

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

*Т. Н. Мамедов<sup>а</sup>, Д. Герлах<sup>б</sup>, К. И. Грицай<sup>а</sup>, В. А. Кецко<sup>в</sup>,  
Г. Д. Нипан<sup>в</sup>, А. В. Стойков<sup>а,б</sup>, Р. Хасанов<sup>б</sup>, У. Циммерманн<sup>б</sup>*

<sup>а</sup>Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

<sup>б</sup>Институт Пауля Шеррера, Виллиген, Швейцария

<sup>в</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова, Москва

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.

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 and  $Co_3O_4$ . Measurements were performed in transverse magnetic field 1.5 kGs 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.

PACS: 75.50.Pp; 76.75.+i

### 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 состояния. 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  $\mu SR$ , ЭПР и дифракция  $\gamma$ -квантов.

ZnO относится к широкозонным «прямым» полупроводникам, кристаллическая структура — вюрцит,  $\rho = 5,6 \text{ г/см}^3$ ,  $E_g = 3,35 \text{ эВ}$ ,  $T_D = 416 \text{ К}$ ,  $T_{пл} = 2248 \text{ К}$ ,  $g_n = -1,94$  [24],  $g_p \approx 1,5$  [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  $\mu SR$ -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  $m_\mu/m_e \approx 207$  раз меньше, чем радиус  $1s$ -электрона, отрицательный мюон экранирует заряд ядра на единицу, 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  $f \approx 13,55H$ , 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 пере-

ходных 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  $\mu$ E1 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 кювету. Кювета с образцом приклеивалась к медному держателю. Температура образца стабилизировалась с точностью не хуже чем 0,1 К.

Был использован поликристаллический образец с общим весом  $\sim 5$  г  $Zn_{0,99}Co_{0,01}O$ . 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  $Zn_{1-x}Co_xO$  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:

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

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

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

В настоящих измерениях  $\Delta t$  составляла 0,625 нс. Методика измерений и процедура восстановления функции поляризации спина мюона  $P_i(t)$  из аппаратурных  $\mu^-$ 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

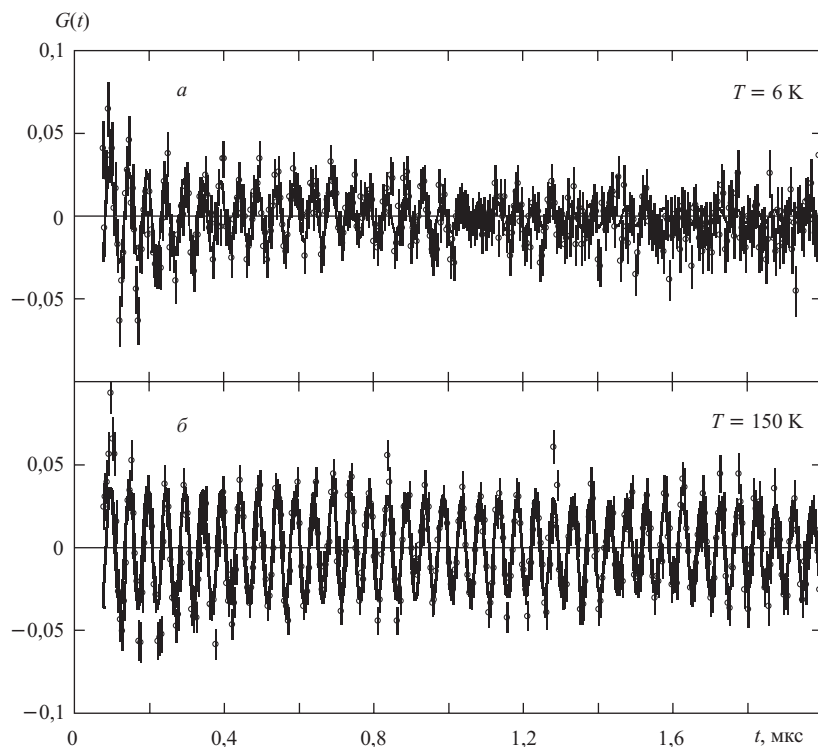


Рис. 1. Временная зависимость поляризации спина мюона  $G(t)$  на  $1s$ -уровне кислорода в  $Zn_{0,99}Co_{0,01}O$

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  $\chi^2$ .

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  $\lambda$  и величины начальной поляризации спина мюона  $a = P_0/3$  на  $1s$ -уровне кислорода представлены на рис. 2. С ростом

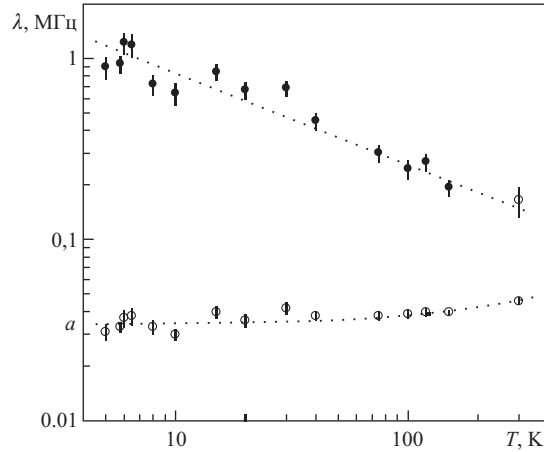


Рис. 2. Температурные зависимости начальной поляризации  $a$  (светлые кружки) и скорости релаксации  $\lambda$  (темные кружки) спина мюона на  $1s$ -уровне кислорода в  $Zn_{0,99}Co_{0,01}O$

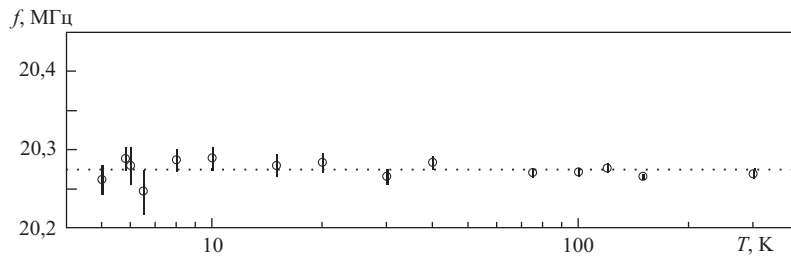


Рис. 3. Температурная зависимость частоты прецессии спина мюона на  $1s$ -уровне кислорода в  $Zn_{0,99}Co_{0,01}O$

температуры скорость релаксации спина мюона уменьшается, а начальная поляризация увеличивается. Температурные зависимости  $\lambda$  и  $a$  приближенно описываются следующими функциями:  $\lambda = 2,25T^{-0,5}$  и  $a = 0,034 + 0,00004T$ . Не исключено, что вблизи 6 К имеются некоторые нерегулярности в зависимостях  $\lambda$  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 основное состояние. Эти данные указывают на отсутствие магнитного фазо-

вого 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 1*s*-уровне кислорода будет прецессировать во внутреннем магнитном поле отдельных доменов. При этом проекция вектора поляризации на направление начальной поляризации мюона зависит от угла  $\theta$  между направлением магнитного поля в домене и начальной поляризации мюона как

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

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

$$G(t) = \frac{1}{3}P_0 \left( \frac{1}{3} + \frac{2}{3}\cos(2\pi ft) \right). \quad (3)$$

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. Т. е. 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 возникает корреляция магнитных моментов ионов Со, 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 с 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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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. *Нунан Г. Д. и др.* // Журн. 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. *Рогозин 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 29 марта 2010 г.