

Метамагнетизм вблизи T_C в Mn-замещенном халькопирите $Cd_{0.90}Mn_{0.10}GeAs_2$

Л. С. Лобановский¹⁾, В. М. Новоторцев⁺, С. Ф. Маренкин⁺, В. М. Трухан, Т. В. Шёлковая

ГО НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, 220072 Минск, Беларусь

⁺Институт общей и неорганической химии РАН им. Н.С. Курнакова, 119991 ГСП-1, Москва, Россия

Поступила в редакцию 25 февраля 2009 г.

Проведено исследование магнитных и электрических свойств твердого раствора $Cd_{0.90}Mn_{0.10}GeAs_2$ со структурой халькопирита в широком температурном и полевоом интервале. Обнаружено, что в $Cd_{0.90}Mn_{0.10}GeAs_2$ вблизи температуры магнитного упорядочения индуцируется метамагнитный переход из состояния с низкой намагниченностью в состояние с высокой намагниченностью, сопровождающийся гистерезисом магнитных свойств. Внешнее магнитное поле при температурах выше T_C также индуцирует метамагнитный переход. С ростом температуры выше T_C скачок намагниченности уменьшается, в то время как поля, индуцирующие метамагнитный переход, возрастают. Исходя из поведения намагниченности при метамагнитном переходе, а также анализа зонной структуры твердого раствора диарсенида кадмия-германия с марганцем высказано предположение о зонном характере магнетизма и метамагнетизма в эффективном магнитном поле.

PACS: 75.10.Lp, 75.30.Kz

В настоящее время большой интерес исследователей привлекают материалы с большими значениями степени спиновой поляризации носителей заряда. Такие материалы могут найти применение в перспективных элементах радиоэлектроники и ячейках памяти. Одними из представителей этого класса соединений являются тройные соединения $A^{II}B^{IV}C_2^V$ (где А – Zn, Cd; В – Ge; С – As, P) со структурой халькопирита, частично замещенные марганцем [1, 2]. В диамагнитном соединении $CdGe(As, P)_2$ при замещении ионов кадмия и германия марганцем обнаружен концентрационный фазовый переход в ферромагнитное состояние [2, 3]. Важная для практического применения характеристика – температура Кюри таких твердых растворов превышает комнатную (максимальна для $ZnGeAs_2 + 3.5$ масс.% Mn, $T_C = 367$ K) [4]. Поляризация носителей заряда в твердых растворах $CdGeAs_2\{Mn\}$ близка к 100%, что делает их перспективными для применения в элементах спинтроники при комнатных температурах.

Помимо практического, к данным твердым растворам существует и теоретический интерес. В настоящее время обсуждается механизм формирования магнитного состояния в этих твердых растворах. В частности, в работах [5, 6] были выполнены комплексные исследования магнитных и электрических свойств твердых растворов $CdGeAs_2\{Mn\}$ с

различным содержанием ионов марганца. Высказано предположение о существовании ферромагнитной и суперпарамагнитной фаз в этих твердых растворах, доля которых определяется концентрацией ионов марганца, статистически распределенных в твердых растворах. Результаты интерпретируются в предположении, что магнетизм в твердых растворах $CdGeAs_2\{Mn\}$ формируется в результате конкуренции двух противоположных эффектов: антиферромагнитного сверхобменного взаимодействия $Mn^{2+}-Mn^{2+}$ и ферромагнитного двойного обменного взаимодействия $Mn^{2+}-Mn^{3+}$ [7]. При низких концентрациях ионов марганца доминирует первый, приводя к состоянию типа спинового стекла, а для случая с относительно высокой концентрацией ионов марганца, когда происходит частичное замещение ионов Ge^{4+} ионами Mn^{3+} , доминирует второй вариант обменных взаимодействий, проявляющийся в ферромагнетизме. В [8] также была показана важная роль вакансий и нестехиометрии в формировании ферромагнетизма в этих твердых растворах.

В [5, 6] на температурной зависимости намагниченности образца $CdGeAs_2 + 3$ масс.% Mn, снятой в режиме $ZFC + FC$, вблизи T_C можно видеть аномалию, природа которой в статье не исследовалась. Аномалии на температурной зависимости намагниченности существуют также в соединениях, допированных марганцем, $ZnGeAs_2$ (при температуре ~ 160 K) [9] и в $ZnGeP_2$ (при температуре ~ 100 K) [10].

¹⁾e-mail: Lobanov@ifftp.bas-net.by

В силу недостаточной ясности природы ферромагнетизма в марганец-замещенных халькопиритах $\text{CdGeAs}_2\{\text{Mn}\}$, представляет интерес исследование физических свойств вблизи T_C этих твердых растворов с целью более детального понимания причин, формирующих магнитное состояние.

Для исследований нами выбран $\text{Cd}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{GeAs}_2$, так как этот твердый раствор близок по катионному составу к твердому раствору $\text{CdGeAs}_2 + 1$ масс.% Mn, исследованному в [5]. Последний, в свою очередь, обладает выраженными ферромагнитными свойствами, а точка Кюри этого твердого раствора (измеренная из парамагнитной восприимчивости [5, 6]) составляет 301 К и лежит в рабочей области температур нашей измерительной системы.

В качестве компонентов шихты при синтезе образца $\text{Cd}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{GeAs}_2$ использовали Ge, дважды пересублимированный Mn и ранее синтезированный CdAs_2 . В шихту добавляли дополнительную навеску мышьяка согласно данным по давлению пара As над кристаллическим мышьяком и расплавом CdGeAs_2 .

На первом этапе синтеза $\text{Cd}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{GeAs}_2$ температуру, при которой начиналась интенсивная возгонка мышьяка, поднимали со скоростью 100 град/ч до 750–770 °С и выдерживали не менее 36 ч. На втором этапе, при 900 °С производили вибрационное перемешивание в течение 6 часов. На третьем этапе при температурах 600–630 °С проводили гомогенизирующий отжиг образцов в течение суток с последующей закалкой образца.

Рентгеноструктурный анализ был выполнен на дифрактометре ДРОН-3М в $\text{Cu-K}\alpha$ -излучении. Полнопрофильный анализ рентгенограмм проводился по методу Ритвельда.

Магнитные свойства измерялись на вибрационном магнитометре Sryogenic в температурном интервале 6–315 К и магнитных полях до 14 Тл. Нами также выполнены детальные исследования магнитных свойств вблизи T_C . Измерение электрических свойств и эффекта Холла проведено по четырехзондовой методике в указанном ранее температурном и полевом интервалах.

Методами рентгеноструктурного анализа установлено (рис.1), что полученный образец $\text{Cd}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{GeAs}_2$ однофазный и кристаллизуется в структуру типа халькопирита (пр. гр. $I - 42d$) с параметрами: $a = b = 5.933(1) \text{ \AA}$, $c = 11.216(1) \text{ \AA}$ ($V = 395.66 \text{ \AA}^3$, $c/a = 1.89$). Параметры a и c элементарной ячейки полученного нами твердого раствора близки к результатам, полученным авторами [1]. Существует некоторое несоответствие

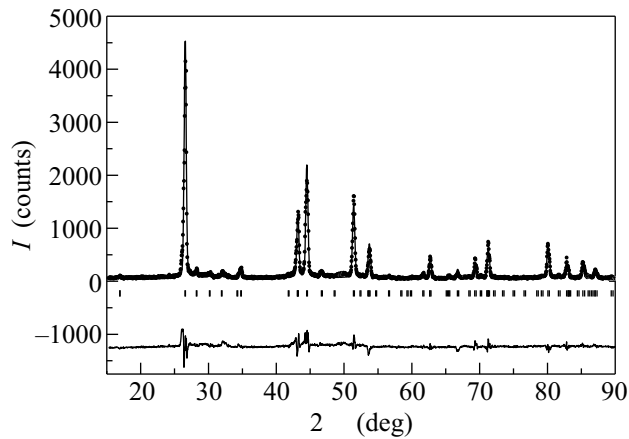


Рис.1. Рентгенограмма твердого раствора $\text{Cd}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{GeAs}_2$, обработанная с помощью программы FullProf. Указаны также брегговские положения структурных рефлексов и разностная кривая между экспериментальными и теоретическими данными

в интенсивностях определенных структурных рефлексов, вероятно, связанное с получением образца методом закалки, приведшим как к образованию дефектов в структуре, так и к возможным смещениям части катионов из своих структурных позиций. Состав твердого раствора $\text{Cd}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{GeAs}_2$ был определен микрорентгеноспектральным анализом. Установлено равномерное распределение элементов по объему образца с соотношением компонент: $\text{Cd}(0.894)\text{Mn}(0.103)\text{Ge}(0.999)\text{As}(2.004)$.

Температурные зависимости удельной намагниченности образца, снятые в различных магнитных полях, показаны на рис.2. Из температурных кри-

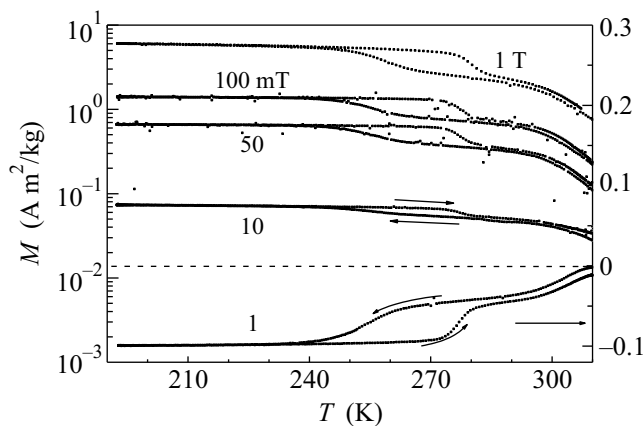


Рис.2. Температурная зависимость удельной намагниченности $\text{Cd}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{GeAs}_2$, измеренная вблизи T_C в различных магнитных полях

вых намагниченности, снятых в слабых полях (1 мТл и 10 мТл) видно, что магнитное упорядочение в

$\text{Cd}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{GeAs}_2$ формируется при температурах ниже 309 К (рис.2). Это значение близко к величине точки Кюри, установленной в [5] из парамагнитной восприимчивости для образца $\text{CdGeAs}_2 + 1$ масс.% Mn. При увеличении внешнего магнитного поля температура Кюри сдвигается в область более высоких температур. Отрицательная намагниченность нашего образца, измеренная в поле 1 мТл, вероятно, указывает на то, что в процессе синтеза мы получили частично анизотропный образец. При этом, в процессе измерения намагниченности, ось анизотропии образца, в общем случае, направлена противоположно направлению внешнего магнитного поля. Уже в поле 10 мТл, которое превышает коэрцитивную силу этого твердого раствора, видно, что образец перемагничен и имеет положительную намагниченность.

На температурной зависимости намагниченности несколько ниже T_C также видна аномалия, аналогичная обнаруженной в [5, 6] и выражающаяся в резком изменении наклона кривой намагниченности при $T \sim 280$ К. В отличие от температуры Кюри, температура проявления аномалии слабее подвержена влиянию внешним магнитным полем. При циклических измерениях температурных зависимостей намагниченности (на рис.2 показаны стрелками) обнаружен температурный гистерезис магнитных свойств в интервале 240 – 290 К, что предполагает существование фазового перехода в этой области температур.

На рис.3а показаны полевые зависимости удельной намагниченности твердого раствора $\text{Cd}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{GeAs}_2$, полученные вблизи температуры магнитного упорядочения и при 6 К. При низких температурах исследуемый твердый раствор является магнитомягким материалом с намагниченностью насыщения $\sim 9.9 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ или $5.8 \mu_B/\text{Mn}$.

При измерении полевой зависимости удельной намагниченности образцов вблизи температуры магнитного упорядочения нами обнаружен метамагнитный переход (рис.3а). Критические поля, индуцирующие переход, и величина скачка намагниченности зависят от температуры образца. С ростом температуры критическое поле возрастает, а скачок намагниченности уменьшается. Используя данные полевых зависимостей удельной намагниченности, мы построили диаграмму состояний в координатах $H - T$ (рис.3б), характеризующую области с высокой (НМ) и низкой (ЛМ) намагниченностью, а также область существования метамагнитного перехода (ММТ). Критические поля начала, B_S , и завершения, B_F , перехода для диаграммы определялись по наибольшей крутизне кривой намагниченности от поля,

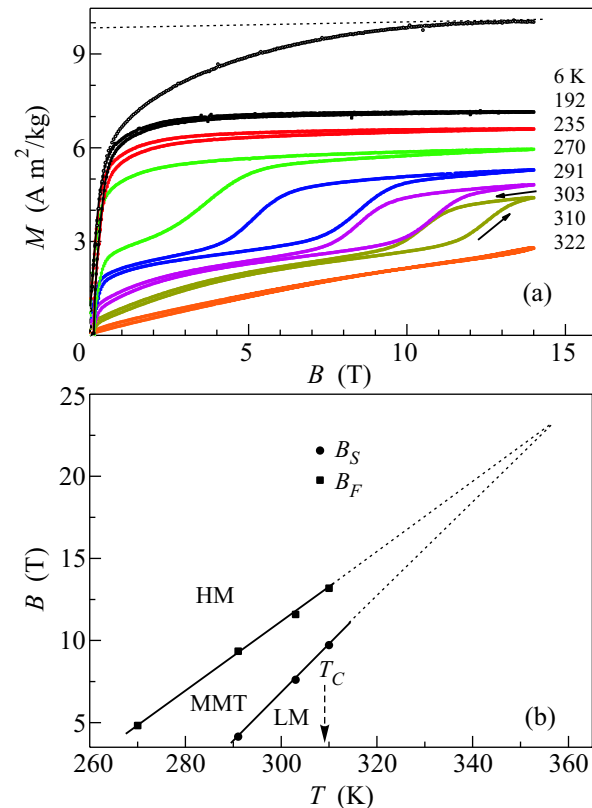


Рис.3. (а) Полевая зависимость удельной намагниченности $\text{Cd}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{GeAs}_2$, измеренная при различных температурах (б) Фазовая диаграмма в координатах $B - T$, показывающая область существования метамагнитного перехода. Обозначены области с высокой (НМ) и низкой (ЛМ) намагниченностью, а также область существования метамагнитного перехода (ММТ)

то есть по минимуму (максимуму) второй производной этой кривой от индукции магнитного поля. Из диаграммы, путем экстраполяции в область высоких температур и полей (рис.3б, пунктирная линия), видно, что метамагнитный переход может существовать в температурном интервале до ~ 350 К.

Результаты измерений электрических свойств твердого раствора $\text{Cd}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{GeAs}_2$ показаны на рис.4. Из температурной зависимости электросопротивления установлено, что во всей измеренной области температур исследуемый твердый раствор проявляет металлический тип проводимости без аномалий. Магниторезистивный эффект, установленный из полевых измерений электросопротивления при различных температурах, показывает, что при температуре 200 К магнитосопротивление положительно и составляет в поле 14 Тл менее 2%. В области метамагнитного перехода поведение магнитосопротивления также слабо выражено, однако имеет более сложный харак-

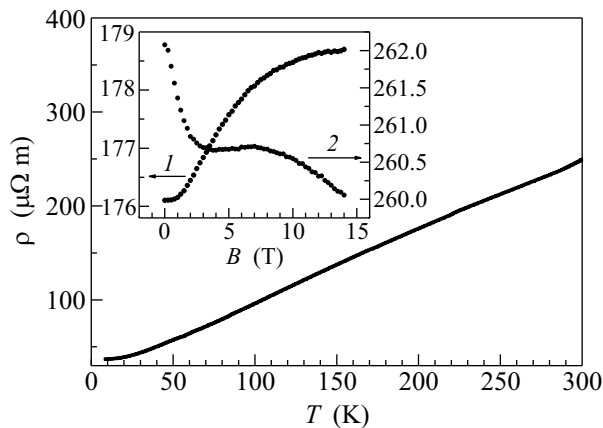


Рис.4. Температурная зависимость удельного электрического сопротивления $\text{Cd}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{GeAs}_2$. На вставке показаны изотермы электросопротивления во внешнем магнитном поле при температурах: 1 – 200 К; 2 – 315 К

тер (рис.4, вставка). При температуре 315 К магнитосопротивление отрицательно во всем измеренном диапазоне полей: в полях до 3 Тл сопротивление убывает, в полях от 3 до 7 Тл сопротивление практически не изменяется, а выше 7 Тл сопротивление вновь незначительно убывает. Величина магниторезистивного эффекта не превышает 1%.

Измерения эффекта Холла в наших образцах показали, что транспортные свойства твердого раствора $\text{Cd}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{GeAs}_2$ формируются носителями заряда с положительным знаком.

Из исследования намагниченности следует, что ферромагнитное состояние вблизи температуры Кюри претерпевает изменения с изменением температуры и поля. Из измерений полевых зависимостей намагниченности вблизи T_C можно предположить, что магнитное состояние в этих твердых растворах носит зонный характер. Подобные зависимости в поведении намагниченности при метамагнитном переходе наблюдались в твердых растворах со структурой пирита $\text{Co}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)$ [11], фазах Лавеса $\text{R}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ ($\text{R}=\text{Y}$, редкоземельный элемент) [12] и системе $\text{Sc}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Fe}_2$ [13]. Наши предположения основываются также на результатах работ авторов [14, 15], в которых проводились расчеты зонной структуры твердых растворов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$. Условием для возникновения зонного магнетизма должна быть положительная кривизна кривой плотности электронных состояний вблизи уровня Ферми [16]. В [14, 15] при исследовании твердых растворов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$ наблюдается именно такая зависимость плотности электронных состояний от энергии электронов, то есть в CdGeAs_2 существует участок с относительно высокой плотностью элек-

тронных состояний несколько ниже уровня Ферми. Внедрение ионов марганца ведет к примешиванию 3d-уровней марганца на уровне Ферми с низкой плотностью электронных состояний. Вероятно, на кривой плотности электронных состояний происходит смещение уровня Ферми на участок с высокой положительной кривизной и реализуются благоприятные условия для формирования зонного магнетизма.

Как отмечалось ранее, немаловажную роль в формировании магнитных свойств твердых растворов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$ играют ионы марганца, находящиеся в различных кристаллографических позициях (замещая ионы кадмия и германия). Таким образом, существуют условия для формирования двухподрешеточной магнитной структуры. Вероятно, одна из подрешеток при температуре Кюри создает эффективное магнитное поле, которое при понижении температуры расщепляет зонную структуру на подзоны с различной ориентацией спина и способствует возникновению зонного магнетизма. В то же время, несколько выше T_C внешнее магнитное поле дополняет внутреннее поле так, что суммарное эффективное поле способно индуцировать метамагнитный переход в $\text{Cd}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{GeAs}_2$ несколько выше температуры магнитного упорядочения. Этим также можно объяснить увеличение критических полей метамагнитного перехода с ростом температуры выше T_C .

Наличие гистерезиса на температурной зависимости намагниченности также можно интерпретировать в предположении зонной природы эффекта. В процессе охлаждения при температуре ~ 270 К внутреннее эффективное поле становится способным индуцировать метамагнитный переход в состояние с высокой намагниченностью. Поскольку внутреннее эффективное поле значительно сильнее внешнего, заметного сдвига температуры перехода внешним магнитным полем не наблюдается. Существование гистерезиса на температурной зависимости намагниченности дает основание полагать, что указанный переход является фазовым переходом первого рода.

Полевые зависимости сопротивления (рис.4, вставка), измеренные в области метамагнитного перехода, показывают, что возникающий зонный магнетизм слабо влияет на поведение носителей заряда. Это выражается также в очень слабом изменении наклона кривой на температурной зависимости сопротивления в интервале температур 230–290 К.

Таким образом, можно заключить, что в твердом растворе $\text{Cd}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{GeAs}_2$ со структурой халькопирита вблизи T_C существует метамагнитный переход из состояния с низкой намагниченностью в

состояние с высокой намагниченностью. Из анализа зонной структуры этого твердого раствора можно предположить зонную природу магнетизма и метамагнитного перехода в твердом растворе диарсенида кадмия-германия с марганцем. Однако для детального выяснения природы эффекта желательнее провести нейтронографические и спектроскопические исследования твердого раствора $Cd_{0.90}Mn_{0.10}GeAs_2$ вблизи температуры Кюри.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект # 8-03-9006 Бел.) и Фонда фундаментальных исследований Республики Беларусь (проект # Ф08Р-020).

1. В. М. Новоторцев, В. Т. Калинин, Л. И. Королева и др., *ЖНХ* **50**, 552 (2005).
2. G. A. Medvedkin, K. Hirise, T. Ishibashi et al., *J. Cryst. Growth* **236**, 609 (2002).
3. В. М. Новоторцев, С. А. Варнавский, С. Ф. Маренкин и др., *ЖНХ* **51**, 1237 (2006).
4. Л. И. Королева, В. Ю. Павлов, Д. М. Заширинский и др., *ФТТ* **49**, 2022 (2008).
5. P. V. Demin, L. I. Koroleva, S. F. Marenkin et al., *ПЖТФ* **30**(21), 81 (2004).
6. R. Demin, L. Koroleva, S. Marenkin et al., *J. Magn. Magn. Matt.* **290–291**, 1379 (2005).
7. Y.-J. Zhao, W. T. Geng, A. J. Freeman, and T. Oguchi, *Phys. Rev. B* **63**, 201202-1(R) (2001).
8. K. Sato, G. A. Medvedkin, T. Ishibashi et al., *J. Phys. Chem. Sol.* **64**, 1461 (2003).
9. S. Choi, J. Choi, S. C. Hong, and S. Cho, *J. Korean Phys. Soc.* **42**, S739 (2003).
10. G. A. Medvedkin, P. G. Baranov, S. I. Goloshchapov. *J. Phys. Chem. Solids* **64**, 1691 (2003).
11. K. Adachi, K. Sato, M. Matsuura, and M. Ohashi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **29**, 323 (1970).
12. H. R. Kirchmayr and C. A. Poldy, *J. Magn. Magn. Matt.* **8**, 1 (1978).
13. Y. Nishihara and Y. Yamaguchi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **54**, 1689 (1985).
14. В. Г. Яржемский, С. В. Мурашов, В. И. Нефедов, Э. Н. Муравьев, *Неорг. Матер.* **44**, 1300 (2008).
15. С. В. Мурашов, В. Г. Яржемский, В. И. Нефедов, Э. Н. Муравьев, *ЖНХ* **52**, 1327 (2007).
16. P. З. Левитин, А. С. Маркосян *УФН* **155**, 623 (1988).