

Аномальный эффект Холла и ферромагнетизм в новом разбавленном магнитном полупроводнике $\text{Sb}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Te}_3$

В. А. Кульбачинский¹⁾, П. М. Тарасов, Э. Брюк⁺²⁾

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, 119992 Москва, Россия

⁺ Van der Waals-Zeeman Instituut, Universiteit van Amsterdam, 1018 XE Amsterdam, The Netherlands

Поступила в редакцию 9 марта 2005 г.

Исследованы магнитные и гальваномагнитные свойства монокристаллов нового разбавленного магнитного полупроводника $p\text{-Sb}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Te}_3$ ($0 \leq x \leq 0.02$) в температурном интервале 1.7–300 К. Обнаружена ферромагнитная фаза с температурой Кюри $T_c \approx 5.8$ К при максимальном содержании Cr $x = 0.02$. Легкая ось намагниченности параллельна кристаллографической оси C_3 . В больших магнитных полях наблюдался эффект Шубникова – де Гааза, из анализа которого следует, что при допировании хромом концентрация дырок уменьшается. При температуре жидкого гелия наблюдается отрицательное магнетосопротивление и аномальный эффект Холла.

PACS: 72.20.My, 72.25.Hg, 72.80.Ey, 75.50.Pp

1. Слоистые полупроводники типа Sb_2Te_3 имеют ромбоэдрическую структуру (пространственная группа симметрии $R\bar{3}m-D_{3d}^5$) с осями симметрии второго, C_2 , и третьего, C_3 порядков. Кристаллы Sb_2Te_3 всегда имеют p -тип проводимости из-за высокой концентрации точечных заряженных дефектов, преимущественно антиструктурного типа, то есть атомы сурьмы занимают позиции теллура. Причиной формирования таких дефектов является слабая полярность связей Sb-Te .

Изменение полярности связей при легировании ведет к изменению концентрации точечных дефектов и, следовательно, к изменению концентрации дырок. Поэтому легирование элементом определенной группы Периодической системы может приводить как к донорному, так и к акцепторному эффектам, не в зависимости от номера группы, а в связи с влиянием на полярность связи. В качестве примера приведем элемент III группы индий, который производит донорный эффект в Sb_2Te_3 [1, 2]. Sb_2Te_3 является узкощелевым полупроводником с шириной не прямой запрещенной зоны $E_g = 0.25$ эВ (при 295 К) и $E_g = 0.26$ эВ (при 4.2 К) [3]. Валентная зона состоит из верхней зоны легких дырок и нижней зоны тяжелых дырок, каждая из которых шестикратно вырождена. Поверхность Ферми для обеих зон шестиэллипсоидная [1]. Анизотропия эллипсоидов зоны легких дырок $\eta = S_{\max}/S_{\min} \approx 3.8$, а угол наклона эл-

липсоидов к базисной плоскости составляет $\theta \approx 52.5^\circ$ в Sb_2Te_3 .

Недавно было обнаружено, что легирование железом Bi_2Te_3 увеличивает коэффициент Зеебека этого материала [4, 5]. Более того, при низких температурах в $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Fe}\rangle$ обнаружен ферромагнетизм [4, 6, 7]. После этого ферромагнетизм был также найден в $\text{Sb}_{2-x}\text{V}_x\text{Te}_3$ [8] и в $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ [9].

В разбавленных магнитных полупроводниках одним из интересных проявлений такого взаимодействия является наблюдение ферромагнетизма в разбавленных магнитных полупроводниках типа GaAs с p -типом проводимости (см. обзор [10]).

Кроме научного интереса к индуцированному дырками ферромагнетизму в разбавленных магнитных полупроводниках, существуют хорошие перспективы к использованию этого явления в спинтронике – созданию приборов с управляемым переносом спина. В настоящей работе изучены гальваномагнитные и магнитные свойства монокристаллов нового разбавленного магнитного полупроводника $p\text{-Sb}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Te}_3$. Кроме этого, исследовался эффект Шубникова – де Гааза для лучшего понимания влияния хрома на свойства исходных кристаллов $p\text{-Sb}_2\text{Te}_3$.

2. Монокристаллы были выращены методом Бриджмена из компонент, взятых в стехиометрическом отношении, соответствующем требуемому составу $\text{Sb}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Te}_3$. Слитки легко раскалываются по плоскостям спайности, перпендикулярным оси C_3 , то есть вдоль плоскостей (0001), которые обычно параллельны оси ампулы. Образцы для измерений вырезались с помощью электроэрозионного станка с харак-

¹⁾ e-mail: Kulb@mig.phys.msu.ru

²⁾ Ekkes Brük.

Частота осцилляции Шубникова – де Гааза F , концентрации легких дырок P при $T = 4.2$ К, удельное сопротивление $\rho_{4.2}$ при $T = 4.2$ К, ρ_{300} при $T = 300$ К, холловская подвижность μ при $T = 4.2$ К, определенное экспериментально содержание Cr в $Sb_{2-x}Cr_xTe_3$

Образец	F (Тл)	P (10^{19} см $^{-3}$)	$\rho_{4.2}$ $\mu\Omega$ см	ρ_{300} $\mu\Omega$ см	μ (м 2 /Вс)	Cr ат.%
Sb_2Te_3	54.7	3.4	38.8	260	0.103	0
$Sb_{2-x}Cr_xTe_3$ ($x = 0.0115$)	43.4	2.3	142	437	0.029	0.23
$Sb_{2-x}Cr_xTe_3$ ($x = 0.0215$)	46.2	2.6	106	314	0.066	0.43

терными размерами $1 \times 0.5 \times 4$ мм. Электрические контакты подпаивались сплавом BiSb.

Содержание хрома в конкретных образцах устанавливалось электронным микроанализатором JEOL-8621 после проведения на данном образце магнитных и электрических измерений. Измерения показали также, что хром распределен в образце однородно. Установлено, что концентрация Cr составляет 0.23 ат.%; 0.43 ат.% в двух исследованных легированных образцах, что соответствует $x = 0.0115$ и $x = 0.0215$ в формуле $Sb_{2-x}Cr_xTe_3$.

Температурные зависимости сопротивления, магнетосопротивления и эффект Холла измерялись стандартным четырехконтактным методом, ток направлялся вдоль оси C_2 . Магнитное поле до 6 Тл создавалось сверхпроводящим соленоидом и было направлено перпендикулярно слоям вдоль оси C_3 . Эффект Шубникова – де Гааза измерялся в импульсных магнитных полях до 54 Тл с длительностью импульса 10 мс. Магнитные измерения в интервале температур 1.7–300 К в магнитных полях до 5 Тл проводились в СКВИД-магнетометре “MPMS-5S” Quantum Design Co. Ltd. Некоторые параметры исследованных образцов приведены в таблице.

3. Для всех образцов сопротивление ρ уменьшается при понижении температуры и выходит на насыщение при низких температурах. В температурном интервале 150–300 К зависимости $\rho(T) \sim T^m$ с показателем степени $m \approx 1.2$. Отклонение от $m = 1.5$, характерного для фононного рассеяния, вероятно, связано с добавочным рассеянием дырок на ионизированных примесях и зависимостью эффективной массы от температуры в этом температурном интервале. Подвижность уменьшается при легировании хромом (см. таблицу), хотя в образце с 0.43 ат.% Cr она выше по сравнению с образцом с 0.23 ат.% Cr. Последнее обстоятельство связано скорее всего с различным количеством дефектов в образцах, возникающих в процессе роста. Сопротивление в легированных хромом образцах увеличивается, хотя в образце с большим содержанием хрома оно несколько меньше. Сопротивление в легированных образцах возрастает также

из-за добавочного рассеяния дырок на локализованных магнитных моментах ионов Cr. Последнее обстоятельство подтверждается наличием отрицательного магнетосопротивления $\rho(B)$ в слабых магнитных полях (рис.1). В магнитном поле $B \approx 1.5$ Тл

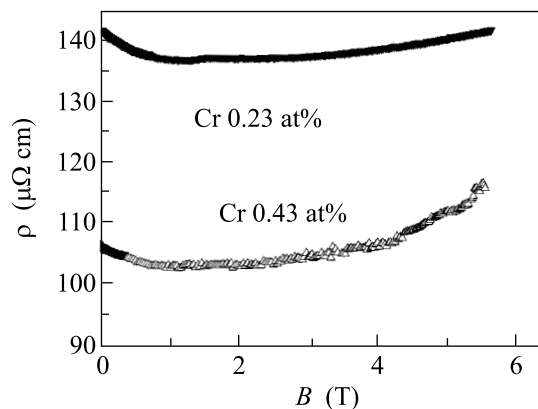


Рис.1. Отрицательное магнетосопротивление двух образцов $Sb_{2-x}Cr_xTe_3$

наблюдается аномалия в зависимости $\rho(B)$.

Коэффициент Холла во всех образцах положителен и растет с ростом содержания хрома, что указывает на уменьшение концентрации дырок. Однако использовать его для расчета концентрации дырок не представляется возможным, так как в теллуридах висмута и сурьмы имеется две группы дырок с разными концентрациями и подвижностями, которые не известны. Поэтому даже без магнитной примеси в этих полупроводниках коэффициент Холла зависит от температуры и магнитного поля сложным образом [2, 11]. Поэтому для оценки изменения концентрации легких дырок при легировании Sb_2Te_3 хромом мы использовали эффект Шубникова – де Гааза (см. далее). Наличие магнитной примеси Cr привело в исследованных образцах к аномальному эффекту Холла [12]. Аномальный эффект Холла может быть записан в виде

$$\rho_{xy} = R_H B + R_a \mu_0 M, \quad (1)$$

где R_H – обычный коэффициент Холла, R_a – аномальный коэффициент Холла, M – намагниченность.

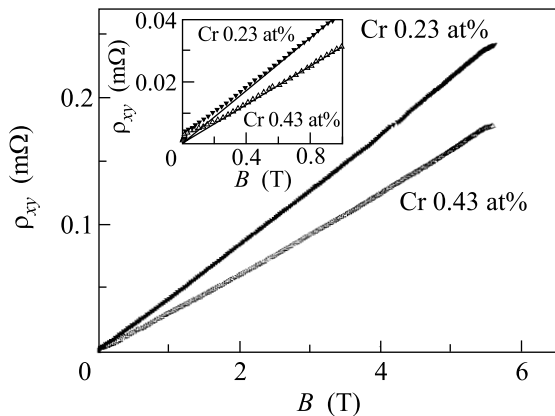


Рис.2. Холловское сопротивление ρ_{xy} образцов $\text{Sb}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Te}_3$. Вставка показывает отклонение (аномальный эффект Холла) $\rho_{xy}(B)$ (символы) в низких магнитных полях от линейной зависимости

Холловское сопротивление ρ_{xy} как функция магнитного поля представлено на рис.2. Вставка на рис.2 показывает отклонение ρ_{xy} от линейной зависимости (прямые линии) в слабых магнитных полях из-за наличия аномального эффекта Холла. Отклонение это невелико, так как наблюдаемый ферромагнетизм достаточно слабый.

4. Магнитная восприимчивость χ исходного монокристалла Sb_2Te_3 является диамагнитной, почти не зависящей от температуры, с величиной $-8 \cdot 10^{-10} \text{ м}^3/\text{моль}$ в основных кристаллографических направлениях. Магнитная восприимчивость $\text{Sb}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Te}_3$ в расчете на один ион Cr после вычета диамагнитного фона матрицы в направлении оси C_3 в магнитном поле $B = 10 \text{ мТл}$ как функция температуры приведена на рис.3. Абсолютная вели-

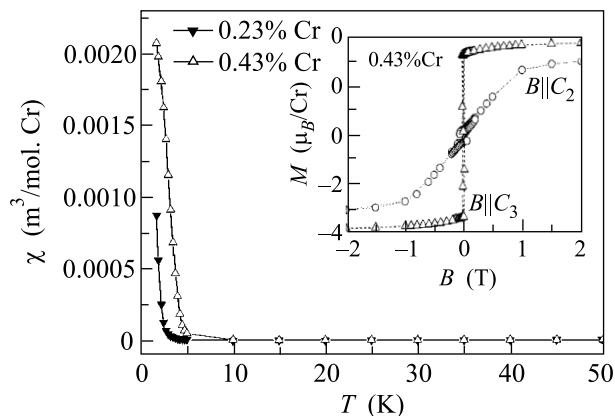


Рис.3. Зависимость магнитной восприимчивости χ в магнитном поле $B = 10 \text{ мТл}$ от температуры в $\text{Sb}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Te}_3$. Вставка показывает петли намагниченности при $T = 1.7 \text{ К}$ для образца с $0.43 \text{ ат.}\%$ Cr для двух ориентаций магнитного поля $B||C_3$ и $B||C_2$

чина χ увеличивается с ростом содержания хрома в образцах. На вставке рис.3 показаны петли намагниченности образца с содержанием Cr $0.43 \text{ ат.}\%$ при $T = 1.7 \text{ К}$ в двух ориентациях магнитного поля B : параллельно оси C_3 и параллельно оси C_2 . Петля гистерезиса при $B||C_3$ – узкая с коэрцитивной силой $\approx 15 \text{ мТл}$, а намагниченность насыщения соответствует $3.8 \mu_B$ на один ион Cr. Эти данные свидетельствуют о наличии ферромагнетизма в образцах с хромом и согласуются с температурными зависимостями магнитной восприимчивости, подчиняющимися закону Кюри–Вейса с положительной парамагнитной температурой Кюри. При измерении намагниченности вдоль оси $B||C_2$ ширина петли гистерезиса увеличивается до 70 мТл , но поля $B = 2.5 \text{ Тл}$ оказывается недостаточно, чтобы получить насыщение намагниченности. Подобные результаты получаются и для образца с содержанием Cr $0.23 \text{ ат.}\%$.

5. Эффект Шубникова – де Гааза изучался при $T = 4.2 \text{ К}$ в магнитном поле, параллельном оси C_3 . При такой ориентации сечения всех 6 эллипсоидов верхней валентной зоны легких дырок совпадают и наблюдается одна частота осцилляции (рис.4). В ле-

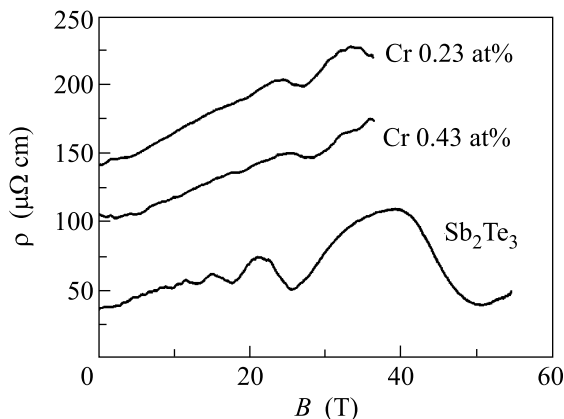


Рис.4. Осцилляции Шубникова – де Гааза при $B||C_3$ и температуре $T = 4.2 \text{ К}$ в $\text{Sb}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Te}_3$ и Sb_2Te_3

гированных образцах амплитуда осцилляций заметно уменьшается. Частоты осцилляций приведены в таблице. По этим частотам можно рассчитать концентрацию легких дырок, приведенную в таблице. Методика расчета приведена в работах [13,14]. Концентрация легких дырок меньше, чем общая концентрация дырок в образце, но ее изменение отражает изменение общей концентрации дырок. Из приведенных данных следует, что легирование хромом уменьшает концентрацию дырок, хотя это влияние не монотонное: в образце с большим содержанием Cr ($0.43 \text{ ат.}\%$)

концентрация дырок несколько больше, чем в образце с 0.23 ат.% Cr. Как уже отмечалось, это может быть связано с разной дефектностью образцов.

Донорное действие Cr связано с его влиянием на полярность связей. Слабая полярность связей Sb–Te приводит к наличию большого количества антиструктурных дефектов в решетке (атомы Sb замещают атомы Te). Легирование Cr изменяет полярность связей, что приводит к изменению концентрации заряженных точечных дефектов и, следовательно, к изменению концентрации дырок.

Атомы Cr в основном замещают атомы Sb в решетке, содержание Te остается на уровне 60%, таким образом формируется твердый раствор $Sb_{2-x}Cr_xTe_3$. Это предположение подтверждается уменьшением объема элементарной ячейки, так как ковалентный радиус Cr $r_{Cr} = 0.127$ нм несколько меньше, чем у сурьмы: $r_{Sb} = 0.138$ нм [15]. Согласно рентгенографическим измерениям, параметры решетки у Sb_2Te_3 равны $a = 0.42643(5)$ нм и $c = 3.0427(4)$ нм, а для образца с содержанием Cr 0/043 ат.% эти параметры составляют $a = 0.402602(4)$ нм и $c = 3.0431(3)$ нм. Увеличение полярности связи при замещении Sb хромом приводит к уменьшению вероятности образования антиструктурных дефектов. В случае $Sb_{2-x}Cr_xTe_3$ атомы Sb с электроотрицательностью $X_{Sb} = 1.9$ замещаются атомами Cr с электроотрицательностью $X_{Cr} = 1.5$, что и увеличивает полярность связи.

6. В исследованных разбавленных магнитных полупроводниках p - $Sb_{2-x}Cr_xTe_3$ прямое взаимодействие магнитных ионов невозможно из-за их малой концентрации. Поэтому ответственным за ферромагнитный переход может быть длиннорействующее осциллирующее взаимодействие Рудемана–Киттеля–Косуй–Иошиды (РККИ), осуществляемое дырками. Знак РККИ взаимодействия соответствует ферромагнитному взаимодействию, поскольку первый нуль взаимодействия, после которого взаимодействие изменяет знак и становится антиферромагнитным, будет на расстояниях, существенно больших (из-за небольшой концентрации дырок), чем длина, на которой взаимодействие обрезается. При этом понятно, почему при n -типе проводимости не будет ферромагнетизма: у электронов малые эффективные массы и небольшой обменный интеграл, что делает трудным осуществление ферромагнитного взаимодействия. В [16, 17] развита теория для гомогенных систем со случайным распределением локализованных спинов. Согласно этой теории, температура Кюри T_c может быть определена по формуле

$$k_B T_c = \frac{cS(S+1)}{3} \frac{J_{pd}^2}{(g\mu_B)^2} \chi_f(p, T). \quad (2)$$

Здесь c – концентрация магнитной примеси, S – спин иона Cr, определяемый из измерений по намагниченности, J_{pd} – константа обменного взаимодействия локализованных магнитных моментов и спинов носителей тока, g – фактор Ланде, μ_B – магнетон Бора, χ – магнитная восприимчивость, зависящая от концентрации дырок p и температуры T . Пренебрегая корреляционными эффектами, возьмем для оценки выражение Паули для восприимчивости: $\chi = (g\mu_B)^2 p / E_F$ или $\chi = (g\mu_B)^2 m^* \cdot k_F / h^2$. В [17] предположен дополнительный вклад от обменного взаимодействия $\chi = (g\mu_B)^2 e^2 (m^*)^2 / \varepsilon h^4$ (ε – диэлектрическая проницаемость, h – постоянная планка, m^* – эффективная масса носителей тока). При высокой концентрации дырок, как в Sb_2Te_3 , этот вклад доминирует. Оценки показывают, что обменная константа равна 0.2–0.3 эВ/нм³ при $g = 2$ и полученных экспериментально значений $S = 3/2$ для Cr, и $T_c = 5.8$ К. Эта величина на порядок больше рассчитанной для (Mn)GaAs, но в (Mn)GaAs при столь низких концентрациях магнитной примеси нет ферромагнетизма. Поскольку масса тяжелых дырок существенно превышает массу электронов, а она входит в формулу в квадрате, проведенная оценка есть оценка сверху.

В заключение отметим, что исследован новый разбавленный магнитный полупроводник с p -типом проводимости $Sb_{2-x}Cr_xTe_3$, в котором обнаружен индуцированный дырками ферромагнетизм с температурой Кюри $T_c \approx 5.8$ К. Легкая ось намагниченности параллельна кристаллографической оси C_3 . Магнитные измерения показывают, что хром находится в состоянии Cr^{3+} . Наиболее вероятным механизмом обменного взаимодействия, ответственным за ферромагнетизм, является РККИ взаимодействие в $Sb_{2-x}Cr_xTe_3$. Концентрация дырок уменьшается при легировании хромом в исследованных пределах. Наличие магнитной примеси приводит к отрицательному магнетосопротивлению и аномальному эффекту Холла.

В заключение авторы благодарят Ton Gortemulder за выполненный анализ содержания хрома в образцах.

1. V. A. Kulbachinskii, Z. M. Dashevskii, M. Inoue et al., Phys. Rev. **B52**, 10915 (1995).
2. N. B. Brandt and V. A. Kulbachinskii, Semicond. Sci. Technol. **7**, 907 (1992).
3. В. А. Кульбачинский, Х. Озаки, Й. Миэхара, К. Фунагай, ЖЭТФ **124**, 1358 (2003) (JETP **97**, 1212 (2003)).
4. В. А. Кульбачинский, А. Ю. Каминский, К. Киндо и др., Письма в ЖЭТФ **73**, 396 (2001).

5. V. A. Kulbachinskii, A. Yu. Kaminsky, V. G. Kytin, and A. de Visser, *JMMM* **272–276**, 1991 (2004).
6. V. A. Kulbachinskii, A. Yu. Kaminsky, K. Kindo et al., *Phys. Lett.* **A285**, 173 (2001).
7. V. A. Kulbachinskii, A. Yu. Kaminsky, K. Kindo et al., *Physica B* **311**, 292 (2002).
8. J. S. Dyck, Wei Chen, P. Hajek et al., *Physica B* **312–313**, 820 (2002).
9. J. Choi, S. Choi, Jiyoun Choi et al., *Phys. Stat. Sol. (b)* **241**, 1541 (2004).
10. H. Ohno, *J. Magn. Magn. Mater.* **200**, 110 (1999).
11. V. A. Kulbachinskii, A. Yu. Kaminsky, K. Kindo et al., *Phys. Stat. Sol. (b)* **229**, 1467 (2002).
12. *The Hall Effect and Its Applications*, Eds. C. L. Chien and C. R. Westgate, Plenum, N.Y., 1980.
13. V. A. Kulbachinskii, A. Yu. Kaminsky, R. A. Lunin et al., *Semicond. Sci. Technol.* **17**, 1133 (2002).
14. V. A. Kulbachinskii, G. V. Zemitan, C. Drasar, and P. Lostak, *Fizika Tverdogo Tela* **40**, 441 (1998) [*Phys. Solid State* **40**, 404 (1998)].
15. P. Lostak, C. Drasar, J. Navratil, and L. Benes, *Cryst. Res. Technol.* **31**, 403 (1996).
16. T. Jungwirth, J. Masék, Jairo Sinova, and A.H. MacDonald, *Phys. Rev.* **B68**, 161202(R) (2003).
17. T. Jungwirth, J. König, J. Sinova et al., *Phys. Rev.* **B66**, 012402 (2002).