитного поля. Величина перпендикулярного к направлению вектора начальной поляризации спина мюона однородного магнитного поля составляла 1,5 кГс с долговременной стабильностью не хуже чем 10^{-4} . Измерения проводились в криостате, продуваемом парами гелия, что позволяло изменять температуру образца в диапазоне 4,2–300 К. Образец был упакован в медную ювету. Ювета с образцом приклеивалась к медному держателю. Температура образца стабилизировалась с точностью не хуже чем 0,1 К.

Был использован поликристаллический образец с общим весом ~ 5 г $\text{Zn}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}$. Образец был получен путем твердофазного синтеза из соответствующего брутто-состава смеси ZnO и Co_3O_4 . Однофазность образца проверялась рентгенофазным анализом на дифрактометре ДРОН-2. Метод получения однофазных образцов $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ подробно описан в работе [18].

Временная эволюция поляризации мюонов $P(t)$, остановившихся в образце, исследовалась путем измерения временного распределения электронов из реакции $\mu^- \rightarrow e^- + \bar{\nu}_e + \nu_\mu$, вылетающих по направлению, перпендикулярному внешнему магнитному полю. Зависимость количества зарегистрированных электронов от времени (по отношению к времени остановки мюонов в образце) имеет следующий вид:

$$N(k) = \sum_{i=1}^2 N_{0i} \exp(-t/\tau_i) \{1 + G_i(t)\} + \text{Bg}, \quad (1)$$

$$G_i(t) = 1/3 \cdot P_i(t) \cos(2\pi f_i t + \varphi_i), \quad t = \Delta t \cdot k - t_0,$$

где N_{0i} — величина, определяемая количеством мюонов, захваченных атомами i -типа ($i = 1$ — Zn, $i = 2$ — O); τ_i — время жизни мюона на $1s$ -уровне в атоме i -типа; f_i и φ_i — частота и фаза прецессии спина мюона в магнитном поле; Bg — случайный фон, не связанный с распадом остановившихся в образце мюонов; k и Δt — номер канала и ширина канала гистограммы; t_0 — положение нуля времени в гистограмме.

В настоящих измерениях Δt составляла 0,625 нс. Методика измерений и процедура восстановления функции поляризации спина мюона $P_i(t)$ из аппаратурных μ^- SR-спектров подробно описаны в работах [30, 31].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные данные фитировались функцией (1) в предположении, что $P_i(t) = P_{0i} \exp(-\lambda_i t)$ и $\lambda_i = 0$ в случае Zn. Поскольку времена жизни мюона на 1s-уровнях меди и цинка весьма близки — $(163,5 \pm 1,0)$ и $(160 \pm 0,7)$ нс [32], в функции (1) вклады мюонов, остановившихся в кювете и держателе, и мюонов, захваченных атомами цинка в образце, описывались как одно слагаемое под знаком суммы (одна экспонента с варьируемым временем жизни). По этой причине величина поляризации мюонов в цинке, найденная в настоящих измерениях, несколько занижена, и эти результаты в дальнейших обсуждениях не принимались во внимание. Далее мы будем рассматривать результаты исследования поведения поляризации мюонов, захваченных атомами кислорода. Следует отметить, что фитирование экспериментальных данных с использованием функции поляризации $P(t) = P_0 \exp(-\sqrt{\lambda t})$, соответствующей релаксации спина мюона в разбавленной системе случайно распределенных флуктуирующих магнитных моментов, не приводит к заметному уменьшению χ^2 .

На рис. 1 представлены зависимости поляризации спина мюона $G(t)$ от времени на 1s-уровне кислорода, измеренные при 6 и 150 К. Экспериментальные данные после вычитания вкладов фона, Cu и Zn умножены на $\exp(t/\tau_O)$ (где $\tau_O = 1,840$ мкс — время жизни мюона на кислороде) и проведено суммирование по восьми каналам ($\Delta t = 5$ нс). Как видно, имеет место релаксация — уменьшение поляризации спина мюона во времени.

Температурные зависимости скорости релаксации λ и величины начальной поляризации спина мюона $a = P_0/3$ на 1s-уровне кислорода представлены на рис. 2. С ростом температуры скорость релаксации спина мюона уменьшается, а начальная поляризация увеличивается. Температурные зависимости λ и a приближенно описываются следующими функциями: $\lambda = 2,25 \cdot T^{-0,5}$ и $a = 0,034 + 0,00004 \cdot T$. Не исключено, что вблизи 6 К имеются некоторые нерегулярности в зависимостях λ и a от температуры.

Частота прецессии спина мюона в магнитном поле не зависит от температуры (см. рис. 3) и среднее значение в интервале 5–300 К составляет $f = 20,271 \pm 0,002$ МГц при ожидаемой для поля 1500 Гс величине $f_0 = 20,330$ МГц. Соответственно, сдвиг частоты прецессии спина мюона в образце составляет $\Delta f/f_0 = (f_0 - f)/f_0 = (2,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$.

Как следует из приведенных выше данных, в $Zn_{0,99}Co_{0,01}O$ скачкообразное изменение поляризации спина мюона в зависимости от температуры отсутствует. Имеет место лишь практически плавный рост скорости релаксации и уменьшение величины поляризации спина мюона с падением температуры. Наблюдаемая начальная поляризация спина мюона на 1s-уровне кислорода при комнатной температуре близка к максимально возможной величине с учетом деполяризации мюона при переходах из возбужденных уровней в основ-

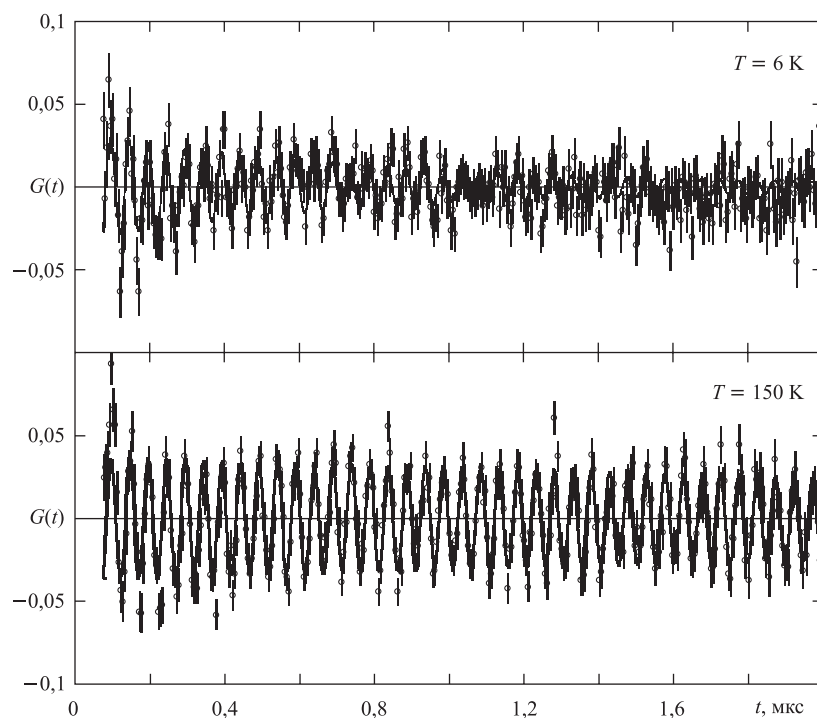


Рис. 1. Временная зависимость поляризации спина мюона $G(t)$ на $1s$ -уровне кислорода в $Zn_{0,99}Co_{0,01}O$

ное состояние. Эти данные указывают на отсутствие магнитного фазового перехода и дальнего магнитного порядка в диапазоне температур исследования, по крайней мере, с единой температурой перехода в целом для всего образца. Однако не исключено возникновение ближнего магнитного порядка с уменьшением температуры, на что указывает постепенное уменьшение амплитуды поляризации спина мюона.

Ферромагнитное упорядочение в образце может быть обнаружено также измерениями в нулевом внешнем магнитном поле. При ферромагнитном упорядочении магнитных моментов атомов (ионов) кобальта в объеме отдельных доменов должно существовать значительное магнитное поле. Соответственно, в отсутствие внешнего магнитного поля спин мюона на $1s$ -уровне кислорода будет прецессировать во внутреннем магнитном поле отдельных доменов. При этом проекция вектора поляризации на направление начальной поляризации мюона зависит от угла θ между направлением магнитного поля в домене и

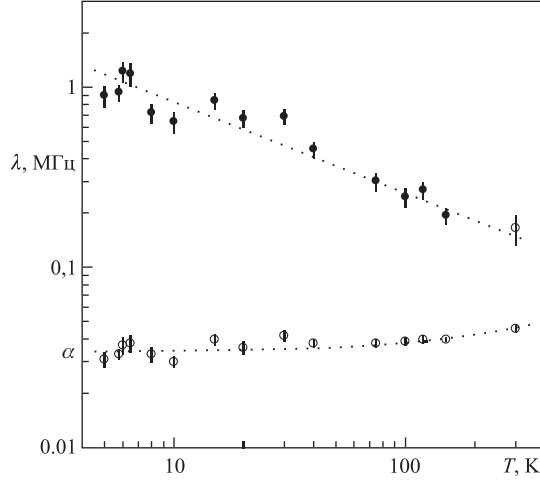


Рис. 2. Температурные зависимости начальной поляризации λ (открытые кружки) и скорости релаксации λ (темные кружки) спина мюона на $1s$ -уровне кислорода в $\text{Zn}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}$

начальной поляризации мюона как

$$G_z(t) = 1/3 \cdot P_0 \cdot (\cos^2(\theta) + \sin^2(\theta) \cdot \cos(2\pi ft)). \quad (2)$$

При равной вероятности различных ориентаций доменов в пространстве усреднение по углу θ приводит лишь к уменьшению наблюдаемой амплитуды прецессии спина на треть по сравнению с величиной, соответствующей истинному значению поляризации мюона (см., например, [33]):

$$G(t) = 1/3 \cdot P_0 \cdot (1/3 + 2/3 \cdot \cos(2\pi ft)). \quad (3)$$

Однако при измерениях в отсутствие внешнего магнитного поля при $T = 6$ К прецессии спина мюона с частотой в интервале 0,14–250 МГц обнаружено не было. В то же время во внешнем магнитном поле 1500 Гс во всем интервале температур 5–300 К наблюдается прецессия спина мюона (и незначительный сдвиг частоты прецессии), свидетельствующая о наличии поляризации спина мюона. То есть отсутствие сигнала прецессии спина мюона в нулевом внешнем поле не обусловлено полной потерей поляризации мюона в веществе. Следовательно, ферромагнитное упорядочение в образце со значением магнитного поля в доменах более 10 Гс отсутствует. Не исключено также следующее обстоятельство: в силу случайного распределения атомов кобальта и того, что образец порошкообразный, размеры областей, где воз-

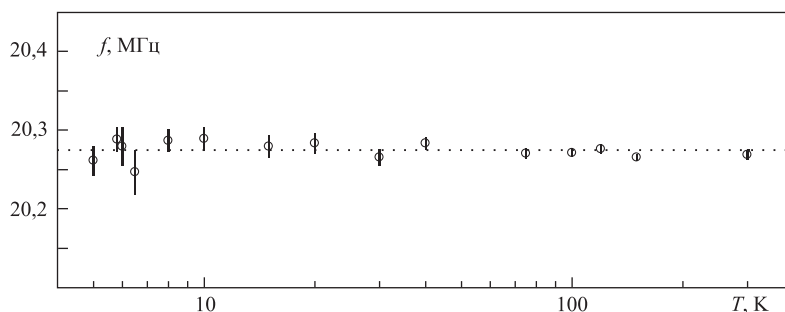


Рис. 3. Температурная зависимость частоты прецессии спина мюона на $1s$ -уровне кислорода в $Zn_{0,99}Co_{0,01}O$

никает корреляция магнитных моментов ионов Co, значительно меньше размера домена, характерного для обычных магнитных материалов (суперпарамагнитное состояние), и сильно отличаются друг от друга. При этом величина магнитного поля в разных частях образца будет отличаться, что может приводить к отсутствию наблюдаемой прецессии спина мюона в нулевом внешнем магнитном поле.

Таким образом, полученные в настоящем эксперименте результаты не свидетельствуют в пользу возникновения дальнего магнитного порядка в системе $Zn_{0,99}Co_{0,01}O$ в диапазоне температур 5–300 К. Однако не исключено образование небольших, по сравнению размерами доменов, локальных областей в образце, где имеет место корреляция магнитных моментов ионов кобальта.

Авторы благодарны дирекции Института Пауля Шеррера за предоставление возможности проведения настоящих измерений и В. Н. Дугинову за полезную дискуссию.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Edmonds K. W. et al. // Phys. Rev. Lett.* 2004. V. 92. P. 037201-1–037201-4.
2. *Demin R. et al. // Phys. Status Solidi.* 2004. V. 1. P. 3525–3528;
Novotortsev V. M. et al. // J. Inorg. Chem. 2005. V. 50. P. 492–497.
3. *Dietl T. et al. // Science.* 2000. V. 287. P. 1019–1022.
4. *Sato K., Katayama-Yoshida H. // Physica B: Cond. Matter.* 2001. V. 308–310. P. 904–907.
5. *Jin Z. et al. // J. Appl. Phys. Lett.* 2001. V. 78. P. 3824–3826.
6. *Ueda K., Tabata H., Kawai T. // J. Appl. Phys. Lett.* 2001. V. 79. P. 988–990.
7. *Lee H.-J. et al. // J. Appl. Phys. Lett.* 2002. V. 81. P. 4020–4022.

8. Kim J. H. et al. // J. Appl. Phys. 2002. V. 92. P. 6066–6071.
9. Lim S.-W., Hwang D.-K., Myoung J.-M. // Solid State Commun. 2003. V. 125. P. 231–235.
10. Schwartz D. A. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. P. 13205–13218.
11. Rode K. et al. // J. Appl. Phys. 2003. V. 93. P. 7676–7678.
12. Jedrecy N. et al. // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. P. 041308-1–041308-4.
13. Vankatesan M. et al. // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 93. P. 177206-1–177206-4.
14. Sluter M. H. F. et al. // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 94. P. 187204-1–187204-4.
15. Ramachandran S., Tiwari A., Narayan J. // J. Appl. Phys. Lett. 2004. V. 84. P. 5255–5257.
16. Lawes G. et al. // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. P. 045201-1–045201-5.
17. Kane M. H., Shalini K., Summers C. J. // J. Appl. Phys. 2005. V. 97. P. 023906-1–023906-6.
18. Hunan Г. Д. и др. // Журнал неорганической химии. 2006. Т. 51(12). С. 2083–2089.
19. Singhal R. K. et al. // Physica B: Cond. Matter. 2009. V. 404(19). P. 3275–3280.
20. Maouche D., Ruterana P., Louail L. // Phys. Lett. A. 2007. V. 365. P. 231–234.
21. Cao P. et al. // Physica B. 2007. V. 392. P. 255–258.
22. Pemmaraju C. D. et al. // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. P. 054428-1–054428-10.
23. Hanafin R. et al. // Acta Physica Polonica A. 2009. V. 115, No. 1. P. 263–265.
24. Reynolds D. C., Litton C. W., Collins T. C. // Phys. Rev. 1965. V. 140 (5A). P. A1726–A1734.
25. Vaithianathan V. et al. // J. Cryst. Growth. 2006. V. 287. P. 85–88.
26. Rogozin И. В. // Физика и техника полупроводников. 2007. Т. 41, вып. 8. С. 924–928.
27. Jianguo Lu et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2007. V. 40. P. 3177–3181.
28. Евсеев В. С. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1978. Т. 27. С. 249–252.
Баландин М. П. и др. // ЖЭТФ. 1983. Т. 84(3). С. 1125–1128.
29. Abela R. et al. // Нур. Int. 1994. V. 87. P. 1105–1110.
30. Mamedov T. N. et al. // J. Phys.: Cond. Matter. 1999. V. 11. P. 2849–2860.
31. Мамедов Т. Н., Стойков А. В., Горелкин В. Н. // ЭЧАЯ. 2002. Т. 33, вып. 4. С. 1005–1039.
32. Suzuki T., Measday D. F., Roalsvig J. P. // Phys. Rev. C. 1987. V. 35. P. 2212–2224.
33. Смилга В. П., Белоусов Ю. М. Мюонный метод исследования веществ. М.: Наука, 1991.

Получено 31 марта 2010 г.

Редактор *М. И. Зарубина*

Подписано в печать 09.04.2010.

Формат 60 × 90/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 0,69. Уч.-изд. л. 0,81. Тираж 290 экз. Заказ № 56961

Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований
141980, г. Дубна, Московская обл., ул. Жолио-Кюри, 6.

E-mail: publish@jinr.ru

www.jinr.ru/publish/