

Низкотемпературный ферромагнетизм в новом полумагнитном полупроводнике $\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Te}_3$

В. А. Кульбачинский, А. Ю. Каминский, К. Киндо⁺¹⁾, Е. Нарюми⁺¹⁾, К. Суга⁺¹⁾, П. Лостак^{*1)}, П. Сванда^{*1)}

Московский государственный университет, 119899 Москва, Россия

⁺Osaka University, 560-8531 Osaka, Japan

^{*}Pardubice University, 53210 Pardubice, Czech Republic

Поступила в редакцию 26 февраля 2001 г.

Выращены монокристаллы нового полумагнитного полупроводника $\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Te}_3$ ($0 \leq x \leq 0.08$). Во всех образцах с железом обнаружен переход в ферромагнитное состояние с легкой осью вдоль оси C_3 при температуре T_c , которая растет с ростом концентрации железа, достигая 12 К при $x = 0.08$. Кроме этого, наблюдается увеличение коэффициента Зеебека, аномальный эффект Холла и скачок сопротивления при $T = T_c$. Частота осцилляций эффекта де Гааза – ван Альфена с ростом x убывает, что свидетельствует об акцепторных свойствах Fe.

PACS: 72.15.-v, 75.50.-y

1. Полумагнитные полупроводники (ПМП) – это полупроводники, в которых в небольших количествах, недостаточных для прямого обменного взаимодействия, присутствуют ионы переходных или редкоземельных металлов, обладающих магнитными моментами. Наиболее хорошо изучены ПМП халькогенидов редкоземельных и переходных металлов [1]. Обменное взаимодействие между локализованными магнитными моментами ионов и свободными носителями тока сильнейшим образом влияет на оптические, транспортные и магнитные свойства исходных полупроводников. Обычно при понижении температуры ПМП переходят в состояние спинового стекла [2, 3]. В полупроводниках III–V, например, InAs или GaAs, предел растворимости магнитной примеси очень низкий, $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Поэтому в таких полупроводниках создать ПМП удается только в тонких слоях в неравновесных условиях с помощью молекулярно-лучевой эпитаксии при низких температурах роста со значительным превышением предела растворимости. К настоящему времени удалось вырастить III–V однородные пленки (In,Mn)As на GaAs подложках [4], в которых при низких температурах обнаружен частичный ферромагнетизм [5]. Ферромагнетизм обнаружен также и в пленках (Ga,Mn)As [6] и в ПМП элементов IV–VI групп PbSnMnTe [7].

Ферромагнетизм в ПМП, индуцированный свободными носителями тока, так как прямое обменное

взаимодействие локализованных магнитных моментов в ПМП отсутствует, не только интересен с научной точки зрения, но важен для практического использования, так как открываются широкие перспективы использовать магнитное поле для управления свойствами приборов [8]. С этой точки зрения особый интерес представляют термоэлектрические материалы, особенно на базе Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 и смешанных кристаллов на их основе, которые в настоящее время являются самыми эффективными термоэлектриками. До настоящего времени магнитные термоэлектрические материалы на основе теллуридов или селенидов висмута и сурьмы и их магнитные и электронные свойства не изучались.

2. Bi_2Te_3 является слоистым узкощелевым полупроводником ($E_g = 0.20 \text{ эВ}$ при комнатной температуре [9]) с ромбоэдрической симметрией кристаллической решетки, принадлежащей пространственной группе $R_{3m} - D_{3d}^5$ с бинарной осью C_2 и тригональной C_3 (перпендикулярной слоям). Пятислойные пакеты $\text{Te}^1\text{-Bi-Te}^2\text{-Bi-Te}^1$ (Te^1 и Te^2 обозначают два возможных положения атомов теллура в решетке) с сильной, преимущественно ковалентно-ионной связью, формируют решетку теллурида висмута. Между пятислойными пакетами осуществляется слабое ван-дер-ваальсовское взаимодействие.

Стехиометрические составы Bi_2Te_3 всегда вырастают p -типа с высокой концентрацией дырок из-за большого числа точечных отрицательно заряженных антиструктурных дефектов, то есть достаточно много атомов Bi занимают позиции Te в решетке. Леги-

¹⁾К. Kindo, Y. Narumi, K. Suga, P. Lostak, P. Svanda.

рование изменяет в первую очередь полярность связей и, следовательно, число антиструктурных дефектов. Таким образом, элемент определенной группы может проявлять свойства донора или акцептора вне зависимости от номера группы. В качестве примера можно привести элемент III группы индий, который в $\text{V}_2\text{-VI}_3$ полупроводнике Bi_2Te_3 проявляет донорные свойства [10].

3. В настоящей работе исследованы монокристаллы ПМПП групп $\text{V}_2\text{-VI}_3$, а именно $p\text{-Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Te}_3$, выращенные методом Бриджмена. Магнитная восприимчивость, магнитный момент, эффект Холла и температурные зависимости сопротивления изучались в температурном интервале 2–300 К; кроме этого, измерялся коэффициент Зеебека.

Образцы приготавливались из элементов 99.999% чистоты. Вначале синтезировался поликристалл Fe_2Te_3 , далее полученный поликристалл смешивался с элементами Bi и Te в соотношении $\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Te}_3$ с величиной $x = 0, 0.005, 0.04, 0.08$ и методом Бриджмена выращивался монокристалл. Образцы с характерными размерами $3 \times 0.8 \times 0.8$ мм для измерений магнитных и транспортных свойств вырезались из слитка электроискровым методом.

Для измерений магнитной восприимчивости и магнитного момента в интервале температур 2–300 К в магнитном поле до 7 Тл использовался сквид-магнетометр “MPSL-XL7L” Quantum Design Co. Ltd.

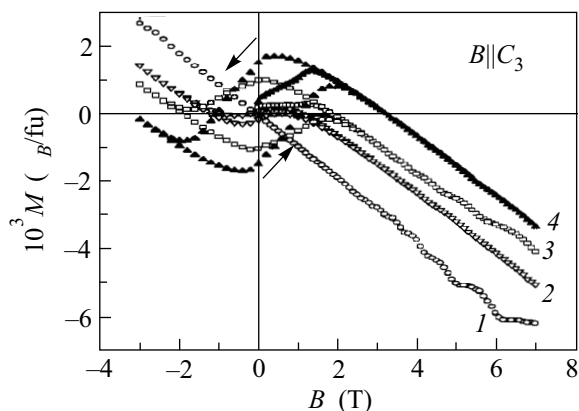


Рис.1. Зависимость намагниченности M вдоль оси C_3 (перпендикулярно слоям) от магнитного поля при $T = 2$ К в образцах $\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Te}_3$ для x : 1 – 0; 2 – 0.005; 3 – 0.04; 4 – 0.08

4. Магнитная восприимчивость χ монокристаллов Bi_2Te_3 диамагнитна во всем температурном интервале от 2 до 300 К, не зависит от температуры и составляет $\chi_{C_3} = -0.45 \cdot 10^{-6}$ emu/g (вдоль оси

C_3 , то есть перпендикулярно слоям) и $\chi_{C_2} = -0.33 \cdot 10^{-6}$ emu/g вдоль оси C_2 . В легированных железом образцах магнитная восприимчивость увеличивается с понижением температуры от комнатной до 2 К, становясь положительной с максимальным значением $\chi_{C_3} \approx 2.5 \cdot 10^{-5}$ emu/g вдоль оси C_3 в образце с $x = 0.08$. При температурах жидкого гелия в зависимости магнитного момента от магнитного поля $B \parallel C_3$ наблюдается характерная для ферромагнетиков петля гистерезиса, ширина которой увеличивается с ростом содержания железа в $\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Te}_3$, см. рис.1. Ширина гистерезисной петли зависит также от кристаллографической ориентации. На рис.2 приведены зависимости магнитного момента от магнитного поля B при направлении поля вдоль оси C_2 . Из сравнения рис.1 и рис.2 видно, что петля гистерезиса значительно меньше для поля, направленного вдоль оси C_2 . Кроме этого, при $B > 2$ Тл наблюдаются осцилляции – эффект де Гааза–ван Альфена, что хорошо видно на рис.1 и 2.

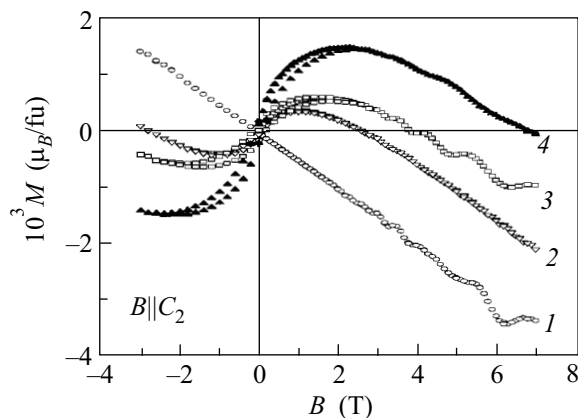


Рис.2. Зависимость намагниченности M вдоль оси C_2 (вдоль слоев) от магнитного поля при $T = 2$ К в образцах $\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Te}_3$ для x : 1 – 0; 2 – 0.005; 3 – 0.04; 4 – 0.08

На рис.3 показаны зависимости восприимчивости χ вдоль оси C_3 от температуры при нагревании образцов в магнитном поле $B = 1$ мТл. Перед снятием этих зависимостей при $T = 2$ К прикладывалось магнитное поле 1 Тл. А уже затем образцы нагревались при $B = 1$ мТл. Температура Кюри T_c перехода в ферромагнитное состояние в этом случае очень близка к температуре обращения в нуль восприимчивости [7]. Таким образом, $T_c \approx 5$ К ($x = 0.005$); ≈ 8 К ($x = 0.04$) и ≈ 12 К ($x = 0.08$). При температуре T_c наблюдается также обратимый скачок сопротивления, показанный на вставке к рис.3, связанный

с выключением рассеяния с переворотом спина после перехода в ферромагнитное состояние.

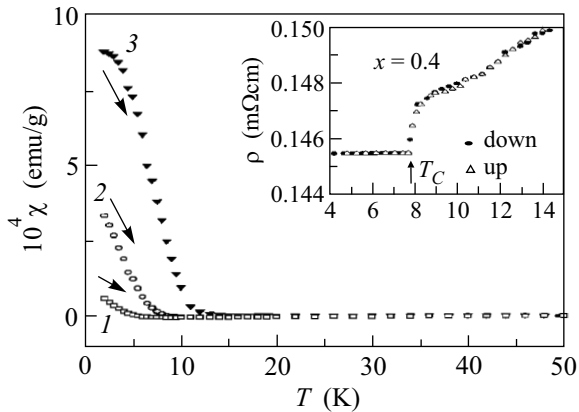


Рис.3. Температурная зависимость магнитной восприимчивости χ в магнитном поле $B = 1$ мТл, параллельном оси C_3 в области перехода в ферромагнитное состояние образцов $\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Te}_3$ с x : 1 – 0.005; 2 – 0.04; 3 – 0.08. На вставке стрелкой показан обратимый скачок сопротивления, наблюдающийся при переходе в ферромагнитное состояние при температуре T_C для образца $\text{Bi}_{1.96}\text{Fe}_{0.04}\text{Te}_3$

Зависимости коэффициента Холла от магнитного поля для образцов Bi_2Te_3 и $\text{Bi}_{1.92}\text{Fe}_{0.08}\text{Te}_3$ приведены на рис.4. Рост коэффициента Холла при увели-

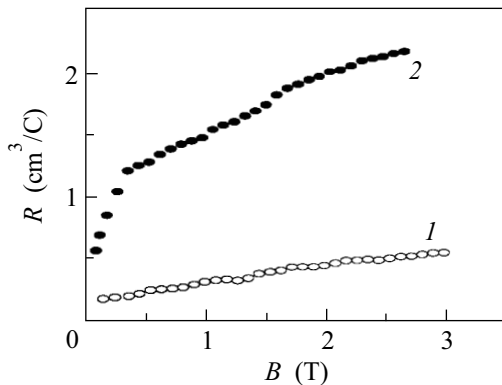


Рис.4. Зависимость коэффициента Холла R от магнитного поля у исходного образца Bi_2Te_3 (1) и у образца $\text{Bi}_{1.92}\text{Fe}_{0.08}\text{Te}_3$ (2)

чения магнитного поля в образце Bi_2Te_3 связан со сложной структурой валентной зоны, состоящей из двух шестикратно вырожденных экстремумов, и подробно обсуждается в [10]. В образце $\text{Bi}_{1.92}\text{Fe}_{0.08}\text{Te}_3$ на этот монотонный рост накладывается резкое увеличение коэффициента Холла в начальных магнитных полях за счет возникновения намагниченности

образца в ферромагнитном состоянии. Другими словами, взаимодействие дырок с магнитными моментами ионов железа приводит к появлению аномального эффекта Холла [11], который связан не с величиной внешнего магнитного поля, а с намагниченностью M образца. В случае аномального эффекта Холла холловское сопротивление ρ_{xy} связано с константами обычного, нормального R и аномального R_s эффектов Холла формулой

$$\rho_{xy} = RH + R_sM. \quad (1)$$

При увеличении концентрации железа в $\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Te}_3$ коэффициент Холла увеличивается, что свидетельствует об акцепторных свойствах Fe, однако расчет концентрации дырок p по эффекту Холла затруднен и поэтому для расчета изменения $p(x)$ использовались частоты осцилляций де Гааза – ван Альфена (см. далее).

Кроме этого, во всех образцах измерялся коэффициент Зеебека α при комнатной температуре. Мы обнаружили, что величина α растет от $\alpha = 215$ мкВ/К в чистом теллуриде висмута до $\alpha = 260$ мкВ/К в $\text{Bi}_{1.92}\text{Fe}_{0.08}\text{Te}_3$ с максимальным содержанием Fe.

Все исследованные образцы $\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Te}_3$ были p -типа. В качестве образцов n -типа исследовались монокристаллы Bi_2Se_3 и $\text{Bi}_{1.96}\text{Fe}_{0.04}\text{Se}_3$, которые для стехиометрического состава, в противоположность Bi_2Te_3 , всегда растут n -типа. Магнитная восприимчивость χ монокристаллов n - Bi_2Se_3 при температурах от 2 до 300 К оказалась диамагнитной, не зависящей от температуры, и изотропной с величиной: $\chi_{C_3} = \chi_{C_2} = -0.3 \cdot 10^{-6}$ emu/g. Легирование Fe привело к росту концентрации электронов от $n = 3.7 \cdot 10^{19}$ см⁻³ в Bi_2Se_3 до $n = 6 \cdot 10^{19}$ см⁻³ в $\text{Bi}_{1.96}\text{Fe}_{0.04}\text{Se}_3$, то есть железо проявило донорные свойства, как и в теллуриде висмута. Никаких переходов в ферромагнитное состояние не найдено вплоть до температуры 2 К.

5. Мы предполагаем, что атомы железа вероятнее всего находятся в междуузельных положениях в решетке Bi_2Te_3 . Это предположение следует из того, как изменяются параметры кристаллической решетки в образцах Bi_2Te_3 при введении туда железа. Измеренные нами с помощью рентгена параметры решетки исходных кристаллов Bi_2Te_3 составляют: $a = 0.43821(5)$ нм и $c = 3.0481(2)$ нм, в то время как для образца $\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Te}_3$ ($x = 0.08$) с наибольшим содержанием Fe (согласно атомному адсорбционному анализу концентрация железа в этом образце составляла $c_{\text{Fe}} = 8.8 \cdot 10^{19}$ см⁻³) эти параметры равны: $a = 0.43835(5)$ нм и $c = 3.0490(2)$ нм. Отношение c/a практически не изменяется. Если бы атомы же-

леза внедрились бы в ван-дер-ваальсово пространство между пятислойными пакетами слоистой структуры теллурида висмута, то отношение c/a увеличилось бы. Диэлектрическая проницаемость Bi_2Te_3 очень большая ($\epsilon_\infty \approx 80$), и железо в решетке ионизировано, то есть находится в виде ионов, действуя как донор. Это приводит к уменьшению исходной дырочной концентрации с увеличением содержания железа. Эти данные подтверждаются исследованием коэффициента Зеебека и уменьшением частоты осцилляций F эффекта де Газа–ван Альфена с ростом содержания железа от $F = 26$ Тл в Bi_2Te_3 до $F = 18$ Тл в образце $\text{Bi}_{1.92}\text{Fe}_{0.08}\text{Te}_3$.

6. Наблюдение эффекта де Газа – ван Альфена позволяет рассчитать концентрацию дырок p , энергию Ферми и их изменение при легировании. В соответствии с эллипсоидальной непараболической моделью [12] закон дисперсии записывается следующим образом:

$$2m_0E/\hbar^2 = \alpha_{11}k_x^2 + \alpha_{22}k_y^2 + \alpha_{33}k_z^2 + 2\alpha_{23}k_yk_z, \quad (2)$$

где $\alpha_{ij} = m_0/m_{ij}$ – зависящие от энергии компоненты тензора обратных эффективных масс, и $k_{x,y,z}$ – компоненты волнового вектора: k_x перпендикулярен к зеркальной плоскости, в которой находятся оси C_2 и C_3 , k_y – параллелен оси C_2 , и k_z – параллелен оси C_3 . Большая ось эллипсоидов наклонена в плоскости C_1C_3 θ ($\theta = 31.5^\circ$ у Bi_2Te_3) по отношению к кристаллографическим осям. Обозначим через S_H центральное сечение эллипсоидов плоскостью, перпендикулярной оси C_3 . Осцилляции де Газа–ван Альфена от совпадающих сечений всех шести эллипсоидов S_H наблюдаются при магнитном поле \mathbf{B} параллельном оси C_3 . Можно показать, что

$$S_H = (2\pi m_0 E_F / \hbar^2 (\alpha_{22}^* \alpha_{33}^* \sin^2 \theta + \alpha_{11}^* \alpha_{22}^* \cos^2 \theta))^{1/2}, \quad (3)$$

где

$$\alpha_{22}^* + \alpha_{33}^* = \alpha_{22} + \alpha_{33}, \quad \alpha_{22}^* \alpha_{33}^* = \alpha_{22} \alpha_{33} - (\alpha_{23})^2. \quad (4)$$

Величина сечения поверхности Ферми S_H в k -пространстве связана с частотой осцилляций де Газа–ван Альфена F формулой

$$S_H = 2\pi eF/\hbar. \quad (5)$$

Окончательно получаем выражения для энергии Ферми E_F и концентрации дырок p :

$$E_F = F(e\hbar/m)^* (\alpha_{11}^* \alpha_{22}^* \cos^2 \theta + \alpha_{22}^* \alpha_{33}^* \sin^2 \theta)^{1/2}, \quad (6)$$

$$p = (4\sqrt{2}/\pi^2 \hbar^3) (m^3 E_F^3 / \alpha_{11}^* \alpha_{22}^* \alpha_{33}^*)^{1/2}. \quad (7)$$

Таким образом, используя экспериментальные значения частот F эффекта де Газа–ван Альфена в образцах $\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Te}_3$, можно получить величины E_F и p , если знать значения параметров α_{ij} . В соответствии с прямыми недавними измерениями циклотронного резонанса в монокристаллах Bi_2Te_3 в магнитном поле \mathbf{B} , параллельном оси C_3 , циклотронные массы не зависят от концентрации носителей тока и температуры [13]. Поэтому мы использовали для расчетов параметры $\alpha_{11}^* = 2.26$, $\alpha_{22}^* = 32.5$, $\alpha_{33}^* = 11.6$, определенные ранее для Bi_2Te_3 . Такие параметры соответствуют анизотропии поверхности Ферми $\eta = S_{\max}/S_{\min} = S_b/S_a = 3.8$. В соответствии с нашими экспериментальными данными концентрация дырок уменьшается с ростом содержания железа в образцах от $p = 7.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (Bi_2Te_3) до $p = 4.6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ($\text{Bi}_{1.92}\text{Fe}_{0.08}\text{Te}_3$) и энергия Ферми также уменьшается, соответственно, от $E_F = 37.8$ мэВ до $E_F = 28$ мэВ.

7. Перейдем к обсуждению магнитной восприимчивости $\chi(T)$, общее выражение для которой может быть написано в виде

$$\chi(T) = \chi_L + \chi_{ni}(0) + \chi_c(T) + \chi_i(T), \quad (8)$$

где χ_L – вклад кристаллической решетки, который в случае теллурида висмута диамагнитный и не зависит от температуры. Он связан с электронным остовом атомов и электронами валентной зоны, которые не являются носителями тока (локализованы). Следующий член $\chi_{ni}(0)$ – температурно независимый вклад от нейтральных примесей, которые могут присутствовать в кристалле; $\chi_c(T)$ – магнитная восприимчивость свободных носителей тока; $\chi_i(T)$ – зависящая от температуры восприимчивость магнитной примеси (в нашем случае Fe), парамагнитная при высоких температурах. Как следует из наших измерений, магнитный момент Bi_2Te_3 осциллирует в магнитном поле из-за квантования энергетического спектра дырок.

Индукцированный свободными носителями тока ферромагнетизм в сплавах элементов III–V групп с магнитными примесями был открыт в $(\text{In}, \text{Mn})\text{As}$ и позднее в $(\text{Ga}, \text{Mn})\text{As}$ (в качестве обзора можно рекомендовать [14]). Природа ферромагнетизма в полупроводниках элементов IV–VI групп, а именно PbSnMnTe , связана взаимодействием Рудемана–Киттеля–Косуи–Йошиды (РККИ) [7]. Взаимодействие РККИ является достаточно длиннодействующим, для того чтобы обеспечить взаимодействие магнитных моментов через взаимодействие со свободными носителями заряда – дырками в полупроводниках с малым содержанием

магнитных примесей. Существует также объяснение ферромагнетизма в полумангнитных полупроводниках, основанное на теории среднего поля [15].

Величина T_c , рассчитанная по теории РККИ в пленках $(\text{Ga}, \text{Mn})\text{As}$ находится в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными T_c [16]. В принципе, достаточно трудно отдать предпочтение теории РККИ или среднего поля, поскольку они приводят к одинаковым значениям температуры перехода T_c . Знак осциллирующего взаимодействия РККИ соответствует ферромагнитному взаимодействию, так как первый нуль осцилляций, после которого взаимодействие меняет знак на антиферромагнитное, соответствует расстояниям, существенно превышающим длину обрезания взаимодействия. Это связано с достаточно низкой концентрацией дырок, через которые осуществляется обменное взаимодействие. Привлечение теории РККИ для объяснения наведенного дырками ферромагнетизма также позволяет объяснить отсутствие ферромагнитного перехода в n -типе полумангнитных полупроводников. Меньшие эффективные массы электронов и существенно меньшая величина обменного интеграла делают трудным или даже практически невозможным ферромагнитный переход в полумангнитных полупроводниках n -типа.

Отметим также, что совсем недавно появилась теория наведенного носителями тока ферромагнетизма в полумангнитных полупроводниках типа $\text{III}_{1-x}\text{Mn}_x\text{V}$ [17]. В теории учитывается спиновое расщепление и динамические корреляции в упорядоченном состоянии. Поляризация спинов носителей тока осуществляет длиннодействующее обменное взаимодействие между ионами марганца Mn^{2+} в $\text{III}_{1-x}\text{Mn}_x\text{V}$.

Таким образом, синтезирован новый класс полумангнитных полупроводников $\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Te}_3$. Обнаружен переход в ферромагнитное состояние, температура перехода T_c увеличивается с ростом содержания железа, достигая 12 К при $x = 0.08$. Легкая ось намагниченности параллельна кристаллографической оси C_3 (перпендикулярно слоям). Наиболее вероятно, что взаимодействие РККИ приводит к

ферромагнитному переходу в полумангнитном полупроводнике $\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Te}_3$. Концентрация дырок в образцах $\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Te}_3$ с ростом x уменьшается, то есть Fe проявляет донорные свойства. Кроме этого, введение Fe в Bi_2Te_3 существенно увеличивает коэффициент Зеебека. В образцах n -типа $\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Se}_3$ переход в ферромагнитное состояние не наблюдается.

1. For a review on DMS, see J.K. Furdina, J. Appl. Phys. **64**, R29 (1988).
2. Н. Б. Брандт, Ж. Т. Исмаилов, В. А. Кульбачинский и др., ФНТ **12**, 215 (1986).
3. V. A. Kulbachinskii, P. D. Maryanchuk, I. A. Churilov et al., Semicond. Sci. Technol. **10**, 463 (1995).
4. H. Munekata, H. Ohno, S. von Molnar et al., Phys. Rev. Lett. **63**, 1849 (1989).
5. H. Ohno, H. Munekata, T. Penny et al., Phys. Rev. Lett. **68**, 2664 (1992).
6. H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura et al., Appl. Phys. Lett. **69**, 363 (1996).
7. T. Story, R. R. Galazka, R. B. Frankel, and P. A. Wolff. Phys. Rev. Lett. **56**, 777 (1986).
8. Gary A. Prinz, Science **282**, 1660 (1998).
9. K. Funagai, Y. Miyahara, H. Ozaki, and V. A. Kulbachinskii, Proc. of Intern. Conf. Thermoelectrics, Ed. T. Caillat, Pasadena, USA, March 1996, p.408.
10. N. B. Brandt and V. A. Kulbachinskii, Semicond. Sci. Technol. **7**, 907 (1992).
11. *The Hall effect and its applications*, Eds. C. L. Chien and C. R. Westgate, Plenum, New York, 1980.
12. V. A. Kulbachinskii, N. Miura, H. Nakagawa et al., J. Phys.: Cond. Matter **11**, 5273 (1999).
13. V. A. Kulbachinskii, N. Miura, H. Arimoto et al., J. of Phys. Soc. Jap. **68**, 3328 (1999).
14. H. Ohno, J. Magn. Magn. Mater. **200**, 110 (1999).
15. T. Dietl, A. Haury, and Y. Merle d Aubigne, Phys. Rev. **B55**, R3347 (1997).
16. F. Matsukura, H. Ohno, A. Shen, and Y. Sugawara, Phys. Rev. **B57**, R2037 (1998).
17. J. Konig, Hsiu-Hau Lin, and A. H. MacDonald, Phys. Rev. Lett. **84**, 5628 (2000).