

05,11

Магнитные свойства топологического изолятора Bi_2Se_3 , легированного железом

© Е.В. Шевченко¹, А.Ш. Хачатрян¹, А.О. Антоненко¹, Е.В. Чарная^{1,¶}, С.В. Наумов², В.В. Марченков^{2,3}, В.В. Чистяков², М.К. Lee⁴, L.-J. Chang⁴

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

² Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия

³ Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

⁴ National Cheng Kung University, Tainan, Taiwan

¶ E-mail: charnaya@mail.ru

Поступила в Редакцию 20 декабря 2018 г.

В окончательной редакции 20 декабря 2018 г.

Принята к публикации 27 декабря 2018 г.

Представлены результаты исследования dc намагниченности монокристалла $\text{Bi}_{1.94}\text{Fe}_{0.06}\text{Se}_3$ в диапазоне температур от 1.9 до 400 К при приложении магнитных полей до 70 кОе для двух ориентаций образца в поле. Выявлено существование трех магнитных фазовых переходов. Наблюдалась значительная анизотропия магнитных свойств. Показан немонотонный характер зависимости коэрцитивной силы от температуры. Для образца в парамагнитном состоянии рассчитан магнитный момент, приходящийся на один атом железа, и отрицательная температура Кюри–Вейса. Построены диаграммы Аррота–Белова.

Работа была поддержана РФФИ (гранты 19-57-52001 и 16-57-52009), МИНОБРНАУКИ РФ (тема „Спин“, № АААА-А18-118020290104-2) и Правительством РФ (постановление № 211, контракт № 02.А03.21.0006).

DOI: 10.21883/FTT.2019.06.47687.344

1. Введение

После экспериментального обнаружения топологических изоляторов (ТИ) было предложено использовать особые свойства их поверхностных состояний в спинтронных устройствах и в квантовых компьютерах [1,2]. Трехмерные ТИ, такие как $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 и др., чьи топологические особенности обусловлены сильной спин-орбитальной связью и инверсией зон, характеризуются конечной энергетической щелью в объеме и нулевым её значением на поверхности. Нетривиальная топология зон обеспечивается симметрией относительно обращения времени. Спин электронов на поверхности жестко связан с их моментом, что обеспечивает поляризацию поверхностных состояний при переносе заряда [3]. Нарушение симметрии относительно обращения времени за счет приложения магнитного поля или легирования парамагнитными примесями открывает возможность контролировать транспортную спиновую поляризацию, а также наблюдать новые явления, такие как, например, топологический квантовый фазовый переход [4,5]. В связи с этим в последнее время активно исследуются ТИ, содержащие различные парамагнитные ионы, преимущественно ионы марганца, хрома, кобальта и железа. Во многих легированных кристаллах Bi_2Te_3 и Bi_2Se_3 и ряде родственных им

соединений было обнаружено магнитное упорядочение или фаза спинового стекла [6–14]. Выводы, полученные при исследовании легированных ТИ, существенно различаются. В соединении $\text{Bi}_{1.97}\text{Mn}_{0.03}\text{Se}_3$ в работе [6] был обнаружен переход в состояние спинового стекла при 32 К, тогда как в [7] для ТИ такого же состава получено парамагнитное поведение, а при больших концентрациях марганца выявлено ферромагнитное упорядочение. Зависимый от концентрации ферромагнетизм был также обнаружен в легированных марганца соединениях Bi_2Te_3 [8]. Для легированных кобальтом ТИ Bi_2Se_3 сообщалось о двух последовательных фазовых переходах в состояние спинового стекла и в ферромагнитную фазу [9]. В работах [10,11] исследовались ТИ Bi_2Se_3 , легированные Fe, Cr, Cu. Сообщалось о том, что легирование железом и хромом приводит к ферромагнитному и антиферромагнитному упорядочению соответственно. В работах [12,13] было предположено, что, по крайней мере частично, ферромагнетизм в легированных железом ТИ индуцируется небольшим количеством примесных фаз. Отмечалось наличие многих особенностей на температурных зависимостях намагниченности в легированном железом селениде висмута [13,14]. В [14] показано, что ферромагнитное поведение не связано образованием включений другой фазы.

В настоящей работе представлены результаты исследований магнитных свойств монокристаллического образца $\text{Bi}_{1.94}\text{Fe}_{0.06}\text{Se}_3$.

2. Образцы и эксперимент

Монокристалл состава $\text{Bi}_{1.94}\text{Fe}_{0.06}\text{Se}_3$ выращивался в два этапа. На первом этапе исходные компоненты в виде порошков помещались в кварцевую ампулу. Ампулу нагревали под давлением 10^{-4} atm до $750\text{--}800^\circ\text{C}$ в течение 5 h и выдерживали около 12 h, после чего охлаждали. Затем полученный материал снова измельчался и использовался для выращивания монокристалла методом Бриджмена–Стокбаргера. Кристалл $\text{Bi}_{1.94}\text{Fe}_{0.06}\text{Se}_3$ имеет ромбическую симметрию с пространственной группой $R\bar{3}m$. Симметрия контролировалась методом порошковой дифракции рентгеновских лучей. Образец для исследования выкалывался перпендикулярно оси $[001]$ из выращенной були и имел вид пластины толщиной около 0.1 mm и массой $m = 5.67$ mg.

Измерения температурных и полевых зависимостей статической намагниченности проводились с помощью вибрационного магнетометра MPMS (SQUID-VSM) производства Quantum Design в температурном диапазоне от 1.9 до 400 K и в магнитных полях до 70 kOe. Температурные зависимости намагниченности измерялись в режиме нагрева в различных полях после охлаждения в нулевом приложенном магнитном поле (ZFC) и в режиме охлаждения в поле (FC). Образец ориентировался в магнитном поле таким образом, что кристаллографическая ось c была параллельна или перпендикулярна полю. Удельная магнитная восприимчивость χ рассчитывалась как $\chi = M/H$, где M — удельная намагниченность образца, H — напряженность магнитного поля.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены температурные зависимости dc магнитной восприимчивости χ , полученные в режимах ZFC и FC при приложении магнитных полей с напряженностью 1, 5, 10 и 50 kOe и при ориентации кристаллографической оси $c \parallel \mathbf{H}$. На рис. 2 показаны результаты аналогичных измерений при приложении магнитных полей 1, 10 и 50 kOe перпендикулярно оси c ($c \perp \mathbf{H}$). Кривые восприимчивости, полученные в поле 1 kOe в условиях ZFC и FC, не совпадают во всей исследованной области температур. Изгибы на кривых указывают на существование трех магнитных фазовых переходов. Первый (высокотемпературный) переход лежит выше 400 K. Ему соответствует небольшое расхождение ZFC и FC кривых в диапазоне 135–400 K. Этот переход не виден в поле 50 kOe, по крайней мере, вплоть до 50 K. Второй переход наблюдается в поле 1 kOe около 135 K. В области перехода сильно изменяется ход кривых при обеих ориентациях образца

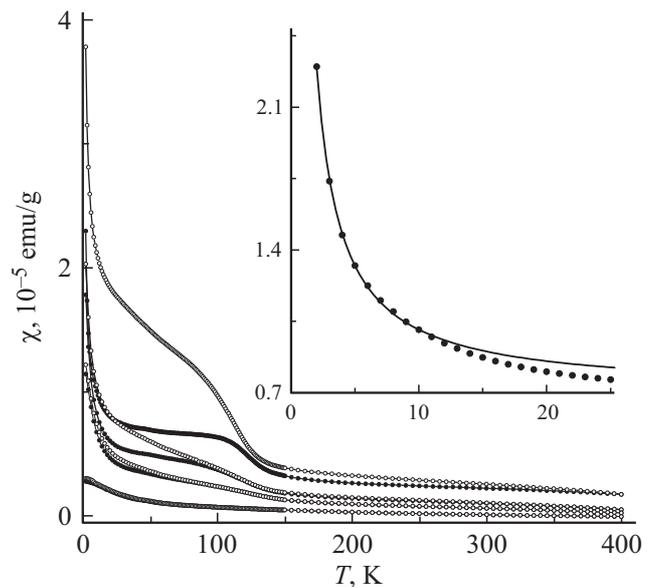


Рис. 1. Температурные зависимости dc восприимчивости $\chi(T)$, полученные в полях (сверху вниз) 1, 5, 10 и 50 kOe при ориентации образца $c \parallel \mathbf{H}$. Темные символы — ZFC. Светлые символы — FC. На вставке показана восприимчивость $\chi(T)$, полученная в режиме ZFC в поле 1 kOe. Сплошная линия — подгоночной функция, описанная в тексте.

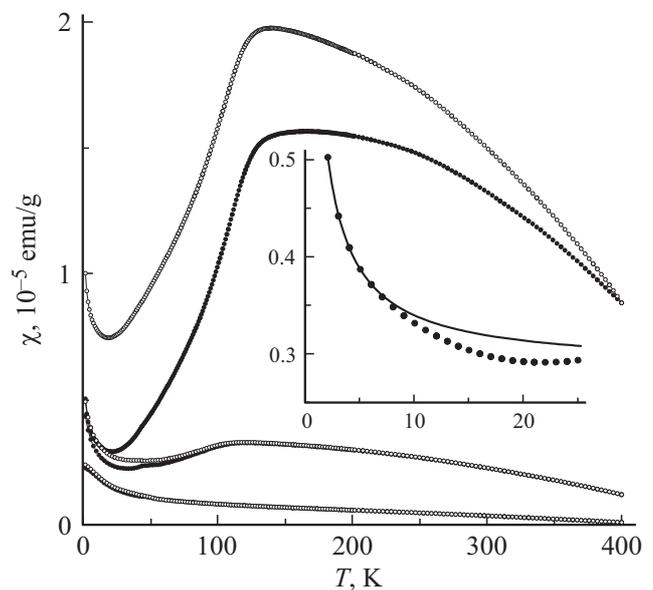


Рис. 2. Температурные зависимости dc восприимчивости $\chi(T)$, полученные в полях (сверху вниз) 1, 10 и 50 kOe при ориентации образца $c \perp \mathbf{H}$. Темные символы — ZFC. Светлые символы — FC. На вставке показана восприимчивость $\chi(T)$, полученная в режиме ZFC в поле 1 kOe. Сплошная линия — подгоночной функция, описанная в тексте.

в магнитном поле. Для случая $c \parallel \mathbf{H}$ при температурах ниже второго перехода значительно возрастает различие между кривыми, полученными в условиях ZFC и FC.

При этом FC восприимчивость растет с понижением температуры (рис. 1). В то же время при ориентации $\mathbf{c} \perp \mathbf{H}$ в области фазового перехода имеется максимум обеих зависимостей (ZFC и FC), ниже которого восприимчивости уменьшаются с понижением температуры (рис. 2). Ниже примерно 22 К температурные зависимости восприимчивости снова резко изменяются, что свидетельствует о существовании третьего (низкотемпературного) перехода. Это особенно заметно для ориентации $\mathbf{c} \perp \mathbf{H}$. Все три магнитных перехода хорошо видны также на температурных зависимостях разницы $\Delta\chi \equiv \chi(\text{FC}) - \chi(\text{ZFC})$ между ZFC и FC кривыми для двух положений образца в магнитном поле, показанных на рис. 3. Отметим, что в поле 1 кОе сильный рост восприимчивости в низкотемпературной области хорошо описывается обратной температурной зависимостью $\chi(T) = \alpha T^{-1} - \chi_0$, как видно из вставок к рис. 1, 2. Здесь α — нормировочная константа, χ_0 — температурно-независимый вклад. Такое поведение может быть следствием существования еще одного магнитного перехода ниже температуры 1.9 К или частичного разрушения магнитного порядка и появления парамагнитной компоненты в результате фазового перехода около 22 К. Результаты исследования температурной зависимости коэрцитивной силы (см. ниже) коррелируют с последним предположением.

Из рис. 1–3 видно, что магнитные переходы смещаются к низким температурам при повышении напряженности приложенных полей. Слабая бифуркация кривых ZFC и FC, соответствующая высокотемпературному фазовому переходу становится заметной ниже 150 и 60 К в полях 10 и 50 кОе соответственно (рис. 3). Второй магнитный переход, которому отвечает существенное возрастание $\Delta\chi$, понижается в этих полях до примерно 50 и 20 К соответственно. Рост восприимчивости, связанный с низкотемпературным переходом, в поле 50 кОе смещается ниже температуры 1.9 К.

В области температур 65–400 К, соответствующей парамагнитному состоянию исследуемого кристалла в поле 50 кОе, зависимость χ от температуры для ориентации $\mathbf{c} \parallel \mathbf{H}$ описывается законом Кюри–Вейса $\chi - \chi_0 = C/(T - \theta)$ с отрицательной температурой $\theta = -132$ К, постоянной Кюри–Вейса $C = 3.06 \cdot 10^{-4}$ emu · K/g и слабым диамагнитным вкладом $\chi_0 = -6 \cdot 10^{-7}$ emu/g (рис. 4). Из константы Кюри–Вейса можно найти эффективный магнитный момент ионов Fe по формуле $\mu_{\text{eff}} = \sqrt{3k_B C / N\mu_B^2}$, где k_B — постоянная Больцмана, N — число ионов Fe в одном грамме образца, μ_B — магнетон Бора. Рассчитанная величина μ_{eff} , равная $5.14\mu_B$, несколько меньше значения магнитного момента ионов Fe^{3+} . В ТИ Bi_2Se_3 ионы железа замещают трехвалентные ионы висмута. Однако полученное значение магнитного момента ионов железа, возможно, означает присутствие в решетке не только трехвалентных ионов железа, но и Fe^{2+} .

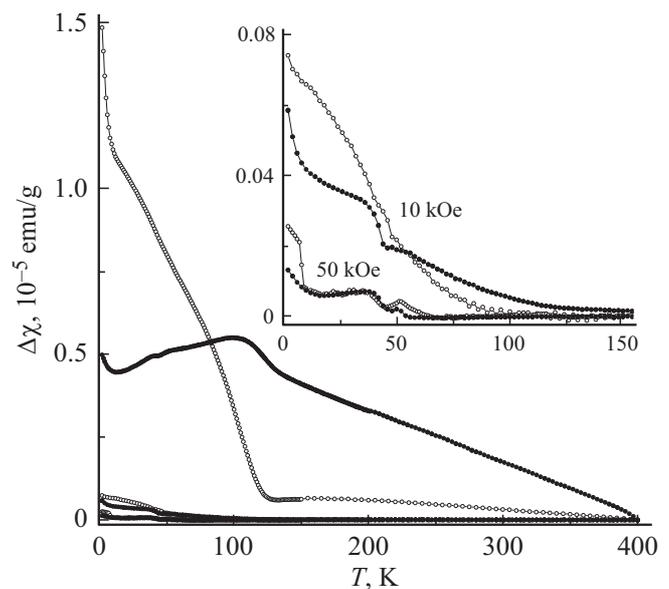


Рис. 3. Температурные зависимости разности восприимчивостей $\Delta\chi$ в полях (сверху вниз) 1, 10 и 50 кОе. Светлые символы — $\mathbf{c} \parallel \mathbf{H}$, темные символы — $\mathbf{c} \perp \mathbf{H}$. На вставке показана $\Delta\chi$ в увеличенном масштабе в полях 10 и 50 кОе.

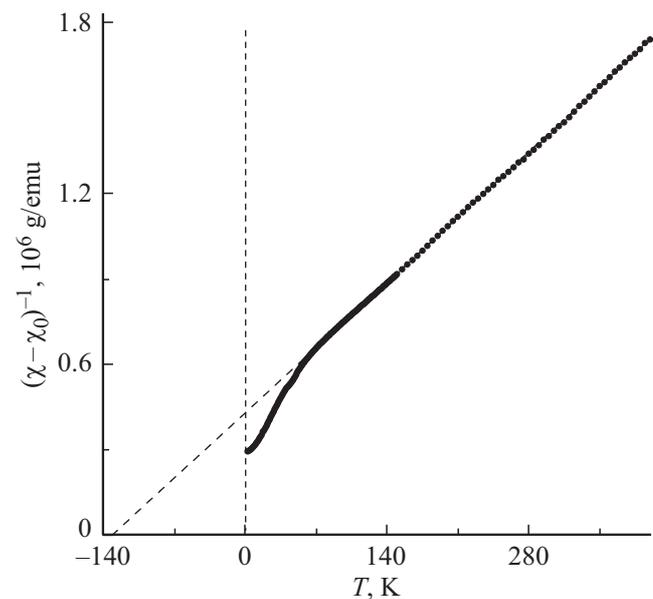


Рис. 4. Температурная зависимость обратной dc восприимчивости $(\chi - \chi_0)^{-1}$, рассчитанная по данным ZFC в поле 50 кОе при ориентации образца $\mathbf{c} \parallel \mathbf{H}$.

Изотермы намагниченности $M(H)$, измеренные при обеих ориентациях образца в магнитном поле, показаны на рис. 5. Петли гистерезиса видны во всем диапазоне температур от 1.9 до 400 К. Кривые намагниченности $M(H)$ для обеих ориентаций образца в магнитном поле не достигают технического насыщения, соответствующего линейной зависимости намагниченности от напряженности поля, при низких температурах (рис. 6).

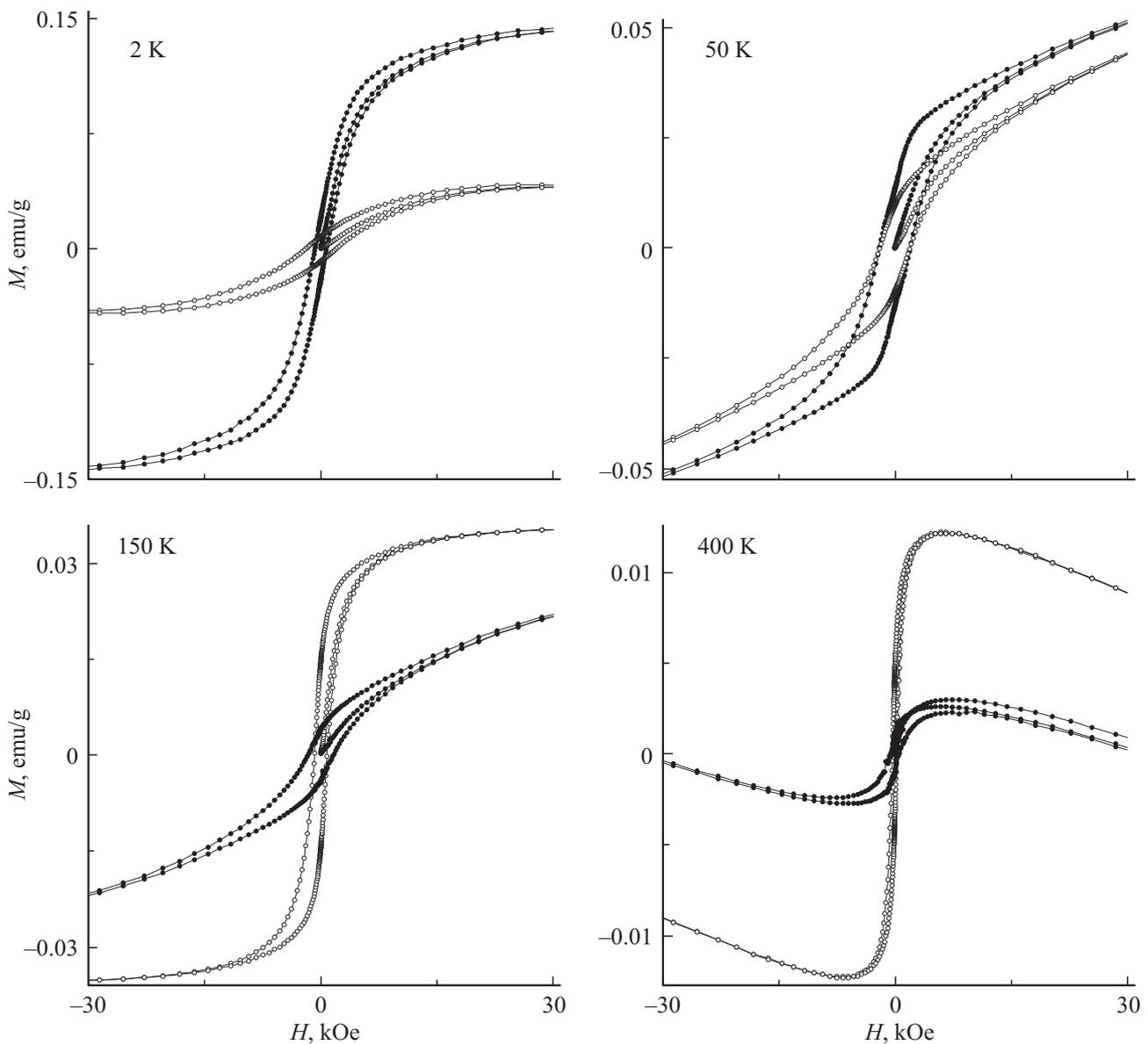


Рис. 5. Центральные области изотерм намагниченности $M(H)$. Температуры указаны на графиках. Светлые символы — $c \perp H$, темные символы — $c \parallel H$.

Из петель гистерезиса были найдены температурные зависимости коэрцитивной силы H_c , показанные на рис. 7. Коэрцитивная сила рассчитывалась с учетом вычета температурно-независимой диамагнитной составляющей, найденной при аппроксимации восприимчивости в поле 50 кОе законом Кюри–Вейса (рис. 4). Из рис. 7 видно, что при обеих ориентациях образца в магнитном поле коэрцитивная сила аномально уменьшается при низких температурах.

Бифуркация кривых ZFC и FC температурных зависимостей восприимчивости (рис. 1, 2) и гистерезисы на зависимостях $M(H)$ (рис. 5) однозначно указывают на ферромагнитную природу фазовых переходов. В слоистых халькогенидных магнитных полупроводниках ферромагнитное упорядочение возникает

за счет косвенного обменного взаимодействия РККИ между ионами железа с участием свободных носителей заряда [15]. В теоретических работах [16,17] предсказывается также возможность антиферромагнетизма в легированных железом кристаллах Bi_2Se_3 , вызванного суперобменным взаимодействием. Отрицательная парамагнитная температура θ , полученная из зависимости Кюри–Вейса для восприимчивости в парамагнитном состоянии в поле 50 кОе, указывает на тенденцию к антиферромагнитному расположению магнитных моментов железа и на возможную антиферромагнитную компоненту упорядочения ниже второго фазового перехода. Значительное уменьшение намагниченности, измеренной в режимах FC и ZFC, ниже 135 К для ориентации образца $c \perp H$ при уменьшении

температуры характерно как для антиферромагнетиков при приложении магнитного поля вдоль легкой оси намагничивания, так и для спиновых стекол. Таким образом, можно предположить сосуществование ферромагнитной фазы и антиферромагнетизма или состояния спинового стекла в этой температурной области. Отметим, что первый, высокотемпературный, фазовый переход при $T > 400$ К в поле 1 кОе, возможно, образуется за счет вклада магнитоупорядоченных включений соединений железа с селеном или других наночастиц [18].

Для ориентации $c \parallel H$ нами были построены диаграммы Аррота–Белова (рис. 8). Они демонстрируют наличие фазового перехода с температурой, лежащей в интервале между 10 и 30 К.

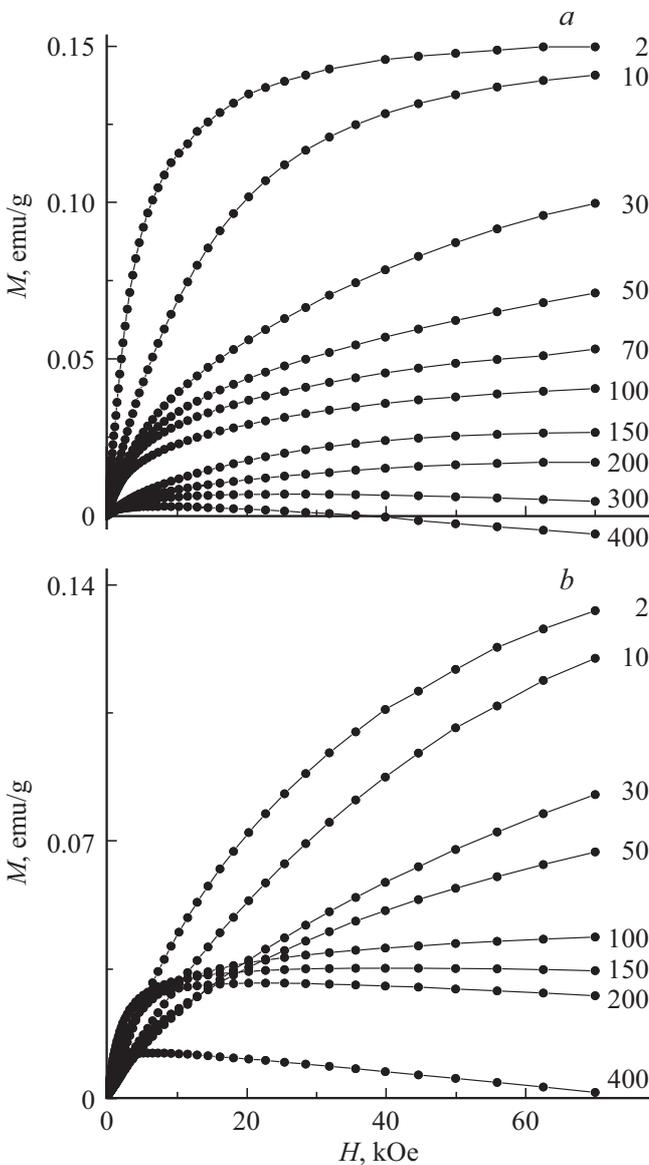


Рис. 6. Первичные изотермы намагниченности для ориентаций $c \parallel H$ (a) и $c \perp H$ (b). Температуры в К указаны на графиках.

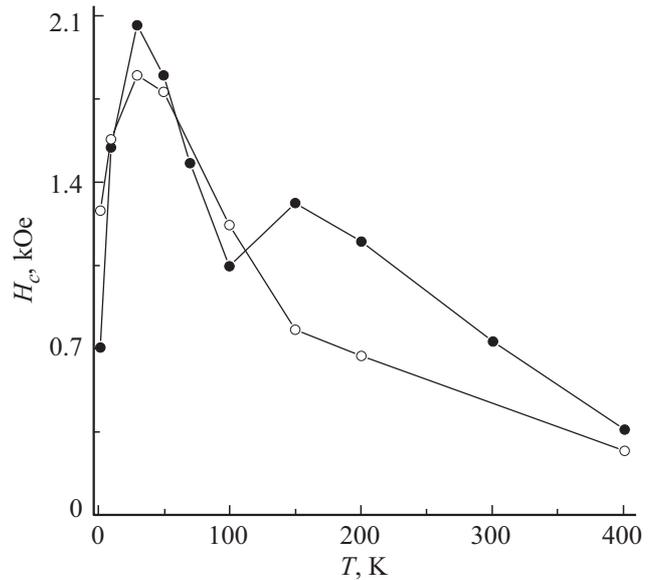


Рис. 7. Температурные зависимости коэрцитивной силы для ориентаций $c \parallel H$ (темные символы) и $c \perp H$ (светлые символы).

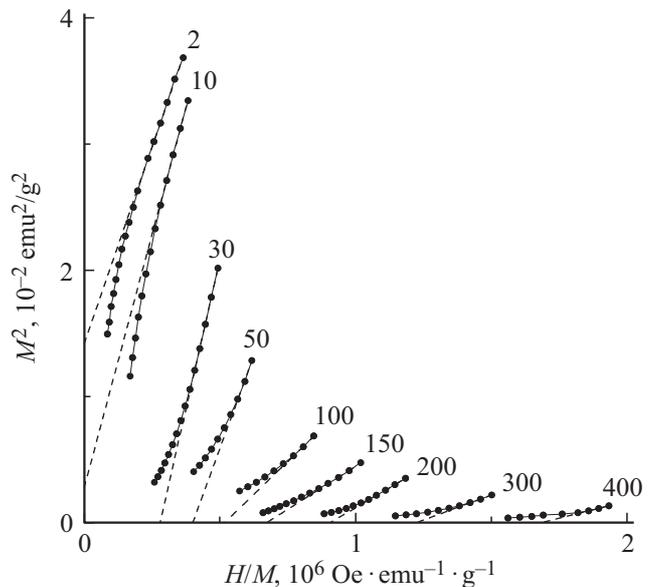


Рис. 8. Диаграммы Аррота–Белова построенные для ориентации образца $c \parallel H$.

4. Заключение

Проведенные исследования выявили три последовательных магнитных перехода в монокристалле топологического изолятора Bi_2Se_3 , легированного железом с концентрацией 3%. Петли гистерезиса на кривых $M(H)$, полученные во всем исследованном температурном диапазоне от 1.9 до 400 К, продемонстрировали ферромагнитный характер магнитного упорядочения. Высокотемпературный переход выше 400 К, возможно, вызван

включениями примесной фазы. Упорядочение, возникающее в результате перехода около 135 К, имеет антиферромагнитную компоненту. Кроме того, ниже 135 К магнитное упорядочение может сосуществовать со спиновым стеклом. Диаграммы Аррота–Белова продемонстрировали наличие низкотемпературного перехода около 22 К. Показано, что коэрцитивная сила уменьшается ниже этого перехода.

Список литературы

- [1] D. Pesin, A.H. MacDonald. *Nature Mater.* **11**, 3305 (2012).
- [2] X.-L. Qi, T.L. Hughes, S.-C. Zhang. *Phys. Rev. B* **78**, 195424 (2008).
- [3] M.Z. Hasan, C.L. Kane. *Rev. Mod. Phys.* **82**, 3045 (2010).
- [4] M. Kawamura, M. Mogi, R. Yoshimi, A. Tsukazaki, Y. Kozuka, K.S. Takahashi, M. Kawasaki, Y. Tokura. *Phys. Rev. B* **98**, 140404(R) (2018).
- [5] R. Yu, W. Zhang, H.-J. Zhang, S.-C. Zhang, X. Dai, Z. Fang. *Science* **329**, 61 (2010).
- [6] J. Choi, H.-W. Lee, B.-S. Kim, H. Park, S. Choi, S.C. Hong, S. Cho. *J. Magn. Magn. Mater.* **304**, e164 (2006).
- [7] V.K. Maurya, C.L. Dong, C.L. Chen, K. Asokan, S. Patnaik. *J. Magn. Magn. Mater.* **456**, 1, (2018).
- [8] Y.S. Hor, P. Roushan, H. Beidenkopf, J. Seo, D. Qu, J.G. Checkelsky, L.A. Wray, D. Hsieh, Y. Xia, S.-Y. Xu, D. Qian, M.Z. Hasan, N.P. Ong, A. Yazdani, R.J. Cava. *Phys. Rev. B* **81**, 195203 (2010).
- [9] M. Zhang, L. Liu, H. Yang. *J. Alloys Compd.* **678**, 463 (2016).
- [10] Y.H. Choi, N.H. Jo, K.J. Lee, J.B. Yoon, C.Y. You, M.H. Jung. *J. Appl. Phys.* **109**, 07E312 (2011).
- [11] P. Cermak, P. Ruleova, V. Holy, J. Prokleska, V. Kucek, K. Palka, L. Benes, C. Drasar. *J. Solid State Chem.* **258**, 768 (2018).
- [12] Y.L. Chen, J.H. Chu, J.G. Analytis, Z.K. Liu, K. Igarashi, H.H. Kuo, X.L. Qi, S.K. Mo, R.G. Moore, D.H. Lu, M. Hashimoto, T. Sasagawa, S.C. Zhang, I.R. Fisher, Z. Hussain, Z.X. Shen. *Science* **329**, 659 (2010).
- [13] H. Li, Y.R. Song, M.-Y. Yao, F. Zhu, C. Liu, C.L. Gao, J.-F. Jia, D. Qian, X. Yao, Y.J. Shi, D. Wu. *J. Appl. Phys.* **113**, 043926 (2013).
- [14] arXiv preprint arXiv:1203.4850 (2012).
- [15] T. Story, R.R. Galazka, R.B. Frankel, P.A. Wolff. *Phys. Rev. Lett.* **56**, 777 (1986).
- [16] J. Kim, S.-H. Jhi. *Phys. Rev. B* **92**, 104405 (2015).
- [17] J.-M. Zhang, W. Zhu, Y. Zhang, D. Xiao, Y. Yao. *Phys. Rev. Lett.* **109**, 266405 (2012).
- [18] L. Ly, D. Zhou, M. Zhang, L. Yang, X. Yang, Y. Zhao. *Mater. Lett.* **99**, 118 (2013).

Редактор К.В. Емцев